



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AMANDA CARMELO DA ROCHA

**USO DO BASALTO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO
NATURAL NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA POR FOTO-FENTON**

UBERLÂNDIA/MG

2023

AMANDA CARMELO DA ROCHA

**USO DO BASALTO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO
NATURAL NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA POR FOTO-FENTON**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vicelma Luiz Cardoso.

UBERLÂNDIA/MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R672 Rocha, Amanda Carmelo da, 1994-
2023 Uso do basalto como catalisador heterogêneo natural na
degradação da atrazina por foto-Fenton [recurso
eletrônico] / Amanda Carmelo da Rocha. - 2023.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.290>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz ,1960-
, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secpgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 05/2023, PPGEQ				
Data:	6 de julho de 2023	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	17:25
Matrícula da Discente:	11923EQU001				
Nome da Discente:	Amanda Carmelo da Rocha				
Título do Trabalho:	Uso do Basalto como Catalisador Heterogêneo Natural na Degradação da Atrazina por Foto-Fenton				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos				
ODS-ONU:	ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Daniella Carla Napoleão - DEQ/UFPE, José Roberto Delalibera Finzer - PPGEQ/UNIUBE, Eduardo Oliveira Marson - IQ/UFU, Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/07/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/07/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniella Carla Napoleão, Usuário Externo**, em 06/07/2023, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 06/07/2023, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Oliveira Marson, Usuário Externo**, em 06/07/2023, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4579195** e o código CRC **BB865914**.

Dedico este trabalho aos meus pais:

REIS E ELIANA, que com simplicidade e amor sempre me deram suporte em todos os momentos da minha vida.

Muito Obrigada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as conquistas obtidas até o momento, por colocar pessoas tão maravilhosas no meu caminho. Aos meus pais Eliana e Reis, e minha irmã Bia, que mesmo com a distância física se fizeram presentes em todos esses anos de estudos. Meus agradecimentos a vocês e a tudo o que me proporcionam jamais caberiam aqui. Ao Bruno, pelo amor, incentivo e convivência, sem você ao meu lado eu não teria conseguido.

À toda família: meus avós, tios, primos, sogros e cunhados, é impossível citar um por um, mas fica aqui meu agradecimento por serem tão compreensivos e carinhosos.

À minha orientadora Prof.^a Vicelma Luiz Cardoso e à colaboração da Prof.^a Patrícia Angélica Vieira, sou eternamente grata por sempre me incentivarem, por todas as oportunidades de aprendizado, pela confiança, ensinamentos, dedicação e paciência. À futura doutora Ádila e às alunas de iniciação científica, Amanda e Nicole, pelo auxílio em realizar os experimentos e parceria em trabalhos.

Aos ex e atuais integrantes do NUCBIO que desde o mestrado fazem a pesquisa ser mais leve e proveitosa, em especial a Bruna, Carla, Higor, Jéssica, Kristopher, Larissa, Layse e Mayara. Obrigada pela amizade, ajuda, compreensão, experiências e ideias compartilhadas.

À todos os amigos que estiveram comigo nessa jornada, em especial Felipe, Tamires, André, Mariana Andreto, Mariana e Paloma Francischini, Breno, Cássio, Fábio, Ana Paula, Ghabrielle, Paulo e Suellen por todos os momentos de alegria e apoio, nos momentos bons e ruins, me incentivando e mostrando que sou mais capaz do que posso pensar.

Aos membros da banca examinadora de defesa de título por prontamente aceitarem contribuir com o presente trabalho.

Aos docentes do Faculdade de Engenharia Química, em especial, em especial Prof.^a Miriam Maria Resende, e aos funcionários, em especial, Édio, Ulysses, Sebastião e Rafael.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química e da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer acesso e uso aos equipamentos.

À CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.” (Paulo Freire)

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 processo foto-Fenton sob diferentes fontes de irradiação (UV-C e visível) para degradação do herbicida atrazina (ATZ) em matriz aquosa. A caracterização do basalto foi realizada pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR). As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e a área superficial específica foram determinadas a partir da forma linear da equação de Brunauer–Emmett–Teller (BET), e o volume total e o tamanho médio dos poros pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), além do potencial zeta. As amostras de basalto apresentaram uma estrutura disforme e pouco porosa com teor de 13,5% (m/m) de Fe_2O_3 altamente disperso na superfície das partículas de carga superficial negativa. 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 efeitos dos parâmetros operacionais, como pH (2–7), dosagem de catalisador ($0,25\text{--}1,00\text{ g L}^{-1}$) e concentração de H_2O_2 ($0,8\text{--}6,4\text{ mM}$) foram otimizados. Técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e varredura espectral em espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-vis) foram usadas para identificar a ATZ e seus metabólitos deetilatrizona (DEA), deisopropilatrizona (DIA) e hidroxiatrizona (HA). O material após tratamento térmico à temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou eficiência catalítica, atingindo 96% e 56% de remoção de atrazina em 180 min nos processos foto-Fenton heterogêneos sob irradiação de luz UV-C e visível, respectivamente, nas seguintes condições operacionais: dosagem de catalisador de $0,50\text{ g L}^{-1}$ (UV-C) e $0,75\text{ g L}^{-1}$ (vis), concentração inicial de H_2O_2 de $1,6\text{ mM}$ e pH em 6. Foi proposto que o mecanismo de adsorção do pesticida na superfície do catalisador desencadeou ação do basalto como catalisador foto-Fenton e que desalquilação foi a principal via de degradação da atrazina. Após os tratamentos os efluentes apresentaram menor toxicidade aguda (fitotoxicidade e atividade antibacteriana) do que a solução de atrazina inicial de 5 mg L^{-1} . Em condições ótimas, a inibição da eficiência de remoção de ATZ foi avaliada diante da adição de isopropanol e clorofórmio como capturadores de radicais, enfatizando o papel significativo dos radicais hidroxila sobre o superóxido na oxidação de ATZ por processo do tipo foto-Fenton. O catalisador sinterizado apresentou alta estabilidade e eficácia no processo foto-Fenton sob UV-C após três ciclos sucessivos de reutilização, com remoção maior que 91%, sendo possível ajustar sua cinética de remoção ao modelo de primeira ordem, com k igual a $0,0169\text{ min}^{-1}$. A remoção de atrazina por foto-Fenton sob irradiação solar também foi avaliada, como alternativa as fontes artificiais, atingindo 31,4% de remoção em aproximadamente 60 min. O comportamento cinético foi semelhante ao processo sob irradiação de luz visível. Além disso, o potencial do oxidante persulfato também foi avaliado, promovendo as remoções de 91%, 62% e 76% de ATZ após 180 min, nos processos do tipo foto-Fenton sob UV-C, vis e solar, respectivamente. 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.

Palavras-chave: Herbicida. Processo Oxidativo Avançado. Toxicidade. Via de degradação.

ABSTRACT

The use of heterogeneous catalysts from natural sources has recently been approached as an alternative to traditional Fenton and photo-Fenton processes, due to the potential for reuse, low cost and sustainability. In view of Brazil is a country with high geological potential, which it has a diversified wealth in rocks rich in minerals such as basalt, in this present study, for the first time, the applicability of basalt powder as a new natural catalyst was evaluated in the photo-Fenton process under different sources of irradiation (UV-C and visible) to remove the herbicide atrazine (ATZ) in aqueous matrix. Basalt was characterized by X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy by Fourier transform with attenuated total reflection (IR/FR-ATR). Adsorption-desorption isotherms and specific surface area were determined from the linear Brunauer–Emmett–Teller (BET) release form, and the total volume and average pore size by the Barrett-Joyner-Halenda method. (BJH), beyond the zeta potential. The basalt samples showed a heterogeneous structure and low porosity with a content of 13.5% (m/m) of Fe_2O_3 highly dispersed on the surface of the particles. A photo-oxidation study was carried out, applying the processes of photolysis, photocatalysis, photo-peroxidation, and photo-Fenton under UV-C and visible light. It was possible to evaluate the mechanisms and reactions that contribute to the photo-Fenton heterogeneous process with basalt as the catalyst. The effects of operating parameters such as pH (2–7), catalyst dosage ($0.25\text{--}1.00\text{ g L}^{-1}$), and H_2O_2 concentration ($0.8\text{--}6.4\text{ mM}$) were optimized. High performance liquid chromatography (HPLC) and UV-vis spectral scanning techniques were used to identify ATZ and its metabolites of desethylatrazine (DEA), deisopropylatrazine (DIA) and hydroxyatrazine (HA). The material after thermal treatment at $600\text{ }^\circ\text{C}$ showed excellent catalytic efficiency, removing 96.0% and 56% of atrazine in 180 min in heterogeneous photo-Fenton processes under UV-C and visible irradiation, respectively, following operating conditions: catalyst dosage of 0.50 g L^{-1} (UV-C) and 0.75 g L^{-1} (vis), initial concentration of H_2O_2 of 1.6 mM and pH at 6. It was proposed that the adsorption mechanism on the catalyst surface started the action of basalt as a photo-Fenton catalyst and dealkylation was the main pathway of atrazine degradation. After treatments, the effluents showed lower acute toxicity (phytotoxicity and antibacterial activity) than the initial atrazine solution at 5 mg L^{-1} . Under optimal conditions, the inhibition of ATZ removal efficiency was evaluated with the addition of isopropanol and chloroform as radical scavengers, emphasizing the significant role of hydroxyl radicals on superoxide in ATZ oxidation by photo-Fenton type process. The sintered catalyst has high stability and efficiency in the photo-Fenton process under UV-C after three successive cycles of reuse, with removal greater than 91%, and it was possible to adjust its removal kinetics to the first-order model, with k equal to 0.0169 min^{-1} . Atrazine removal by photo-Fenton solar was also evaluated reaching 31.4% of ATZ in approximately 60 min. The kinetic behavior was like the process under visible light irradiation. In addition, the persulfate oxidant potential was also evaluated, promoting removals of 91%, 62% and 76% of ATZ, in photo-Fenton processes under UV-C, vis and solar, respectively. The results showed that basalt powder can be successfully used as a natural catalyst in the heterogeneous photo-Fenton process for the degradation of the herbicide atrazine.

Keywords: Advanced Oxidative Process. Degradation pathway. Pesticide. Toxicity.

Lista de Abreviaturas

ACA	Ácido Acético
ACN	Acetonitrila
ATR	Reflexão Total Atenuada
ATZ	Atrazina
B-B	Basalto Bruto
B-600	Basalto Sinterizado a 600 °C
CDIT	2-cloro-4-isopropilamino-6-acetamido-1,3,5-triazina
CHL	Clorofórmio
CYA	Ácido Cianúrico
DDA	Amelida
DEA	Deetilatrazina
DEIA	Didealquilatrazina
DEHIA	Amelina
DIA	Deisopropilatrazina
DHA	2-cloro-4-hidroxi-6-amino-1,3,5-triazina
DHH	2-cloro-4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa
FRX	Fluorescência de Raios X
FT/IR	Espectroscopia em Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HA	Hidroxiatrazina
HDIT	2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Liquid Performance Chromatography</i>)
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>)

IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
ICSD	Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (do inglês <i>Inorganic Crystal Structures Database</i>)
ISOP	Isopropanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MVM	Multi Vapor Metálico
NF	Nanofiltração
NREL	Laboratório de Energias Renováveis (do inglês <i>National Renewable Energy Laboratory</i>)
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processo Oxidativo Avançado
SGM	Secretaria de Geologia, Mineração
vis	Visível
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
UV	Ultravioleta
WHO	Organização Mundial de Saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)

Lista de Figuras

Figura 1 – Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro, ressaltando a distribuição da Formação Serra Geral com a localização das ocorrências de basaltos. (1) Fazenda Barreiro/Tupaciguara; (2) Pedreira Incopol/Ituiutaba; (3) Tembezinho/Nova Ponte.	5
Figura 2 – Esquema ilustrando a arquitetura de juntas observada no derrame “foto ao lado” (derrame de Búrfell, um basalto de 669 m localizado na Islândia) com colunado superior e inferior, e entablamento na porção central do derrame.	6
Figura 3 – Várias abordagens de processos oxidativos avançados (POAs).	8
Figura 4 – Ilustração esquemática que descreve ação foto-Fenton heterogênea simultânea a ação do semicondutor foto-assistido.	13
Figura 5 – Processo generalizado de pilarização de minerais.	13
Figura 6 – Ação da atrazina (ATZ) como herbicida.	17
Figura 7 – Destino da atrazina no ambiente desde a aplicação até o meio aquático.	21
Figura 8 – Comparação da eficiência de remoção da atrazina (ATZ) por processos de oxidação avançada (POAs) clássicos.	23
Figura 9 – Sistemas e mecanismos de organismos aquáticos afetados pela presença de atrazina (ATZ).	26
Figura 10 – Técnicas de caracterização dos materiais.	30
Figura 11 – Análises químicas das amostras nos ensaios de degradação.	33
Figura 12 – Estágios da semente <i>Lactuca sativa</i> durante o teste de germinação e alongamento.	37
Figura 13 – Etapas propostas para execução dos experimentos de degradação.	38
Figura 14 – 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.	39
Figura 15 – Aparato solar. (1) Fonte de luz solar, (2) termopar, (3) reator, (4) agitação magnética, (5) sensor UV-A, (6) radiômetro e (7) amostrador.	43

Figura 16 – Micrografias (MEV) do (A) basalto bruto, B-B, e do (B) basalto sinterizado a 600 °C, B-600, com aumento de mil vezes (1.000x) e dez mil vezes (10.000x).	46
Figura 17 – Mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersa (EDS) do basalto bruto, B-B. Elementos: (A) silício, Si; (B) oxigênio, O; (C) alumínio, Al; e (D) ferro, Fe.	47
Figura 18 – Drifratogramas de Raios X (DRX) do basalto bruto, B-B, e do basalto sinterizado a 600 °C, B-600.	48
Figura 19 – Espectros (FTIR) do basalto bruto, B-B, e do basalto sinterizado a 600 °C, B-600.	49
Figura 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	50
Figura 21 - Espectro de emissão das fontes de irradiação: Lâmpada de multi vapor metálico (MVM); Lâmpada de mercúrio; e Luz solar (NREL, 2015).	51
Figura 22 - Espectro de absorção das soluções isoladas de atrazina (ATZ), deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA) a 20 mg L ⁻¹ , e do solvente acetonitrila (ACN) 5% (v/v).	53
Figura 23 – (A) Cromatogramas e (B) curva analítica do padrão de atrazina (ATZ).	53
Figura 24 - Separação cromatográfica de atrazina (ATZ), deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA) em diferentes fases móveis de acetonitrila e água (ACN:ÁGUA).	54
Figura 25 – Avaliação da remoção de atrazina (ATZ) sob irradiação de luz (A) UV-C e (B) visível por diferentes tratamentos: (1) Fotólise, (2) fotocatalise, (3) fotoperoxidação, (4) foto-Fenton. Condições experimentais: [ATZ] ^o = 20 mg L ⁻¹ , pH = 3, [basalto] = 1 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ^o = 1,6 mM.	56
Figura 26 – Concentração e varredura espectral UV da atrazina e metabólitos durante foto-Fenton sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. Condições experimentais: [ATZ] ^o = 5 mg L ⁻¹ , pH = 3, [B-B] = 1 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ^o = 1,6 mM.	61
Figura 27 – Via de degradação inicial da atrazina pelo processo de foto-Fenton heterogêneo.	62
Figura 28 - Efeito do pH no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de atrazina (ATZ) após 180 min de reação. Condições experimentais: [ATZ] ^o = 5 mg L ⁻¹ , [B-B] = 1 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ^o = 1,6 mM.	65

Figura 29 - Efeito da quantidade de basalto bruto (B-B) no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de atrazina (ATZ) após 180 min de reação. Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$ 67

Figura 30 - Efeito da dosagem de H_2O_2 no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de ATZ após 180 min de reação. Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-B] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis). 69

Figura 31 - Concentração e varredura espectral UV da ATZ e metabólitos durante foto-Fenton sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-B] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$ 71

Figura 32 - Via de degradação inicial da atrazina pelo processo de foto-Fenton heterogêneo na forma explícita. 72

Figura 33 - Concentração e varredura espectral UV da ATZ e metabólitos durante foto-Fenton com basalto sinterizado sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$ 73

Figura 34 - Foto das amostras de pó de basalto pré (B-B) e pós (B-600) tratamento térmico. 74

Figura 35 – Esquema proposto para as reações de fotodegradação da atrazina envolvidas no processo foto-Fenton com basalto sinterizado (B-600) como catalisador heterogêneo. 75

Figura 36 - Via de degradação da atrazina até ácido cianúrico pelo processo de foto-Fenton heterogêneo. 76

Figura 37 – Ciclos de reuso do pó de basalto aplicado ao processo foto-Fenton sob irradiação de luz (A) UV-C e (B) visível. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b,c,d,e,f” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância. 77

Figura 38 - Micrografias (MEV) do (A) basalto bruto, B-B, e do (B) basalto sinterizado, B-600, após reuso em processo foto-Fenton UV-C, com aumento de mil vezes (1.000x) e dez mil vezes (10.000x). 79

Figura 39 - Atividade antibacteriana para as bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa* após 180 min do processo foto-Fenton. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância. 80

Figura 40 – Fitotoxicidade para as sementes de *L. sativa* após 180 min do processo foto-Fenton. Condições ótimas: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância. 82

Figura 41 - Efeito dos sequestradores de radicais isopropanol (ISOP) e clorofórmio 83

Figura 42 – Espectro das lâmpadas UV-C e visível, espectro solar (NREL, 2015), e espectros de absorção da solução de atrazina e da mistura com H_2O_2 e basalto. Condições experimentais: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 84

Figura 43 – Degradação da atrazina por foto-Fenton sob diferentes fontes de irradiação. (A) luz solar (natural), (B) luz UV-C (artificial) e (C) luz visível (artificial). Condições experimentais: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 85

Figura 44 – (A) Modelo de ordem zero, (B) modelo de primeira ordem (C) modelo de segunda ordem para a remoção de atrazina pelo processo foto-Fenton heterogêneo. Condições experimentais: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 86

Figura 45 – Perfil do teor de H_2O_2 nos sistemas foto-Fenton heterogêneos. Condições experimentais: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 88

Figura 46 - Variação dos valores de pH nos sistemas foto-Fenton heterogêneos. Condições experimentais: $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 89

Figura 47 – Comportamento da degradação de Atrazina, do pH e da concentração de Persulfato residual. $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$. 92

Figura 48 – Ajuste da degradação de Atrazina aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. $[ATZ]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$ 93

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química (% m/m) amostras de basalto de diferentes localidades.	4
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos principais processos de oxidação avançada (POAs) empregados nos tratamentos de efluentes.	10
Tabela 3 – Condições experimentais da degradação de poluentes pelo processo foto-Fenton heterogêneo com catalisadores de fonte natural.	15
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da atrazina.	18
Tabela 5 – Metabólitos da degradação da atrazina.	24
Tabela 6 – Eficiência de remoção de atrazina (ATZ) por sistemas de tratamentos híbridos. ..	25
Tabela 7 – Dose de energia UV-A acumulada durante 180 min de exposição em lâmpada de multi vapor metálico (MVM).	43
Tabela 8 – Composição química (% em m/m) das amostras de pó de basalto bruto, B-B, e sinterizado a 600 °C, B-600.	45
Tabela 9 - Coeficientes obtidos para equação $y = a + bx$, em que x é a concentração (mg L^{-1}) e y é a área abaixo do sinal obtido em HPLC (mAU), com a faixa de detecção e o coeficiente de regressão linear.	55
Tabela 10 - Os coeficientes de correlação lineares (R^2) e as constantes de taxa de remoção de atrazina para ordem zero (k_0), primeira (k_1) e segunda (k_2) ordem	87
Tabela 11 – Comparação da eficiência de degradação de atrazina em diferentes sistemas foto-Fenton heterogêneo.	90

Lista de Símbolos

Al₂O₃	Alumina ou Tri-óxido de Alumínio
CaO	Óxido de Cálcio
CO₂	Dióxido de Carbono
<i>e</i>⁻	Elétron
Fe	Ferro
Fe²⁺	Íons Ferrosos
Fe³⁺	Íons Férricos
Fe^{II}	Ferro em Estado de Oxidação II insolúvel
Fe^{III}	Ferro em Estado de Oxidação III insolúvel
Fe(OH)²⁺	Hidróxido de Ferro
Fe₂O₃	Hematita ou Tri-óxido de Ferro II
<i>h</i>⁺	Buraco na Banda de Valência
H⁺	Cátion de Hidrogênio
H₂O	Água
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
HO[•]	Radical Hidroxila
HO[•]	Radical Hidroperoxila
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
<i>hν</i>	Energia Eletromagnética
K₂O	Óxido de Potássio
M₁ ou M₂	Metabólitos Intermediários
MgO	Óxido de Magnésio
MnO	Óxido de Manganês
Na₂O	Óxido de Sódio
OH⁻	Ânion Hidróxido

O[•]	Radical Oxigênio
O₂^{•-}	Radical Ânion Superóxido
O₂	Gás Oxigênio
O₃	Ozônio
P₂O₅	Pentóxido de Fósforo
SO₄^{•-}	Radical Sulfato
VO₃⁻	Ânion Vanadato
VO₂³⁺	Cátion Peroxovanádio

SUMÁRIO

RESUMO	viii
<i>ABSTRACT</i>.....	ix
Lista de Abreviaturas	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas.....	xvi
Lista de Símbolos.....	xvii
SUMÁRIO	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Pó de Basalto: origem e composição	4
3.2 Processos oxidativos avançados.....	8
3.2.1 Processo foto-Fenton heterogêneo	12
3.3 O pesticida atrazina.....	16
3.3.1 Ocorrência em ambientes aquáticos	19
3.3.2 Tratamentos e metabólitos.....	21
3.3.3 Toxicidade.....	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Equipamentos.....	28

4.2	Reagentes	29
4.3	Material	30
4.4	Técnicas de caracterização.....	30
4.4.1	Pó de basalto.....	30
4.4.2	Fontes de irradiação	33
4.5	Análises químicas.....	33
4.5.1	Identificação da atrazina e seus metabólitos	33
4.5.2	Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	35
4.5.3	Determinação da concentração de íon persulfato	35
4.5.4	Ensaio de toxicidade aguda.....	36
4.6	Experimentos de degradação.....	38
4.6.1	Estudo de fotodegradação da atrazina por diferentes processos foto-oxidativos	38
4.6.2	Influência dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton heterogêneo	40
4.6.3	Avaliação do processo foto-Fenton.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Caracterização do pó de basalto.....	45
5.2	Espectro de emissão das fontes de irradiação	51
5.3	Identificação da atrazina e seus metabólitos	52
5.4	Estudo de fotodegradação.....	55
5.5	Otimização dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton.....	60
5.5.1	Efeito do pH na eficiência de remoção de atrazina	63
5.5.2	Efeito da quantidade de basalto na remoção de atrazina	66

5.5.3	Efeito da dosagem de H_2O_2 na remoção de atrazina	68
5.6	Avaliação do processo foto-Fenton em condições ótimas.....	70
5.6.1	Estabilidade térmica e reusabilidade do catalisador.....	73
5.6.2	Avaliação de toxicidade aguda.....	80
5.6.3	Determinação da principal espécie ativa	83
5.6.4	Estudo cinético da remoção de atrazina por fonte artificial e natural	84
5.6.5	Comparação com processos foto-Fenton heterogêneos da literatura	89
5.6.6	Utilização de fonte de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) agente oxidante alternativo	91
6	CONCLUSÕES.....	94
7	PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	96
7.1	Artigos em Revistas	96
7.2	Artigos em Congressos Nacionais.....	96
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O basalto, um material argiloso derivado de rochas vulcânicas, é encontrado em abundância na crosta terrestre (CHIGLINO et al., 2022; FONTAINE et al., 2020; LIU et al., 2021), sendo sua principal ocorrência no território sudeste do Brasil (DIAS; CHAVES; SILVA, 2020; LUCHESE et al., 2021). Amplamente utilizado em agregados de concreto para construção e pavimentação (LIPATOV et al., 2015), a extração do minério de basalto resulta em uma quantidade substancial de subproduto: o pó de basalto (RAMOS et al., 2021). 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; LUISE et al., 2020), para isolamento térmico (KURAŃSKA 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 (KURAŃSKA et al., 2019; SALEH et al., 2021).

Numerosos óxidos, tanto individualmente quanto combinados, têm sido empregados como fotocatalisadores para a decomposição de poluentes, como produtos farmacêuticos e corantes (AHMED et al., 2021). Materiais à base de sílica, especialmente zeólitos, funcionaram como fotocatalisadores e suportes para vários catalisadores contendo metais, como óxido de titânio (DLAMINI; MAUBANE-NKADIMENG; MOMA, 2021; SZCZEPANIK, 2017), óxido de zinco (MASSARO et al., 2020; ZYOUND et al., 2020) e cobre e óxido de ferro (DE JESUS; LIMA; NOGUEIRA, 2022). Ao mesmo tempo, o uso de pó de rocha em tratamentos de descoloração de corantes via adsorção e fotocatalise apresenta uma abordagem inovadora que agrega valor aos materiais naturais como catalisadores (AYED et al., 2021; LU et al., 2021b). Esse potencial torna o pó de basalto uma alternativa atraente aos materiais sintetizados, sendo que o óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) em sua composição poderia ser aproveitado como catalisador nas reações de Fenton para redução de contaminantes em efluentes (DRUMM et al., 2022; SANTANA et al., 2021).

Como um dos processos de oxidação avançados (POAs), a reação de Fenton utiliza íons de ferro (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que então reagem com poluentes na água (SANTANA et al., 2021). Além disso, a eficiência do processo pode ser aumentada por meio do processo foto-Fenton, que usam a luz para regenerar Fe^{2+} e produzir radicais hidroxila adicionais (RODRÍGUEZ; BUSSI; DE LEÓN,

2021). Empregar íons de ferro como um catalisador homogêneo requer um meio ácido para evitar precipitação de ferro, sendo o pH ótimo da reação de 2,8. Isto subsequentemente requer pós-neutralização da água descarregada e produz um volume substancial de lodo para descarte (MARSON et al., 2022). Para contornar essas desvantagens, vários tipos de catalisadores heterogêneos naturais, como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), ferrihidrita e lepidocrocita, foram testados em um processo semelhante ao Fenton (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; WANG et al., 2022). Ao manter as espécies $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ dentro da estrutura do catalisador, evita-se a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, permitindo que o catalisador interaja com H_2O_2 e forme $\text{HO}^\bullet$. Além disso, este método facilita a recuperação do catalisador sólido no final da reação e a expansão da faixa de pH de trabalho (SHI et al., 2020).

O processo foto-Fenton heterogêneo é amplamente estudado para o tratamento de contaminantes na água, incluindo o pesticida atrazina (ATZ) (SHI et al., 2020; 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; HANSON et al., 2019). Métodos convencionais como coagulação, biodegradação e precipitação química têm se mostrado ineficazes, pois a ATZ é um composto orgânico refratário resistente a reações químicas e degradação microbiana (HE et al., 2019). A maioria dos estudos científicos sobre a degradação fotocatalítica de poluentes biorecalcitrantes, como a atrazina, concentra-se na cinética do processo, muitas vezes negligenciando a formação de intermediários/subprodutos e estudos ecotoxicológicos (PLAZA; ARENCIBIA; LÓPEZ-MUÑOZ, 2021; SHI et al., 2020; YANG et al., 2020). Além disso, há carência de pesquisas na literatura sobre o uso de argilas naturais como catalisadores no processo foto-Fenton heterogêneo para degradação de ATZ.

Sendo assim, este estudo concentra-se na degradação de ATZ pelo processo foto-Fenton usando pó de basalto como catalisador sob irradiação UV-C e visível. Também foram realizados testes de reciclabilidade do catalisador. Foi proposto um mecanismo de degradação da atrazina com basalto, baseado nos produtos intermediários detectados por cromatografia, e foi investigado o papel das espécies reativas envolvidas na degradação da ATZ, usando sequestradores de radicais. Alguns bioensaios (ou seja, atividade antibacteriana de *E. coli* e *P. aeruginosa* e fitotoxicidade de *L. sativa*) foram usados para avaliar a toxicidade residual por uma perspectiva de saúde. E, em condições de parâmetros de processo ideais, foram avaliados a luz solar e íon persulfato como fonte de irradiação e agente oxidante alternativos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar o comportamento catalítico do pó de basalto (argilomineral natural) como fonte de ferro para o processo foto-Fenton sob irradiação de diferentes fontes de irradiação e oxidante no tratamento do pesticida atrazina.

2.2 Específicos

- (i) Avaliar o potencial catalítico do pó de basalto frente a diferentes processos foto-oxidativos avançados na degradação de atrazina;
- (ii) Otimizar os parâmetros operacionais (pH, concentrações de H_2O_2 e basalto, fonte de irradiação UV-C e visível) para o processo foto-Fenton na degradação de atrazina.
- (iii) Avaliar a toxicidade aguda por atividade antibacteriana com *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* e por fitotoxicidade com semente de *Lactuca sativa* pré e pós aplicação do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e visível;
- (iv) Propor modelos de ajuste para as cinéticas de remoção da atrazina pelo processo foto-Fenton heterogêneo em condições ideais sob diferentes fontes de irradiação: UV-C, visível e solar como fonte alternativa, e também, sob diferentes fontes de oxidante: peróxido de hidrogênio e íon persulfato como fonte alternativa.

3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Pó de Basalto: origem e composição

O Brasil é um país com alto potencial geológico que possui um diversificado patrimônio em rochas ricas em minerais, representando um importante produtor e exportador mundial de minerais de alta qualidade (ALVES; FERREIRA; ARAÚJO, 2021). Atualmente, são produzidas cerca de 90 substâncias minerais diferentes e existem mais de 18 mil minas em funcionamento (IBM, 2020). Logo, o setor de mineração é um dos pilares da economia brasileira, e segundo a Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia (SGM, 2022), este setor representou 2,4% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional em 2019. Dentre os minérios extraídos destaca-se o basalto, um tipo de rocha vulcânica, denominada rocha ígnea. Essa rocha é proveniente do arrefecimento e solidificação do magma, o qual é resultado de erupções vulcânicas, tornando-se conhecida por seu alto teor em óxidos de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), magnésio (MgO), sódio (Na_2O) e potássio (P_2O_5), e sua composição pode variar de acordo com a região em que foi encontrado. Na Tabela 1 encontram-se as porcentagens mássicas dos principais óxidos que compõem o basalto de diversas regiões.

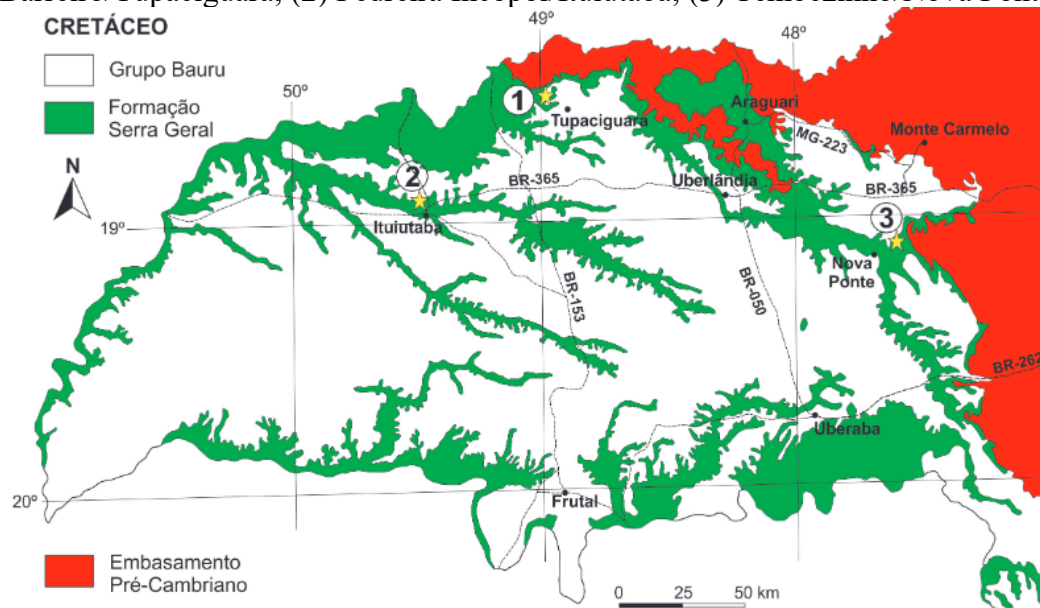
Tabela 1 – Composição química (% m/m) amostras de basalto de diferentes localidades.

Região/País	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	Referências
Paraná/Brasil	50,22	12,67	13,92	8,92	5,36	2,06	2,87	1,32	0,20	0,20	Luchese et al. (2021)
Triângulo Mineiro/Brasil	49,00	12,60	15,40	8,73	5,28	3,2	0,43	2,06	0,90	0,20	Luise et al. (2020)
La Bolsa/Uruguai	50,02	13,36	14,12	4,98	2,12	1,92	2,23	1,12	0,24	0,26	Chiglino et al. (2022)
Miraflores/Panamá	52,95	16,08	9,87	8,66	4,58	1,59	3,67	0,67	0,41	0,18	García-Romero e Suárez (2021)
Westerwald/Alemanha	43,98	12,55	12,54	11,02	11,79	2,69	1,44	1,24	0,63	0,19	Fontaine et al. (2020)
Osmaniye/Turquia	44,80	15,39	10,61	8,68	11,64	2,03	3,16	1,41	0,62	0,18	Saleh et al. (2021)

Fonte: Autora (2023).

O basalto pode ser encontrado por todo território global, sendo que as províncias continentais de basalto de inundação foram formadas por grandes eventos eruptivos promovidos em um intervalo de tempo muito curto a partir das fissuras sistêmicas presentes na crosta terrestre (HOOPER, 2000). Na América do Sul, tais derrames basálticos podem atingir a espessura máxima de 1,7 km, cobrindo uma área aproximada de 917 mil km² no Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina (FRANK; GOMES; FORMOSO, 2009). Em Minas Gerais, ocorrências ou depósitos de rochas basálticas de tipologias genéticas distintas estão relacionadas às veias hidrotermais da Serra do Espinhaço e as rochas ígneas da Província Pegmatítica Oriental do Brasil, originadas por derrames relacionados à atividade vulcânica ocorrida na plataforma Sul-Americana associada à abertura da porção sul do Oceano Atlântico (DIAS; CHAVES; SILVA, 2020). Alguns derrames de basalto estão localizados exclusivamente na região do Triângulo Mineiro, no oeste do estado de Minas Gerais, recobrendo entre 20-25% da superfície da Bacia do Paraná. A maior parte é recoberta por rochas sedimentares do Cretáceo Superior da Bacia de Bauru, Grupo Bauru, conforme apresentado na Figura 1 (CHAVES; DIAS, 2017).

Figura 1 – Geologia simplificada da região do Triângulo Mineiro, ressaltando a distribuição da Formação Serra Geral com a localização das ocorrências de basaltos. (1) Fazenda Barreiro/Tupaciguara; (2) Pedreira Incopel/Ituiutaba; (3) Tembezinho/Nova Ponte.

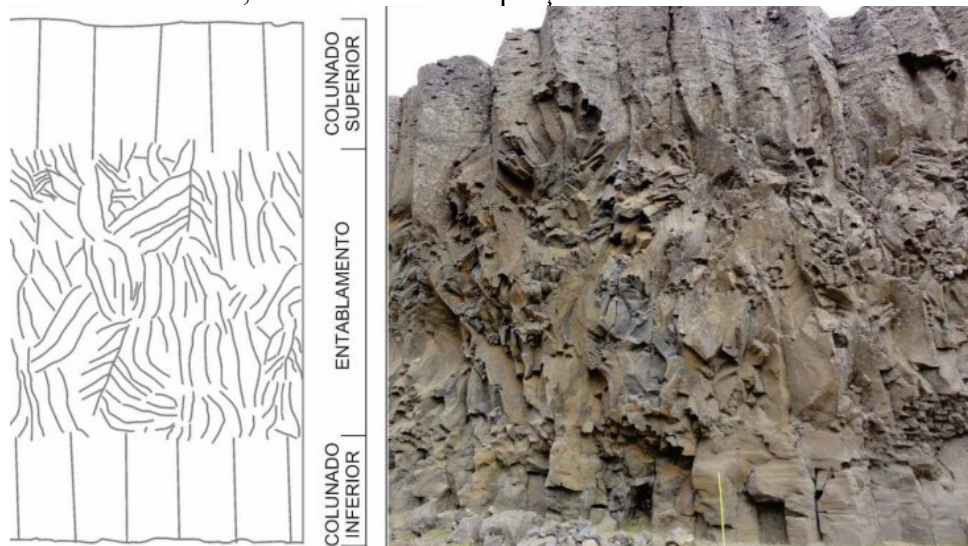


Fonte: Dias, Chaves e Silva (2020).

Dias et al. (2019) descreveram três depósitos de basalto no Triângulo Mineiro com características ligeiramente distintas: sendo estes demarcados pelos pontos (1), (2) e (3) observados na Figura 1. Além disso, De Moraes, Seer e Marques (2018) afirmaram que na região de Uberlândia/Araguari há apenas duas pequenas dunas basais, ao norte da cidade de Araguari.

Quanto a morfologia, o basalto têm aspecto diverso, apresentando desde granulação fina até conglomerados maiores, de textura tão densa que seus grânulos separados são invisíveis a olho nu (afanitos), com uma cor variando entre cinza-escuro e cinza-esverdeado-escuro, e, às vezes, avermelhada devido ao intemperismo (PACHECO et al., 2018). Segundo Fernandes et al. (2010) os afanitos podem ser classificados quanto a sua textura em dois tipos: basaltos de entablamento e colunado (Figura 2). O basalto de entablamento aparece dividido em seções com colunas finas e é considerado muito irregular. Já os basaltos colunados aparecem com espessuras estimadas de 15 a 20 m, e essas colunas apresentam seção basal dessimétrica.

Figura 2 – Esquema ilustrando a arquitetura de juntas observada no derrame “foto ao lado” (derrame de Búrfell, um basalto de 669 m localizado na Islândia) com colunado superior e inferior, e entablamento na porção central do derrame.



Fonte: Pereira (2020).

As formações basálticas descritas estão entre as rochas mais estudadas, e a principal aplicação é na fabricação de pisos e revestimentos. A mineração desse material, portanto, é uma prática comum e o pó de basalto residual em grandes quantidades é gerado como

consequência dessa atividade (KURÁŇSKA et al., 2019). Além disso, o basalto pode fornecer nutrientes para as plantas, sendo o pó de basalto fonte remineralizadora de cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e micronutrientes, como boro (B), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn), atuando como fertilizante natural de baixo custo (LUISE et al., 2020).

Portanto, inúmeras aplicações de basalto vêm sendo estudadas, dentre elas pode-se destacar os seguintes trabalhos: Luchese et al. (2021) trazem estudos para aplicação do pó de basalto residual na correção do solo; Hwang et al. (2018) descrevem sobre sua capacidade de adsorção de gás carbônico; e Jiang et al. (2014) demonstram que a fibra de basalto pode ser utilizada como suporte na síntese de um catalisador para tratamento de água. E, devido ao basalto possuir óxidos de ferros em sua composição, há o potencial de que seu pó residual possa ser utilizado como catalisador e fonte de ferro (SALEH et al., 2022).

Fontaine et al. (2020) averiguaram dunas basálticas na Alemanha e constataram que apresentavam alto teor de ferro. A presença de ferro em alto teor também foi observada por Cervini-Silva et al. (2020) em matrizes naturais de basalto no México. As transformações minerais registradas pelos autores abrangeram vários componentes com ferro, contemplando os processos de: (i) wüstita (Fe-O) para hematita (α -Fe₂O₃), (ii) saponita (Ca_{0.25}(Mg,Fe)₃((Si,Al)₄O₁₀)(OH)₂.n(H₂O)) para hematita (α -Fe₂O₃), e (iii) wüstita (Fe-O) para pirita (FeS₂) seguido de jarosita (K₂Fe₆(OH)₁₂(SO₄)₄). Essas formações de Fe(II) e Fe(III) encontradas nas superfícies das rochas basálticas apresentam ótima atividade catalítica e capacidade de reutilização, logo catalisadores naturais se tornaram uma tendência (LU et al., 2021b).

Além de terem ferro em sua composição química, a morfologia irregular e a área superficial corroboram com estudos que empregaram resíduo de minerais argilosos como materiais de suporte, produzindo fotocatalisadores dopados com TiO₂ eficientes na remoção de poluentes (PAPOULIS et al., 2019; SZCZEPANIK, 2017; ZHOU et al., 2020a). Além de sua versatilidade e compatibilidade ambiental, este material argiloso apresenta diversas vantagens em relação aos compostos sintéticos como catalisador heterogêneo, entre as quais se destacam o desempenho em pH neutro, estabilidade térmica, resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos, além do fato de ser barato e ter alta disponibilidade. Portanto, por causa de suas características e propriedades, tem-se uma rota alternativa favorecendo a utilização do resíduo de mineração, como o pó de basalto, em processos oxidativos avançados (POAs).

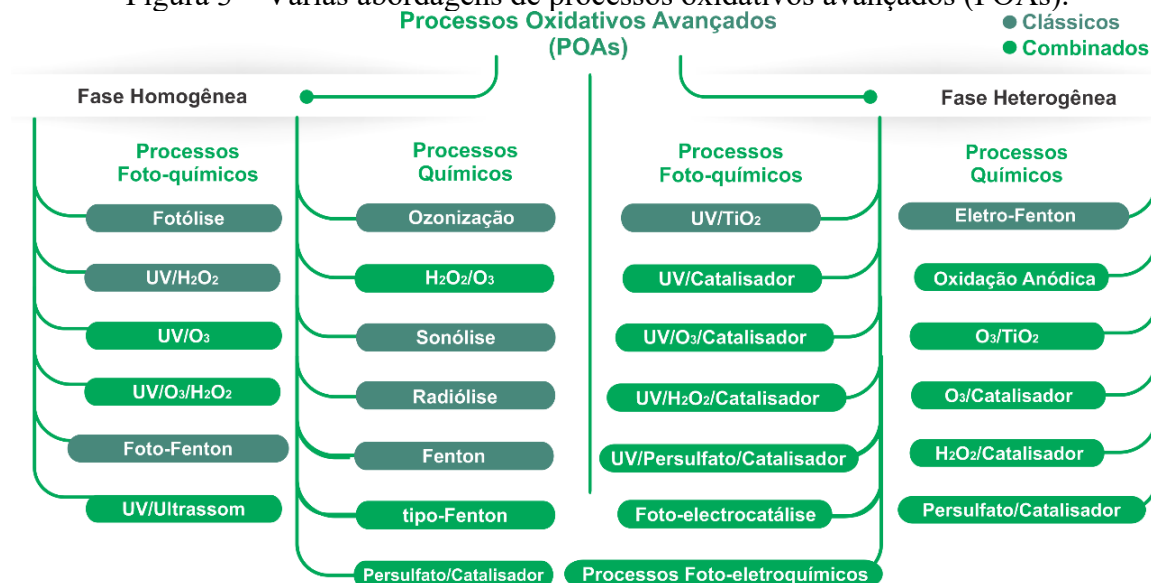
3.2 Processos oxidativos avançados

Os POAs são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental (LELARIO et al., 2016). São baseados na geração principalmente dos radicais oxidantes, como hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), os quais têm alto poder oxidante, segundo o potencial padrão de redução demonstrado nas Equações (1) e (2) (OPPENLÄNDER, 2003). Estes radicais podem promover a degradação de vários poluentes reagindo de forma rápida com estes compostos orgânicos (JIANG et al., 2020a).



Esses radicais são formados por várias reações em processos que podem ser classificados segundo sua fase em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação luminosa (DE OLIVEIRA et al., 2020). Assim, pode-se apontar os POAs mais comuns como sendo os processos de fotólise, ozonização, fotoperoxidação, foto-Fenton, fotocatalise, eletro-Fenton, irradiação de ultrassom ou de raios gamma (SALEH et al., 2021), além das abordagens combinadas (Figura 3).

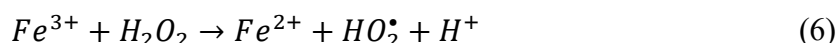
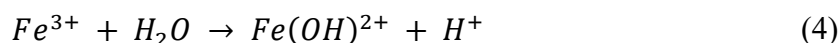
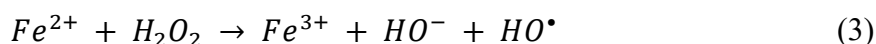
Figura 3 – Várias abordagens de processos oxidativos avançados (POAs).



Fonte: Adaptado de Jatoi et al. (2021).

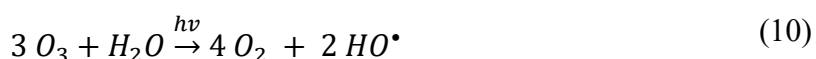
Segundo Brienza e Katsoyiannis (2017) no que se refere ao tratamento de água, as tecnologias POAs mais utilizadas são (i) oxidação Fenton e/ou foto-Fenton; (ii) ozonização e/ou UV/O₃, e (iii) fotocatalise. Então, estes processos foram mais bem detalhados quando aos seus mecanismo e reações.

(i) O processo Fenton envolve o uso de um oxidante, geralmente peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e um catalisador, geralmente ferro na forma de íons ferrosos (Fe²⁺) em meio ácido, conforme a Equação (3) (REDDY; KIM, 2015). No processo foto-Fenton é adicionada uma fonte de irradiação artificial (dispositivos de emissão) ou natural (solar), aumentando a eficiência do tratamento graças à foto-redução do íon férrico (Fe³⁺) para o íon ferroso (Fe²⁺) por meio do íon intermediário de hidróxido de ferro (Fe(OH)²⁺), o que resulta na geração de um radical hidroxila adicional, conforme descrito nas Equações (4) e (5). Além disso, outro processo Fenton conduzido de forma mais lenta pode ser iniciado por Fe³⁺ ou outros metais de baixa oxidação, conforme demonstrado na Equação (6) (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

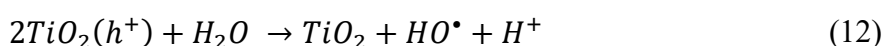
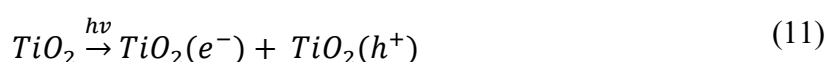


(ii) Na ausência de luz, o ozônio (O₃) pode reagir, diretamente, atacando os compostos orgânicos (M) por meio de um processo lento e seletivo gerando seu metabólito oxidado (M1) e gás oxigênio (O₂), conforme a Equação (7); ou indiretamente, através de uma reação rápida e não-seletiva pela formação de radicais hidroxila, conforme as Equações (8) e (9) (VON SONNTAG, 2008). Na presença de luz ultravioleta há a geração de radicais hidroxila adicionais devido à fotólise do ozônio, aumentando a eficiência, conforme a Equação (10) (BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017).





(iii) A fotocatalise é baseada no uso de um semicondutor como catalisador e uma fonte de luz. O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais estudado devido às suas características como alta fotoatividade, inércia química, não toxicidade e baixo custo. Resumidamente, a reação fotocatalítica é composta pela absorção da radiação e a consequente formação de: buracos (h^+) na camada de valência e elétrons (e^-) disponíveis, Equação (11), resultando na geração de radicais hidroxila conforme Equação (12) (SZCZEPANIK, 2017).



Além disso, na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** foi feito um comparativo das suas principais vantagens e desvantagens.

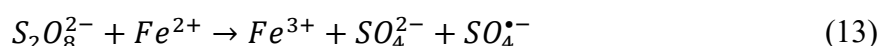
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos principais processos de oxidação avançada (POAs) empregados nos tratamentos de efluentes.

POA	Vantagens	Desvantagens
Fenton e foto-Fenton	✓ Capaz de degradar contaminantes emergentes, corantes, entre outros.	✓ Geração de lodo de ferro; ✓ Requer custo adicional para a irradiação artificial; ✓ Ajuste inicial e final de pH aumenta o custo operacional.
Ozonização e UV/O ₃	✓ Favorece a desinfecção e esterilização; ✓ Capaz de tornar a água potável.	✓ Formação de sub-produtos perigosos (bromatos); ✓ Baixa solubilidade do O₃ em água; ✓ Alto consumo de energia.
Fotocatalise	✓ Capaz de degradar compostos orgânicos persistentes; ✓ Reciclagem dos catalisadores; ✓ Bom desempenho também em irradiação de luz em comprimentos de onda mais altos e sob irradiação solar.	✓ Dificil aplicação em grande escala; ✓ Requer custo adicional para a irradiação artificial; ✓ Se o catalisador for adicionado em suspensão (pasta), uma etapa de separação é necessária; ✓ Concentração de catalisador ideal exige estudos preliminares.

Fonte: Adaptado de Brienza e Katsoyiannis (2017) e Ahmed et al. (2017).

Os tratamentos apresentados na Tabela 2 têm sido amplamente estudados ao longo dos anos. Garrido-Cardenas et al. (2019) analisaram mais de 3 mil publicações sobre aplicações de processos oxidativos avançados nos anos de 1990 a 2018, e identificaram que houve um aumento exponencial principalmente a partir de 2002, demonstrando o crescente interesse científico nesta área. Isto se deve, provavelmente, à crescente necessidade de resolver o problema de purificação da água em todo o planeta. Portanto, os POAs têm um papel significativo no tratamento de água e efluentes, contribuindo não só para remoção dos contaminantes químicos, mas também para desativação da atividade biológica e remoção das toxicidades geradas durante os tratamentos (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Além disso, tem surgido um interesse crescente na aplicação de processos de oxidação avançada baseados na degradação de contaminantes orgânicos pelo radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), como uma alternativa para os processos de oxidação avançada convencionais (BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017). Para a geração deste radical, tem-se utilizado persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e que, similarmente ao H_2O_2 , quando ativados geram radicais. Uma das formas de ativação é a combinação destes reagentes com íons metálicos de transição. Esta combinação pode ser feita em sistemas homogêneos assim como heterogêneos, e dentre estes metais de transição, o ferro é um dos elementos mais abundantes e não tóxico, o que faz com que se destaque em relação aos outros metais para ativação e geração de radicais sulfato conforme apresentado na Equação (13) (ROCCAMANTE et al., 2022).



Porém, ainda há a necessidade de reunir mais informações práticas sobre POAs aplicados no tratamento de moléculas específicas de maior interesse, como: antibióticos, herbicidas, inseticidas, químicos disruptivos, produtos de cuidados pessoais, produtos farmacêuticos e efluentes orgânicos (FAST et al., 2017). Isto porque os processos de tratamento de oxidação avançada levam à geração de uma variedade de metabólitos micropoluentes (ESPLUGAS et al., 2007) e produtos de reação inorgânicos e orgânicos (KRASNER et al., 2006) muitas vezes desconhecidos. Assim, ainda há muito o que se estudar no que se refere a identificação desses produtos de transformação e avaliação de seus efeitos, exigindo esforços e investimentos (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

3.2.1 Processo foto-Fenton heterogêneo

Buscando mitigar as desvantagens das reações Fenton homogêneas, surge o interesse nas reações do tipo Fenton heterogêneas. Estas possuem um caráter não-convencional por não utilizar íons de Fe^{2+} livres, que são substituídos por catalisadores sólidos insolúveis como fonte de ferro, sejam estes sintéticos (HONG et al., 2019a), provenientes de rejeitos industriais (DRUMM et al., 2022) ou compostos de ferro naturais, assim como: argilas, hematita e goethita (ROJAS-MANTILLA, 2019). Neste caso a regeneração do ferro II (Fe^{II}) é a principal responsável pelo tempo total de reação, sendo a oxidação regida pela produção de radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), que é um radical de menor potencial de oxidação em comparação ao radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (ROMERO et al., 2020).

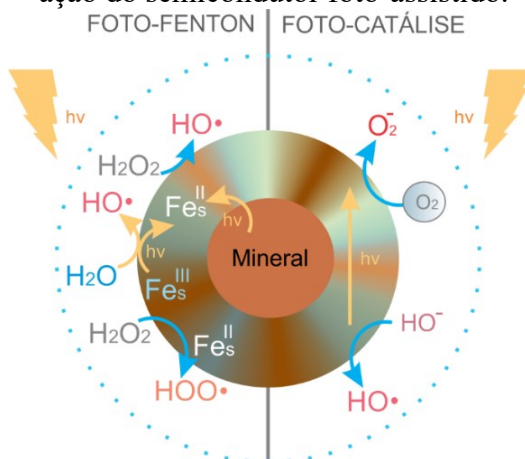
Dessa forma, para aumentar a geração de radicais $\text{HO}^\bullet$, e consequentemente a eficiência da cinética da reação Fenton heterogênea, diferentes fontes de irradiação têm sido aliadas (FILICE et al., 2022). Além disso, a velocidade de reação do processo pode ser afetada pela área superficial específica do produto da interação entre as duas fases (sólida-líquida) que são o catalisador de ferro e o peróxido de hidrogênio em solução, assim como sua carga superficial a um pH determinado, devido a estruturação particular de cada material. Isto é, irá depender se o ferro pode estar em forma natural dentro da estrutura do material, imobilizado ou impregnado sobre algum material de suporte (ROJAS-MANTILLA, 2019).

Assim, o foco de grande parte da pesquisa atual nesta área está em desenvolver catalisadores a base de ferro com maior estabilidade e sustentabilidade, mas sem comprometer a eficiência de tratamento. Diferentes estratégias estão sendo usadas para isso. Uma parcela dos pesquisadores busca a sintetização de novos materiais, empregando diferentes estabilizantes ou suportes para ancoragem do ferro na superfície de catalisadores (USMAN; HO, 2020). Da mesma forma, outra parcela dos pesquisadores tem focado na aplicação de óxidos de ferro comerciais, pois podem ser considerados não-tóxicos e de baixo custo (KUAN; CHANG; SCHROEDER, 2015). O mesmo interesse surge na aplicação de argilas e óxidos minerais de fonte natural (SALEH et al., 2022). E de fato, os materiais naturais fornecem uma alternativa mais atraente para a aplicação como catalisadores de descontaminação águas e efluentes, pois são abundantes e ecologicamente corretos (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).

Os minérios naturais apresentam uma diversidade de óxidos em sua composição, tendo o ferro III como parte de seu sistema cristalino que pode ser reduzido pela ação peróxido de

hidrogênio e luz. Em paralelo, também possuem outros óxidos de propriedade semicondutora, que podem realizar o processo de fotocatalise, simultaneamente, conforme ilustrado no esquema da Figura 4 (THOMAS; DIONYSIOU; PILLAI, 2021).

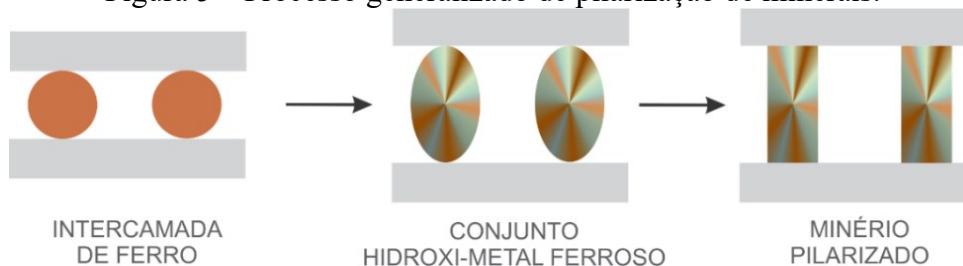
Figura 4 – Ilustração esquemática que descreve ação foto-Fenton heterogênea simultânea a ação do semiconductor foto-assistido.



Fonte: Adaptado de Thomas, Dionysiou e Pillai (2021) e Rezaei et al. (2018).

As argilas naturais, por sua vez, estão abundantemente presentes na crosta terrestre, e dependendo do teor de óxido de ferro apresentado, podem ser uma alternativa, sendo empregada como catalisador do tipo Fenton (GRASSI et al., 2020). Segundo Thomas, Dionysiou e Pillai (2021) entre os diversos materiais argilosos, argilas pilarizadas são de interesse especial por suas propriedades catalíticas e de adsorção. O processo de pilarização torna o espaço entre camadas mais acessível para os reagentes Fenton e leva a um aumento significativo da porosidade e da área superficial, expondo os sítios catalíticos, conforme esquematizado na Figura 5 (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Figura 5 – Processo generalizado de pilarização de minerais.



Fonte: Adaptado de Navalon, Alvaro e Garcia (2010).

O processo de formação dos pilares pode acontecer por meio de tratamento térmico ou naturalmente, no qual os átomos de ferro intercalados são convertidos em conjuntos hidroximetálicos correspondentes, e então, sobre as camadas de silicato, esses hidróxidos atuam como “pilares”, criando meso e microporos (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010). Portanto, é inferido que as diferenças na atividade catalítica dos materiais argilosos decorrem principalmente desses pilares incorporados, uma vez que as estruturas cristalinas, entre outras características e propriedades desses minerais puros, são definidas conforme a pilarização do material (BALOYI; NTHO; MOMA, 2018).

Assim, minerais argilosos podem ser usados como catalisadores evitando as desvantagens associadas aos processos foto-Fenton tradicionais. Mas para isso ser possível, a otimização das condições de operação com foco na análise de cada fator de atuação do processo foto-Fenton é imprescindível (RUALES-LONFAT et al., 2015). Os principais parâmetros são: pH; temperatura; doses de reagentes; tipo, estabilidade, recuperação e reuso do catalisador; bem como o tipo e potência da irradiação (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).

Visto isso, um levantamento bibliográfico foi realizado sobre catalisadores foto-Fenton heterogêneos de fonte mineral natural ou de rejeito industrial, a fim de avaliar as condições nos quais os materiais foram testados (Tabela 3). Os pH mais usados estão compreendidos na faixa de 2-3. Porém os estudos de Ayed et al. (2021) e Cai et al. (2016) em pH próximo a neutralidade se mostraram muito eficientes, alcançando degradação acima de 95% no primeiro uso e acima de 83% após o reuso, isso indica da maior flexibilidade do pH em processos heterogêneos (CERVINI-SILVA; PALACIOS; GÓMEZ-VIDALES, 2018). Quanto à dosagem do catalisador, os valores correspondem à faixa 0,25-1,0 g L⁻¹, extrapolando até 3 g L⁻¹ apenas para efluentes reais com carga orgânica alta. Isto porque, a dose de catalisador está relacionada com a capacidade de adsorção do contaminante por parte do material, assim como pelas interações provenientes das cargas superficiais opostas entre o catalisador e o poluente a pH específicos, e pela estabilidade própria do catalisador (ZENG et al., 2017).

Tabela 3 – Condições experimentais da degradação de poluentes pelo processo foto-Fenton heterogêneo com catalisadores de fonte natural.

Poluente	C ₁ (mg L ⁻¹) ^a	Catalisador	C ₂ (g L ⁻¹) ^b	C ₃ (mM) ^c	Fonte de irradiação	pH inicial	tempo (min)	R ₁ (%) ^d	R ₂ (%) ^e	Referências
Ponceau 4R (corante)	50	Resíduo de basalto (ametista)	0,75	4,5	vis	3,0	60	97	>64 ^{3R}	Drumm et al. (2022)
Alaranjado de metila (corante)	3,27	Resíduo de basalto (haloisita)	0,23	<i>in-situ</i>	UV-vis	<3,0	240	100	-	Filice et al. (2022)
Cristal violeta (corante)	10	Minério de ferro natural	1,00	0,88	UV-C	livre	180	98	>83 ^{3R}	Ayed et al. (2021)
Azul de metileno (corante)	70	Resíduo de basalto	1,00	5,0	UV-A	2,0	60	100	>55 ^{3R}	Saleh et al. (2021)
Vermelho 18 (corante)	70	Resíduo de basalto	1,00	2,5	UV-A	2,0	60	74	>50 ^{3R}	Saleh et al. (2021)
Efluente têxtil	81,32 ^f	Minério de ferro natural (pirrotita)	2,00	9,8	UV-C	3,0	120	60,57 _f	>51 ^{5R}	Lu et al. (2021b)
Efluente têxtil	81,32 ^f	Minério de ferro natural (calcopirita)	2,00	9,8	UV-C	3,0	120	58,83 _f	>49 ^{5R}	Lu et al. (2021b)
Efluente têxtil	81,32 ^f	Minério de ferro natural (magnetita)	2,00	9,8	UV-C	3,0	120	57,41 _f	>47 ^{5R}	Lu et al. (2021b)
Amaranto (corante)	50	Lodo de ETA calcinado	0,75	5,5	vis	2,8	30	97	>95 ^{3R}	Grassi et al. (2020)
Efluente de vinicultura	645 ^f	Resíduo de bentonita pilarizado (Al-Fe-ST)	3,00	98	UV-C	3,0	240	67,1 ^f	>57 ^{3R}	Guimarães et al. (2019)
Linuron (herbicida)	10	Minério de ferro natural	0,25	1,0	UV-A	3,0	180	>99	-	Mechakra et al. (2016)
Laranja II (corante)	100	Minério de ferro natural (ferrita)	0,50	5	vis	6,0	60	95,4	>94 ^{5R}	Cai et al. (2016)

^a C₁ é a concentração inicial do poluente; ^b C₂ é a concentração de catalisadores; ^c C₃ é a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (H₂O₂); ^d R₁ é a porcentagem de remoção do poluente no ensaio único; R₂ (%) é a porcentagem de remoção do poluente após os ciclos de reutilização sobescrito (^{3R}3 reuso; ^{5R}5 reuso); e ^f Representa valores iniciais e de remoção relacionados a demanda química de oxigênio (DQO).

Fonte: Autora (2023).

No caso das concentrações iniciais do agente oxidante, H_2O_2 , há a faixa ótima de operação entre 1,0-5,5 mM quando se trata do poluente isolado em efluente sintético, em concentrações de até 100 mg L^{-1} do poluente. Mas é notável um comportamento geral, no qual o aumento da concentração de H_2O_2 favorece a etapa de degradação, principalmente em matrizes reais.

Foram observadas diferentes fontes de irradiação nos estudos, sendo que os trabalhos usando dispositivos com emissão no espectro do visível (400-800 nm) se limitaram a degradação de corantes, que são substâncias com amplo espectro de absorção nessa faixa de comprimento de onda. Os trabalhos que aplicaram lâmpadas com emissão no ultravioleta apresentaram altas remoções de contaminantes, mas sabe-se que o uso desse tipo de emissão é amplamente eficaz, inclusive de forma isolada (COSTA et al., 2017). Por fim, foi identificada a carência de trabalhos empregando luz natural e renovável (energia solar) no tratamento do pesticida atrazina por foto-Fenton heterogêneo.

3.3 O pesticida atrazina

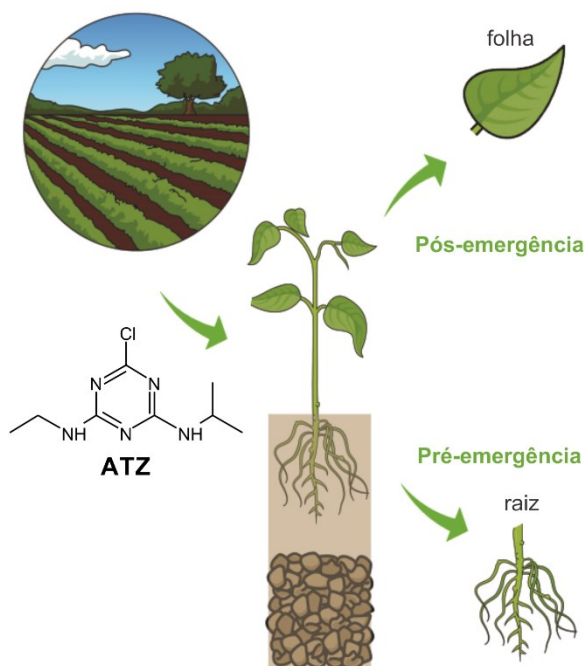
Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO), promovida pela Organização das Nações Unidas (ONU), os pesticidas são definidos como substâncias, ou mistura de substâncias, que tem a capacidade de eliminação e controle de pragas, por exemplo, vetores de doenças animais ou vegetais, espécies indesejadas de plantas e animais causadores de danos que possam influenciar negativamente o cultivo, processamento, estocagem e distribuição de alimentos, produtos agrícolas e madeira (ANVISA, 2020). Portanto, os pesticidas incluem uma ampla gama de compostos de diferentes formulações químicas, podendo ser classificados conforme a sua função (inseticidas, nematicidas, fungicidas, acaricidas, biocidas, herbicidas), ou conforme a sua composição (organoclorados, organofosfatos, carbamatos, piretróides, triazinas) (FORNEY, 1999).

A classe dos compostos das triazinas ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) está entre os herbicidas mais usados em todo o mundo (SEMREN; ŽUNEC; PIZENT, 2018). Este trabalho se trata especificamente da atrazina (ATZ), um dos compostos mais monitorado e estudado em águas subterrâneas, superficiais e solo (ESQUERDO et al., 2021b; HONG et al., 2019b; LEE, 2003). A ATZ é um herbicida sintético disponível no mercado há mais de 50 anos, foi patenteada na Suíça em 1958 e registrada para uso comercial nos Estados Unidos em 1959,

passando a ser utilizada mundialmente (DE ALBUQUERQUE et al., 2020). Devido à contaminação aquática inevitável, a ATZ foi proibida na União Europeia (UE) em 2003 (YUE et al., 2017). Porém a maioria dos países, incluindo os Estados Unidos da América (EUA), Índia, China e Brasil, continuam usando-a em grande escala (CHANDRA; USHA, 2021). No Brasil, a ATZ foi o quinto princípio ativo mais vendido em 2021 com 37,298 mil toneladas comercializadas (IBAMA, 2023), contemplando um montante semelhante ao que é aplicado nos Estados Unidos anualmente, em torno de 30 mil toneladas (CHANDRA; USHA, 2021).

Quanto a sua função (Figura 6), a atrazina é considerada um herbicida pré-seletivo de recorrente uso de pós-emergência (absorvido pelas folhas) para controlar ervas daninhas em cultivos como milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi, bem como em paisagismo (JIANG et al., 2020a). Nos casos excepcionais de aplicação de pré-emergência, a ATZ é absorvida pelas plantas pelas raízes, sendo posteriormente transportadas do xilema para as folhas, onde sua ação causa clorose, necrose e morte (SOUZA et al., 2012).

Figura 6 – Ação da atrazina (ATZ) como herbicida.



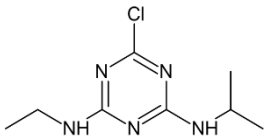
Fonte: Adaptado de Albuquerque et al. (2020).

Algumas das propriedades físico-químicas conferidas à molécula atrazina estão apresentadas na Tabela 4. O coeficiente de partição octanol/água, representado por $\log K_{ow}$, indica a tendência preferencial que a ATZ tem de se distribuir na fase orgânica em relação à

fase aquosa, caracterizando-a como um pesticida lipofílico/hidrofóbico (OLIVEIRA JR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001). O valor do pK_a está relacionado à capacidade de uma substância formar íons. Para bases fracas, como é o caso da ATZ, quando o $pH < pK_a$, prevalece a forma catiônica do pesticida. Assim, em condições ácidas, a ATZ apresenta alta probabilidade de ficar adsorvida nas partículas de solo (OLIVEIRA JR; CONSTANTIN; INOUE, 2011). A ATZ também apresenta moderada solubilidade em água, além de uma estrutura molecular nitrogenada complexa, sendo que a estabilidade deste composto se deve à presença do anel heterocíclico, clorado e N-alquilado (PEREIRA, 2011).

A meia-vida da atrazina em recursos hídricos está entre 41 e 237 dias quando encontrada superficialmente, e entre 15 meses e 20 anos quando encontrada em corpos subterrâneos (COKAY, 2019). Assim, devido à sua longa meia-vida, baixa adsorção em solos e moderada solubilidade aquosa, o herbicida ATZ tem um potencial de contaminar não apenas campos agrícolas, mas também águas subterrâneas, principalmente em um perfil de solo bem estruturado com macroporos (DIAS et al., 2018). Logo, a ATZ é persistente na água e no solo, sendo considerada móvel e, portanto, suscetível à lixiviação, merecendo atenção especial em relação aos riscos de contaminação do solo e dos recursos hídricos (PASCAL-LORBER; LAURENT, 2011).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da atrazina.

Atrazina (ATZ)	
Estrutura Molecular ^a	
Formula Molecular ^a	$C_8H_{14}N_5Cl$
Nome IUPAC ^b	2-cloro-4-etilamino- 6-isopropilamino-1,3,5-triazina
Massa Molecular ^c	215,685 g mol ⁻¹
Ponto de Fusão ^a	171–174 °C
Solubilidade ^a em água (20–25 °C)	33 mg L ⁻¹
pK_a ^a	1,68
Log K_{ow} ^c	2,61
Momento Dipolo ^c	4,6 D
Biotipos de Poluição ^d	Campos e Corpos Hídricos
Persistência ^d	15–100 dias
Absorção pelas plantas ^d	Alta
Fitotoxicidade ^d	Alta

Fonte: ^aLee et al. (2003), ^bZhu et al. (2016), ^cChandra e Usha (2021) e ^dPascal-Lober e Laurent (2011).

3.3.1 Ocorrência em ambientes aquáticos

Mesmo em territórios em que já foi proibida, a ATZ ainda é encontrada em ambientes aquáticos devido a prática de uso ilegal, sendo o ciclo hidrológico a principal causa de contaminação, visto que decorrente da lixiviação, o influxo de água contaminada por escoamento é contínuo (PASCAL-LORBER; LAURENT, 2011). No que se trata da legislação, antes que a ATZ fosse banida pela União Europeia, um limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ do resíduo deste pesticida foi estabelecido para água potável e subterrânea (EU, 1998); já a Organização Mundial da Saúde permite uma concentração máxima de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ATZ e seus metabólitos cloro-s-triazina na água potável (WHO, 2017); nos Estados Unidos da América é permitido até $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ (USEPA, 2009); e no Brasil $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para água doce, considerando o uso da água para consumo humano e proteção da vida aquática (CONAMA, 2005).

Quanto à real ocorrência da ATZ nos corpos hídricos, foi possível inferir que as maiores concentrações foram detectadas logo após as chuvas da primavera, em períodos bem próximos as datas de aplicação do herbicida, isto é, em efluentes de lixiviados agrícolas (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001). De fato, grande parte da ATZ é carregada dos solos para os ambientes aquáticos via lixiviação ou escoamento proveniente. Douglas et al. (1993) detectou atrazina em concentração maior que 1 mg L^{-1} em áreas de agricultura extensiva no Kansas, Estados Unidos. Yan, He e Wang (2005) descobriram que a concentração média de atrazina em águas do rio Dongliáo, na China, alcançou $9,71 \text{ mg L}^{-1}$ e $8,85 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, na perspectiva de monitorar o transporte e destino da ATZ, Moore et al. (2000) simularam a lixiviação do pesticida em zonas húmidas. De acordo os resultados obtidos pelos autores, o escoamento da atrazina percorreu distâncias entre 100-280 m, obtendo assim informações necessárias para fornecer parâmetros de projeto futuros para mitigação de áreas contaminadas.

Segundo Marson et al. (2022), o herbicida ATZ está entre os pesticidas mais detectados no Brasil, e sua ocorrência foi relatada em 37 estudos brasileiros sumarizados pelos autores (18 detecções em águas superficiais, 2 em águas subterrâneas e pluviais e 15 em água potável). Portanto, apesar de regulamentada segundo a norma do CONAMA (2005) para efluentes, bem como os padrões de água potável 888/2021 (ANVISA, 2021), a ATZ foi detectada em diferentes matrizes de água em concentrações que variaram até $28 \mu\text{g L}^{-1}$ (MARSON et al., 2022), ultrapassando o padrão estipulado nas amostras pertencentes aos

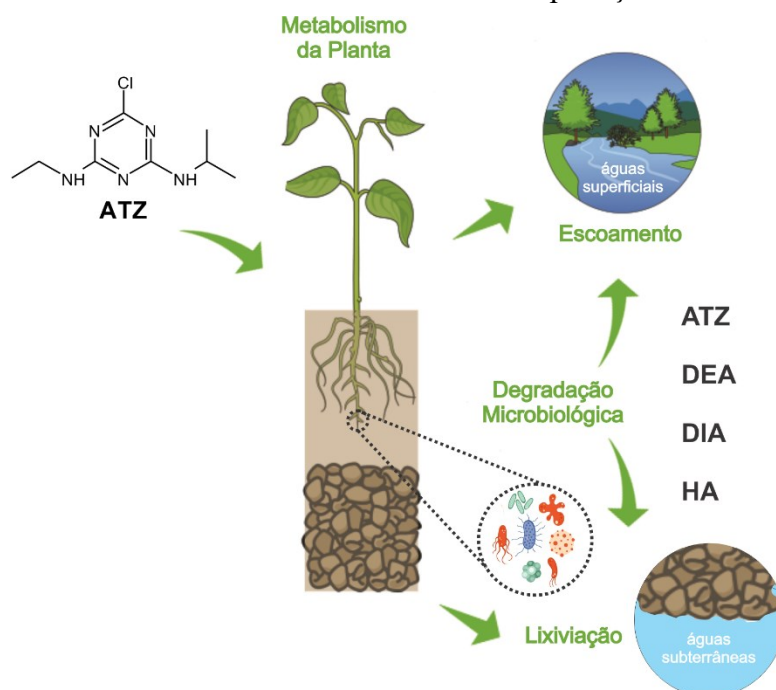
municípios de Campo Verde (CASARA et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2012) e Lucas do Rio Verde (NOGUEIRA et al., 2012), no estado do Mato Grosso (MT), e ao município de Córrego Peaberu (DELLA-FLORA et al., 2019), pertencente ao estado do Paraná (PR).

Em consequência disso, há o risco em potencial de bioacumulação de atrazina pelo consumo de produtos aquáticos. Fu et al. (2018) identificaram que as concentrações de atrazina em amostras de peixes da província de Liaoning, no nordeste da China, estavam na faixa de 0,5 a 8 ng g⁻¹ (p/p) com concentração média de 2,3 ng g⁻¹. Sob outra perspectiva, também há o risco da ocorrência e da bioacumulação dos metabólitos da atrazina. No Brasil, o metabólito hidroxiaquilado, a hidroxiatrazina (HA), foi detectada na faixa de 40-130 ng L⁻¹ nos rios Dourados e Brilhante, no estado do Mato Grosso do Sul (SPOSITO et al., 2018). Já os metabólitos desalquilados, deetilatraxina (DEA) e deisopropilatraxina (DIA), foram encontrados em concentrações na faixa de 800-3.700 ng L⁻¹ e 900-1.500 ng L⁻¹, respectivamente, nos municípios de Campo Verde - MT (CASARA et al., 2012) e Córrego Peaberu - PR (DELLA-FLORA et al., 2019).

O esquema apresentado na Figura 7 mostra as vias de destino da atrazina no ambiente desde a aplicação nos campos agrícolas até redes aquáticas, apontando que também há o impacto da degradação microbiana antes da transferência da atrazina para os biótopos aquáticos, mesmo que seja em menores proporções que as etapas de escoamento e de lixiviação. De fato, a atrazina se decompõe com dificuldade no solo (ANDERSON; COATS, 1995) e neste mecanismo os microrganismos a consomem, pois geralmente é um dos substratos disponíveis, e produzem os metabólitos imediatos: deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) ou hidroxiatrazina (HA) (PASCAL-LORBER; LAURENT, 2011).

Portanto, pode-se concluir que o limite de máxima concentração para a detecção de atrazina em bacias hidrográficas, imposto pelas autoridades reguladoras mencionadas anteriormente, não fornece a proteção adequada do ambiente aquático. Em suma, o ideal seria a implantação de limites para a aplicação de atrazina, que estejam de acordo com estudos preliminares baseados no potencial risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas e na fragilidade do ambiente aquático.

Figura 7 – Destino da atrazina no ambiente desde a aplicação até o meio aquático.



ATZ: atrazina; DEA: deetilatrastina; DIA: deisopropilatrastina; HA: hidroxiatrazina.
 Fonte: Adaptado de Pascal-Lober e Laurent (2011).

3.3.2 Tratamentos e metabólitos

A tecnologia de tratamento biológico está entre as primeiras técnicas aplicadas para degradação da atrazina (HE et al., 2019). A nitrificação/desnitrificação biológica é considerada uma alternativa. Os autores Phan et al. (2014) estudaram esse sistema em um biorreator de membrana anóxico-aeróbica aplicado a 30 compostos dentre eles a atrazina, porém o herbicida teve remoção de apenas 8%. Kamaz et al. (2020) também aplicaram um biorreator de membranas para remover ATZ detectada a $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ em um efluente real promovendo aproximadamente 20% de remoção, como consequência pôde estimar a probabilidade de biodegradação de ATZ naquela estação de tratamento de águas residuais.

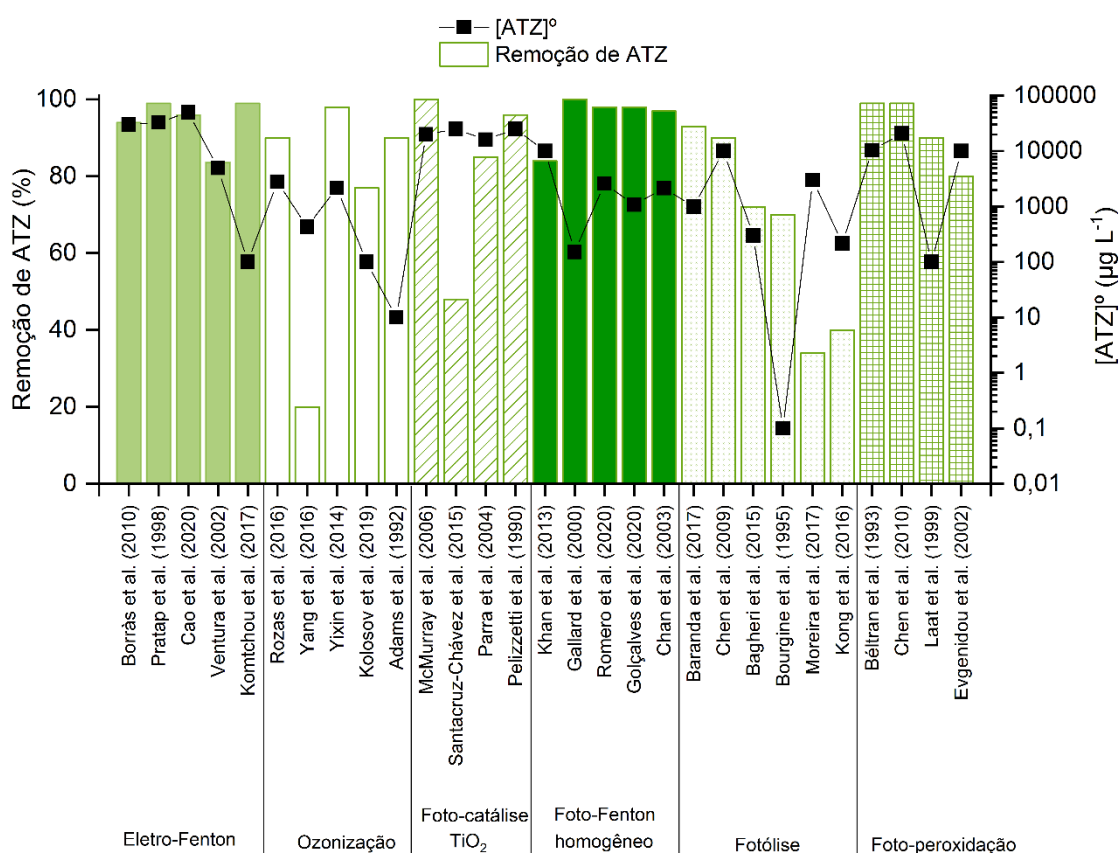
Microrganismos (como bactérias, fungos, micro-algas) com forte adaptabilidade e mutabilidade em ambiente poluído também foram estudados quanto a capacidade de biodegradação de atrazina isoladamente e/ou in vitro, dentre eles *Pseudomonas sp* (FERNANDES et al., 2018), *Achromobacter sp* (CAO et al., 2021a), *Aspergillus niger* (HERRERA-GALLARDO et al., 2021), *Aspergillus oryzae* (LU et al., 2021a) e micro-algas da Filo *Chlorophyta* (MATAMOROS et al., 2015). No entanto, remediação microbiana tem limitações, como temperatura, salinidade, pH, teor de nutrientes, toxicidade, entre outros

fatores, que afetam a eficiência de degradação. Portanto, ainda há a busca por processos microbiológicos com melhor desempenho e tolerância ambiental quando aplicados a condições reais (HE et al., 2019).

Além disso, a remoção da atrazina por tratamentos convencionais já foi abordada. Como as etapas de coagulação-floculação (CHENG et al., 2017; CUSIOLI et al., 2021), adsorção por argilas e carvão ativado (ESQUERDO et al., 2021a), nano-filtração e micro-filtração por membranas (MUKHERJEE et al., 2019) ou osmose reversa (NAIDU et al., 2017). Porém, essas tecnologias só transferem o contaminante de uma fase para outra (ROMERO et al., 2020).

Assim, foi constatado que os métodos tradicionais de tratamento de águas residuais costumam não remover a ATZ de forma eficiente e completa em um curto período, tornando a degradação deste pesticida ainda mais desafiadora. Para remediar isso, muito esforço e pesquisas foram investidos para remoção de ATZ e seus subprodutos com diferentes abordagens, principalmente métodos baseados em reações químicas que podem eliminar contaminantes por meio da mineralização completa (KOMTCHOU et al., 2020). Então, no século XXI aumentaram exponencialmente as publicações de estudos sobre a degradação de ATZ por POAs clássicos, incluindo reações de Fenton (CHENG et al., 2016), fotólise (MOREIRA et al., 2017), ozonização (YANG et al., 2016), peroxidação (KIDA; ZIEMBOWICZ; KOSZELNIK, 2017), fotocatalise heterogênea (SANTACRUZ-CHÁVEZ et al., 2015) assim como os trabalhos apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Comparação da eficiência de remoção da atrazina (ATZ) por processos de oxidação avançada (POAs) clássicos.



Fonte: Autora (2023).

Também há o interesse da aplicação dos POAs de maneira combinada (AHMED et al., 2017) resultando na alta eficiência de remoção de ATZ e seus metabólitos em menor tempo (DHANGAR; KUMAR, 2020). Os metabólitos mais comumente gerados na degradação da atrazina por esses processos estão documentados na Tabela 5. Alguns estudos que promoveram a degradação da atrazina aplicando POAs combinados entre si ou a tratamentos tradicionais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 – Metabólitos da degradação da atrazina.

Abreviação	Nome IUPAC (Nome comum)	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol ⁻¹)
DEA ^{a,b,c,d,e}	2-cloro-4-amino- 6-isopropilamino-1,3,5-triazina (deetilatrizona)	C ₆ H ₁₀ N ₅ Cl	187,63
DIA ^{a,b,c,d,e}	2-cloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazina (deisopropilatrizona)	C ₅ H ₈ N ₅ Cl	173,6
DEIA ^{b,c,d}	2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine (didealquilatrizona)	C ₃ H ₄ N ₅ Cl	145,55
HA ^{c,d,e}	2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina (hidroxiatrizona)	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	197,24
DEIHA ^{a,c,d}	2-hidroxi-4,6-diamino-1,3,5-triazina (amelina)	C ₃ H ₅ N ₅ O	127,11
DDA ^e	2,4-dihidroxi-6-amino-1,3,5-triazina (amelida)	C ₃ H ₄ N ₄ O ₂	128,09
CDIT ^{a,d,f}	2-cloro-4-isopropilamino-6-acetamido-1,3,5-triazina (atrizona amida)	C ₈ H ₁₂ N ₅ OCl	229,67
HDIT ^c	2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina	C ₈ H ₁₄ N ₅ OCl	231,68
DHA ^e	2-cloro-4-hidroxi-6-amino-1,3,5-triazina	C ₃ H ₃ N ₄ OCl	146,54
DHH ^g	2-cloro-4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina	C ₃ H ₂ N ₃ O ₂ Cl	147,52
CYA ^e	2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina (ácido cianúrico)	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	129,08

Fonte: ^aArnold et al. (1995), ^bYixin et al. (2014), ^cYang et al. (2016), ^dJiang et al. (2020a), ^eSingh et al. (2017), ^fWang et al. (2018) e ^gMcMurray et al. (2006).

Tabela 6 – Eficiência de remoção de atrazina (ATZ) por sistemas de tratamentos híbridos.

Tratamento	Origem	Catalisador/ Adsorvente	[ATZ] ^o ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Referências
UV-Solar+Cl	Água potável Sim.	-	0,5	75	Cheng et al. (2019)
UV-Solar+HomoCat	Água de Rio Mod.	Fe-Montmorillonite	1077,5	100	Hong et al. (2019)
UV-Solar+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂ /SiO ₂ -Graphene	10000	93,3	Li et al. (2013)
UV-Vis+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂ /N/P	2500	94	Sacco et al. (2015)
UV-Vis+HeteCat	Efluente Sint.	ZnO-Chitosan	250000	80,29	Atarodi e Faghihian (2019)
UV-Vis+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂ /B	60000	94	Yola et al. (2014)
UV+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂ /Au	25000	60	Santacruz-Chávez et al. (2015)
UV+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂ -Polyimide	2156,8	30	Ramasundaram et al. (2017)
CF+NF+UV+HeteCat	Efluente Agro Sint./Real	TiO ₂ /N/W	100	99	Komtchou et al. (2020)
MO+UV+HeteCat	Efluente Sint.	TiO ₂	20000	98,5	Zhanqi et al. (2007)
MO+UV+H ₂ O ₂	Efluente Sint.	-	20800	100	Chen et al. (2011)
O ₃ +HeteCat	Efluente Sint.	Polonite®	100	99	Kolosov e Yargeau (2019)
O ₃ +HeteCat	Efluente Sint.	Rutile TiO ₂	2156,8	100	Yixin et al. (2014)
O ₃ +AD	Efluente Sint.	CA	2800	90	Rozas et al. (2017)
O ₃ +AD	Efluente Sint./Real	CA	1	75	Restivo et al. (2013)
UV+O ₃	Efluente Sint.	-	21568	65	Bianchi et al. (2006)
NF+O ₃ +AD	Esgoto Urbano	CA	0,001	70	Ahmed et al. (2017)
NF+O ₃ +H ₂ O ₂	Água de Rio	-	720	98	Saquib et al. (2010)

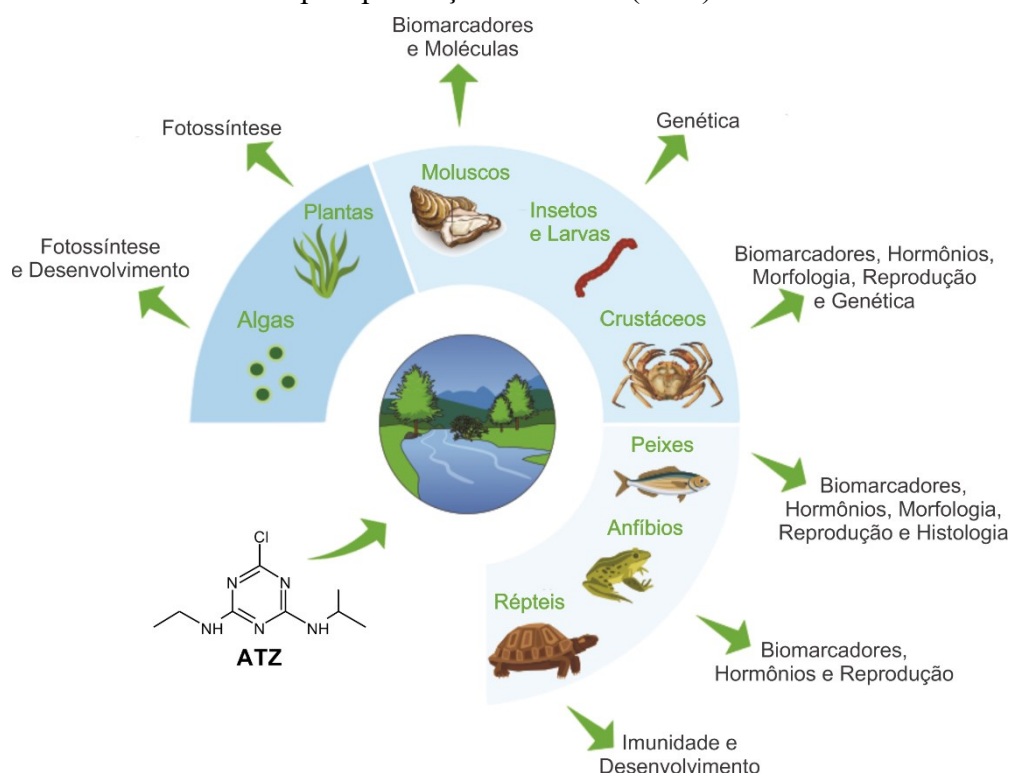
AD – Adsorção; Agro – Agrícola; CA – Carbone Ativado; CF – Coagulação/Floculação; Cl – Cloração; H₂O₂ – Peroxidação; HeteCat – Catálise Heterogênea; HomoCat – Catálise Homogênea; NF – Nanofiltração; MO – Micro-ondas; Mod. – Modificada; O₃ – Ozonização; Sim. – Simulada; Sint. – Sintética; UV – Fotólise por irradiação ultravioleta; UV-Solar – Fotólise por irradiação solar; UV-Vis – Fotólise por irradiação de luz visível.

Fonte: Autora (2023).

3.3.3 Toxicidade

Concentrações de atrazina tão baixas quanto 100 ng L^{-1} podem ser suficientes para prejudicar a fotossíntese, induzir estresse fisiológico e inibir significativamente o crescimento de algas, interferindo diretamente na cadeia alimentar dos animais aquáticos (ZHU et al., 2016). Singh et al. (2017) revisaram estudos em que a ATZ apresentou toxicidade aguda para algumas espécies de anfíbios e peixes na faixa de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, interferindo principalmente na biotransformação, gerando aumento significativo de danos genotóxicos e estresse oxidativo, provocando alterações em atividades enzimáticas e prejudicando os sistemas endócrino e hepáticos destes animais. Albuquerque et al. (2020) também revisaram trabalhos que analisaram o efeito tóxico deste pesticida na faixa de mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ em moluscos, crustáceos e insetos, desregulando os biomarcadores, os hormônios, a morfologia, o sistema reprodutivo e a genética; e em répteis, prejudicando o sistema imunológico e o desenvolvimento destes. No esquema apresentado na Figura 9 estão resumidos em quais sistemas e mecanismos dos organismos aquáticos que a ATZ ocasiona efeitos tóxicos.

Figura 9 – Sistemas e mecanismos de organismos aquáticos afetados pela presença de atrazina (ATZ).



Fonte: Adaptado de Singh et al. (2017) e Albuquerque et al. (2020).

Em mamíferos, a principal ação da ATZ quando avaliada em $\mu\text{g L}^{-1}$ é na ruptura do sistema endócrino (COOK et al., 2020; GALBIATI et al., 2021), seguido de estresse oxidativo (HE et al., 2022; SEMREN; ŽUNEC; PIZENT, 2018), desequilíbrio de hormônios sexuais (ABARIKWU et al., 2021; GOVERS et al., 2020), quebras no DNA (SÁNCHEZ et al., 2020; XIE et al., 2021), podendo inclusive afetar o funcionamento cardiovascular (LI et al., 2017, 2018), além de danos hepáticos (FOULDS et al., 2017; HARPER; FINGER; GREEN, 2020).

A evidência comprovada da toxicidade da ATZ culminou em sua classificação como um pesticida de desregulação endócrina pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2007) e em sua entrada para lista de pesticidas carcinogênicos estipulada pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, 1999). Por isso, atualmente, destaca-se a necessidade de desenvolver novas tecnologias de tratamento de água para lidar com a presença residual da ATZ e seus metabólitos.

De acordo com vários estudos as principais reações metabólicas e de degradação da ATZ incluem desalquilação, oxidação, descloração e reações de hidrólise para formar os produtos cloroalquilados e, eventualmente, hidroxitriazina (HA), existindo uma rota de degradação alternativa dependente do tipo de processo empregado (LIU et al., 2019; MOREIRA et al., 2017).

O tratamento da atrazina ganhou mais importância nos últimos anos devido à toxicidade e baixa biodegradabilidade, visto que a fotólise de atrazina em água sob luz solar ocorre de forma muito lenta (COKAY, 2019). Além disso os processos de tratamento convencionais como os biológicos geralmente são ineficientes quando se trata de promover a degradação de pesticidas (BENZAQUÉN et al., 2013). Por essa razão, novas tecnologias mais eficientes na degradação de moléculas orgânicas persistentes que promovam remoção de maneira rápida, sustentável e de baixo custo deve ser estudadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Equipamentos

- 1) Agitadores magnéticos (IKA modelo C-MAG HS7);
- 2) Analisador de adsorção de alto desempenho (ASAP modelo 2020 Plus);
- 3) Analisador de tamanho de partícula (Particle Analyser modelo Litesizer 500);
- 4) Balança analítica de resolução $\pm 0,0001$ g (SHIMADZU modelo AX200);
- 5) Banho ultrassom (THORNTON);
- 6) Banho ultratermostático (Nova Técnica modelo NT 281)
- 7) Bomba de vácuo (New Pump);
- 8) Capela (VEXER);
- 9) Centrífuga (BECKMAN COULTER modelo Avanti J-25);
- 10) Cromatógrafo líquido de alta eficiência (SHIMADZU modelo LC20AT), equipado com injetor automático (Prominence modelo SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa (Shim-pack modelo VP-ODS; 5 μ m, 150 x 4,60 mm) e detector UV-Vis (Prominence modelo SPD-20A);
- 11) Deionizador (Millipore modelo Milli-Q);
- 12) Difrátômetro de Raios X (SHIMADZU modelo XRD 6000);
- 13) Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X (Bruker modelo S8 Tiger);
- 14) Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (Perkin Elmer modelo Spectrum Two) com acessório de reflexão total atenuada (Miracle modelo ZnSe/L1600115);
- 15) Espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer);
- 16) Membranas de filtração 0,45 μ m de Politetrafluoretileno (PVDF) hidrofílica para seringa (Filtrilo);
- 17) Microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss modelo EVO MA 10) com espectroscopia de energia dispersiva (Oxford modelo 51 – ADD0048);
- 18) Mufla (Linn Electro Therm)
- 19) pHmetro (BEL ENGINEERING modelo W3B);
- 20) Prensa hidráulica manual (Herzog);

- 21) Pulverizador a vácuo (LEICA modelo EM SCD050);
- 22) Reator encamisado (largura 7 cm, capacidade 1000 mL);
- 23) Reatores tanque (largura 13 cm, capacidade 1000 mL);
- 24) Radiômetro (Solar Light modelo PMA 2100) com sensor UV-A (320-400 nm);
- 25) Termostato (CE modelo AF1012).

4.2 Reagentes

- 1) Acetonitrila grau cromatográfico (99%, Synth);
- 2) Ácido acético (99%, Vetec);
- 3) Ácido clorídrico (37%, Impex);
- 4) Água desionizada (MilliQ®);
- 5) Atrazina (98%, Sigma-Aldrich);
- 6) Atrazina (50% m/v, Nortox® 500SC);
- 7) Bissulfito de sódio (NaHSO_3 , p. a., Vtec);
- 8) Catalase bovina (C100-500 mg, Sigma-Aldrich);
- 9) Clorofórmio (99.8%, Dinamica);
- 10) Deetilatrazina (99%, Sigma-Aldrich);
- 11) Deisopropilatrazina (99%, Sigma-Aldrich);
- 12) Hidroxiatrazina (99%, Sigma-Aldrich);
- 13) Hidróxido de sódio (NaOH , 98–100%, Dinamica);
- 14) Iodeto de Potássio (KI , p.a., Vetec);
- 15) Isopropanol (99.5%, Vetec);
- 16) Metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , 98-100%, Dinamica);
- 17) Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35%, Dinamica);
- 18) Persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98%, Synth);
- 19) Pó de basalto (da região de Uberlândia e cedido pela Prefeitura de Uberlândia);

20) Tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, p.a., ISO FAR).

4.3 Material

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.

Duas fontes de irradiação artificiais foram adquiridas: uma lâmpada de emissão no espectro do visível de multi vapor metálico (MVM) em alta pressão (150 W, 220 V, Osram); e outra lâmpada de emissão no espectro do ultravioleta de vapor de mercúrio em baixa pressão (15W, 220 V, SCT G15T8).

4.4 Técnicas de caracterização

O pó de basalto e as fontes de irradiação foram caracterizados segundo as técnicas apresentadas no fluxograma da Figura 10.

Figura 10 – Técnicas de caracterização dos materiais.



FRX: Fluorescência de Raios X; MEV-EDS: Microscopia Eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva; DRX: Difratometria de Raios X; FT/IR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier; BET/BJH: método de Brauner-Emmet-Teller e método de Barrett-Joyner-Halenda; ZETA: Potencial Zeta.

Fonte: Autora (2023).

4.4.1 Pó de basalto

Inicialmente o pó de basalto foi empregado nos experimentos sem nenhum tratamento térmico, e após as otimizações dos parâmetros operacionais, foi proposto o emprego do

mineral após sinterização a 600 °C por 2 h para avaliação da estabilidade e ciclos de reuso do material. Assim, o basalto bruto (B-B) e o basalto tratado termicamente (B-600) foram caracterizados para explorar possíveis diferenças.

4.4.1.1 Composição química

Com auxílio da técnica analítica de fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro de fluorescência (Bruker modelo S8 Tiger) foi possível averiguar a composição química das amostras de pó de basalto (RIBEIRO et al., 2017). Estas foram prensadas em pastilhas de 10 g pela prensa hidráulica manual (Herzog) e analisadas no espectrômetro no Laboratório Multiusuário em Energias Renováveis (LAMER – FEQUI/UFU).

4.4.1.2 Morfologia e composição elementar

A verificação da morfologia das amostras de pó de basalto foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual uma amostra homogênea do pó de basalto foi acoplada a “stubs” de alumínio de 13 mm com o auxílio de uma fita de carbono. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de metalização com ouro utilizando um equipamento de pulverização a vácuo (LEICA modelo EM SCD050) por 120 segundos a 50 mA. Dado o período para a metalização foram feitas as imagens. As imagens da superfície de cada amostra foram registradas pelo microscópio (Carl Zeiss modelo EVO MA 10) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV – FEQUI/UFU).

Também foi possível capturar imagens evidenciando a composição elementar qualitativa das amostras de basalto por espectroscopia de energia dispersiva (Oxford modelo 51 – ADD0048) acopladas ao microscópio (MEV-EDS). Ambas as metodologias foram descritas detalhadamente por Duarte et al. (2003).

4.4.1.3 Composição mineralógica

A caracterização mineralógica por fases cristalinas do pó de basalto foi realizada pela técnica de difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X (SHIMADZU modelo XRD 6000) localizado no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química (LAMIQ – IQ/UFU) sob as seguintes condições: 40 kV de voltagem, 30 mA de corrente,

faixa de ângulo de varredura (2θ) de 10 – 90 e passo de 0,02. Nessa técnica, ao incidir os Raios X sob a amostra, o conjunto de elétrons dispostos no arranjo estrutural difratam os raios e com o padrão de difração é possível identificar o composto (SILVA, 2020). O resultado obtido da linha de difração foi identificado por comparação com linhas-padrões obtidas no banco de dados banco de estruturas cristalinas inorgânicas *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, 2022).

4.4.1.4 Ligações químicas e alterações de grupos funcionais

As mudanças nos grupos funcionais presentes na superfície das amostras de basalto foram investigadas por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (Perkin Elmer modelo Spectrum Two) com acessório de reflexão total atenuada (ATR) com reflexão interna de seleneto de zinco (Miracle ATR – Single Reflection ZnSe/L1600115), no Laboratório do Núcleo de Bioprocessos (NUCBIO – FEQUI/UFU). Os dados da análise de FTIR-ATR foram tomados na região de número de onda entre 450-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e foram registrados 32 “scans” por amostra analisada.

4.4.1.5 Área superficial específica, volume e diâmetro dos poros

A determinação da área superficial específica dos pós de basalto foi feita utilizando o método de Brauner-Emmet-Teller (BET), e volume total e o tamanho médio dos poros foram calculados aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Ambos por meio do analisador de adsorção de alto desempenho (ASAP modelo 2020 Plus) pertencente ao na Rede de Laboratórios Multiusuários (Relam) da UFU no Campus Pontal, em Ituiutaba.

4.4.1.6 Potencial zeta

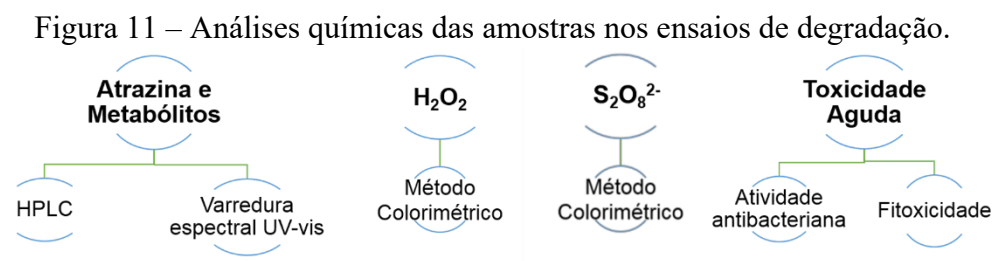
O potencial zeta foi determinado medindo a mobilidade eletroforética das amostras usando um analisador de tamanho de partícula (Particle Analyser modelo Litesizer 500). Cada formulação foi diluída em água destilada (1 g L^{-1}) corrigida o pH para 6 e injetada no aparelho. A mobilidade foi convertida para o potencial zeta pela relação cmPALS patenteada.

4.4.2 Fontes de irradiação

Para caracterização das fontes de irradiação foi investigado o espectro de emissão das lâmpadas e da irradiação solar. Foi realizada uma varredura espectral ótica utilizando o equipamento Ocean Optics Spectra Suite com varredura espectral entre 190-1000 nm, que possibilitou determinar em quais comprimentos de onda as lâmpadas UV-C e visível intensificam sua luminosidade. O espectro ótico solar foi obtido no banco de dados “*Air Mass 1.5*” disponibilizado pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis, *National Renewable Energy Laboratory*, localizado nos Estados Unidos da América (NREL, 2015).

4.5 Análises químicas

As análises químicas foram feitas com o intuito de monitorar as soluções contaminadas com atrazina antes, durante e após os ensaios de degradação, e foram realizadas conforme os métodos analíticos propostos na Figura 11.



HPLC: *High performance liquid chromatography*.

Fonte: Autora (2023).

4.5.1 Identificação da atrazina e seus metabólitos

4.5.1.1 Varredura espectral

A identificação qualitativa das amostras foi realizada a partir de varredura dos espectros de absorção de UV-vis dos padrões em um espectrofotômetro (PerkinElmer) de feixe duplo UV-vis (Lambda 25), com comprimento de onda variando entre 190-600 nm utilizando célula de quartzo de 10,00 mm (Hellma). Inicialmente foi realizada varredura espectral dos padrões da atrazina (ATZ) e seus metabólitos, deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA) preparados na concentração de 20 mg L⁻¹

em acetonitrila (ACN) 5% (v/v) e pH 6 para observar os picos de absorbância característico dessas substâncias.

Posteriormente, foram avaliadas as varreduras espectrais do efluente inicial e das amostras coletadas nos testes de degradação em tempos pré-definidos para observação do decaimento das concentrações de atrazina e/ou surgimento de metabólitos. Para cada medição, o “branco” foi estabelecido colocando água desionizada como controle e todas as medições foram executadas a temperatura ambiente, aproximadamente 30 °C.

4.5.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

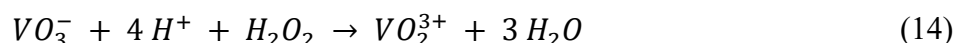
A identificação quantitativa da ATZ e seus metabólitos DEA, DIA e HA nas amostras foi realizada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência ou mais comumente chamado HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*. As alíquotas foram filtradas em membrana Ø 0,45 µm e injetadas em um cromatógrafo líquido (SHIMADZU modelo LC20AT) equipado com detector de UV-vis. A separação cromatográfica foi realizada usando uma coluna capilar de fase reversa C-18 (5 µm, 250 x 4,6 mm) regulada para leitura no comprimento de onda de 220 nm.

Para monitoramento do decaimento das concentrações da atrazina nas amostras degradadas a fase móvel empregada foi composta de acetonitrila (ACN) e ácido acético (ACA) 0,5% (v/v) preparado em água desionizada 50:50, com modo de eluição isocrático e fluxo da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi de 30 °C e o volume de injeção de 10 µL. A identificação dos metabólitos da atrazina por cromatografia precisou ser previamente investigada variando as fases em regime isocrático variando diferentes proporções entre 20:80 e 40:60 de ACN:ÁGUA com o fluxo da fase móvel de 0,8 mL min⁻¹.

As curvas analíticas de concentração dos compostos foram realizadas utilizando os respectivos padrões de alta pureza (98-99%, Sigma-Aldrich). A partir de uma solução estoque em acetonitrila (10% v/v) de 30 mg L⁻¹ solubilizada com auxílio de banho ultrassônico, preparou-se mais 6 soluções feitas em água desionizada de diferentes concentrações destes compostos (de 0,1 a 20 mg L⁻¹) em balões volumétricos de 25 mL.

4.5.2 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio foi medida de acordo com a metodologia de Oliveira et al. (2001) por meio da reação em meio ácido do íon vanadato (VO_3^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) formando o cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) que possui coloração avermelhada conforme a Equação (14).



Uma solução indicadora de metavanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g NH_4VO_3 em 5,56 mL de H_2SO_4 9 mol L^{-1} e completando-se o volume até 100 mL com água destilada. Primeiramente, fez-se necessária a elaboração de uma curva de calibração para determinar a concentração de H_2O_2 de amostras pré-estabelecidas (de 0,2 a 4,5 mM) em função da absorbância coletada. O procedimento consistiu na disposição 2 mL da amostra e 1 mL da solução indicadora de NH_4VO_3 em tubo de ensaio e, após 10 minutos, a mistura foi levada ao espectrofotômetro UV-vis para medida de absorbância em 446 nm. A leitura das amostras foi sucedida da mesma forma, e a concentração foi calculada conforme a Equação (15) obtida por meio da curva analítica de R^2 igual a 0,99699.

$$C = 6,25393 \times \text{ABS} + 0,08284 \quad (15)$$

Em que C é a concentração de H_2O_2 em mM e ABS é a absorbância.

4.5.3 Determinação da concentração de íon persulfato

A concentração de persulfato foi determinada utilizando um método colorimétrico, o qual determina a quantidade de iodo gerado. O íon persulfato reage na presença de iodeto de potássio (KI), como apresentado pela Equação (16). Na presença de excesso de íons iodeto, esta reação pode ser acelerada, cessando em 15 min em temperatura ambiente conforme a Equação (17), gerando uma solução de coloração amarelada, a qual pode ser determinada em 420 nm.



Para análise deste oxidante, em um tubo de ensaio, foram adicionados 3 mL de solução de iodeto de potássio (50,0 g L^{-1}) na presença de bicarbonato de sódio (2,5 g L^{-1}) e

2,5 mL de água desionizada e 0,5 mL de amostra, e a concentração foi calculada conforme a Equação (18) obtida por meio da curva analítica de R^2 igual a 0,99979.

$$C = 0,49596 \times \text{ABS} + 0,00884 \quad (18)$$

Em que C é a concentração de persulfato em mM e ABS é a absorbância.

4.5.4 Ensaios de toxicidade aguda

4.5.4.1 Atividade antibacteriana

A atividade antibacteriana foi avaliada para as amostras de degradação contendo a atrazina não tratada e tratada pelos processos foto-Fenton com as bactérias *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* como organismos modelos. A manutenção das cepas desses microrganismos foi realizada por meio de repiques a cada 45 dias em tubos de ensaio com 10 mL meio ágar nutriente (AN: 1,5 g de extrato de carne bovina, 2,5 g de peptona, 0,5 g de extrato de levedura, 5,0 g de glicose, 7,5 g de ágar e 500 mL de água destilada, pH = 7,0– 7.2) com superfície inclinada e mantidas embaladas sob refrigeração após o crescimento (37 °C por 24 h). O preparo do inóculo para o teste de toxicidade aguda consistiu na dissolução de células coletadas das cepas em soro fisiológico (0,9%) resultando em uma suspensão com uma densidade ótica a 580 nm de 0,500 ABS.

As atividades antibacterianas foram avaliadas pelo teste de turbidímetro conforme Jiang et al. (2020b) em que 1 mL da amostra líquida foi adicionado a 4 mL do caldo nutriente não tóxico (CN: 1,5 g de extrato de carne bovina, 2,5 g de peptona, 0,5 g de extrato de levedura, 5,0 g de glicose e 500 mL de água destilada, pH = 7,0– 7.2) em tubos de ensaio. Em seguida, 40 µL do inóculo foram adicionados aos 5 mL previamente preparados e os tubos de ensaio inoculados foram incubados a 37 °C sob agitação contínua a 120 rpm por 24 h. O crescimento da cultura foi monitorado medindo a densidade ótica a 595 nm corrigida pelo meio CN puro, sendo expressa como turbidez relativa. Índice de inibição do crescimento (IC) em comparação com um ensaio controle foi calculada conforme a Equação (19).

$$IC (\%) = \left(\frac{T_0 - T_i}{T_0} \right) 100 \quad (19)$$

Em que T_0 representa o valor de turbidez corrigido do controle; T_i o valor de turbidez corrigido do crescimento bacteriano no CN inoculado.

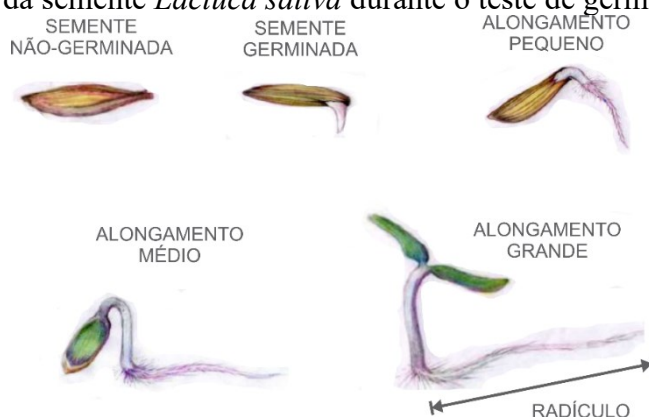
4.5.4.2 Fitotoxicidade

O ensaio de toxicidade aguda com sementes avalia, ao mesmo tempo, o efeito fitotóxico em dois processos: a germinação e o desenvolvimento da raiz das sementes expostas às amostras em estudo durante os primeiros dias de crescimento. O teste de fitotoxicidade realizado nesta tese utilizou sementes sem modificação genética, orgânicas, de alface da espécie *Lactuca sativa* (ISLA, Brasil) e seguiu os procedimentos segundo Sousa et al. (2022). Em placas de Petri com diâmetro de 90 mm forradas com papel filtro, foram dispostas 10 sementes uniformemente distribuídas e embebidas com 5 mL das amostras de degradação contendo a atrazina não tratada e tratada pelos processos foto-Fenton, sendo o experimento controle embebido em água destilada. As sementes permaneceram a 22 ± 1 °C por 120 h no escuro. Por fim, foi realizada a contagem de sementes germinadas e medição média do alongamento das radículas, conforme apresentado na Figura 12, resultando na determinação do índice de germinação (IG) conforme a Equação (20).

$$IG (\%) = \left(\frac{GSS}{GSC} \right) \left(\frac{RLS}{RLC} \right) 100 \quad (20)$$

Em que GSS representa o número de sementes germinadas na amostra, GSC é o número de sementes germinadas no controle, RLS representa o alongamento médio das radículas da amostra em cm, e RLC indica alongamento médio das radículas do controle em cm.

Figura 12 – Estágios da semente *Lactuca sativa* durante o teste de germinação e alongamento.

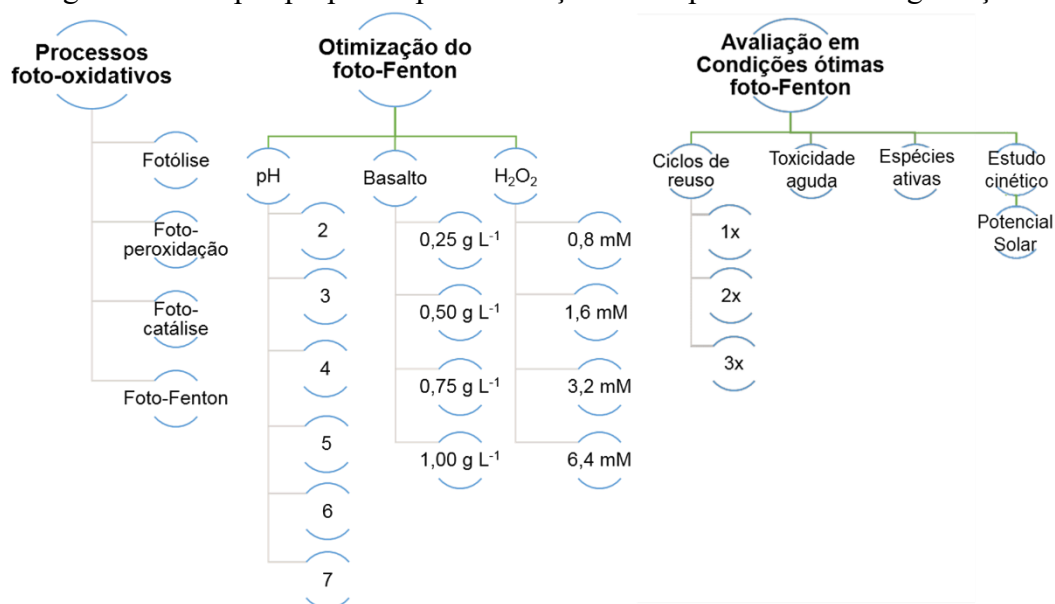


Fonte: Adaptado de Sobrero e Ronco (2004).

4.6 Experimentos de degradação

Os experimentos de degradação foram divididos em três etapas conforme o fluxograma proposto na Figura 13 e que estão descritas de forma mais detalhada nas sessões a seguir.

Figura 13 – Etapas propostas para execução dos experimentos de degradação.



Fonte: Autora (2023).

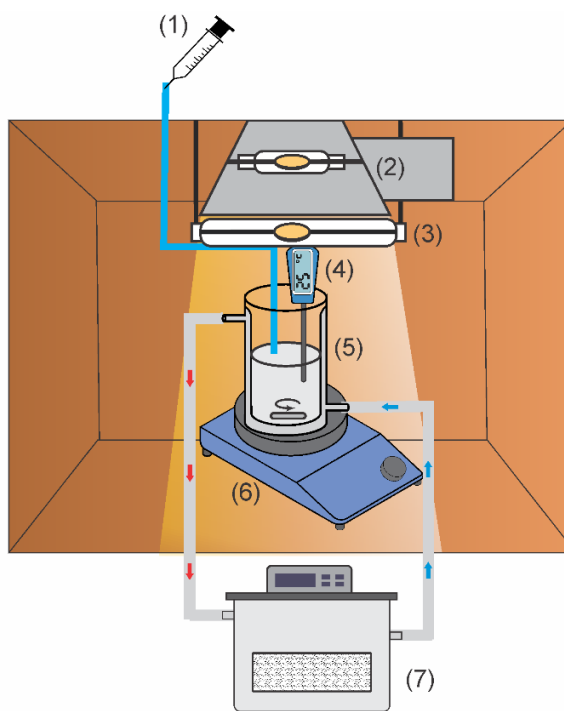
4.6.1 Estudo de fotodegradação da atrazina por diferentes processos foto-oxidativos

No Laboratório de Microbiologia do Núcleo de Bioprocessos (NUCBIO – FEQUI/UFU) foram realizadas as fotodegradações de bancada sob irradiância de duas diferentes lâmpadas: uma visível (MVM, 150 W, 220 V, Osram) e outra do tipo UV-C (Mercúrio, 15W, 220 V, SCT G15T8) que foram ligadas separadamente segundo o experimento proposto. As lâmpadas estavam instaladas em um aparato de 54 cm de comprimento, 38 cm de largura e 56 cm de altura conforme ilustrado na Figura 14. Neste aparato, com o devido acoplamento de lâmpadas, foi conduzido um estudo cinético de fotodegradação com o objetivo de analisar a eficiência dos processos de fotodegradação: fotólise, fotocatálise, fotoperoxidação e foto-Fenton.

A concentração da solução inicial de atrazina empregada nestes experimentos foi de 20 mg L⁻¹, devidamente preparada em água deionizada a partir de uma solução estoque de atrazina Nortox® de 1 g L⁻¹. Os demais parâmetros deste estudo foram fixados em: dosagens de basalto de 1 g L⁻¹ e 1,6 mM de H₂O₂ com ajuste inicial de pH em 3, de acordo com as

condições ótimas de Yang et al. (2020) para degradação de atrazina por foto-Fenton com catalisador heterogêneo sintético.

Figura 14 – 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.



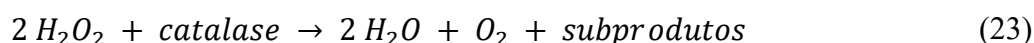
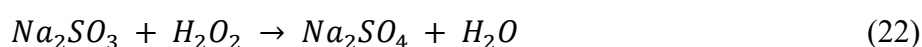
Fonte: Autora (2023).

Inicialmente, retirou-se uma alíquota de 2 mL da solução inicial de atrazina com pH ajustado para análise do HPLC, representada nos gráficos no tempo 0 min. Em seguida, adicionou-se à solução contaminada de atrazina o montante de pó de basalto na concentração desejada. Esta mistura dentro do reator foi mantida sob agitação magnética a 120 rpm por 5 min antes do início da reação acondicionada à adição de H_2O_2 , enquanto água circulava pelo camisa do reator para manter o sistema a 25 ° C. Os testes de fotodegradação no aparato de lâmpadas foram realizados em um tempo total de 180 min em um reator batelada encamisado de 70 mm de diâmetro e capacidade de 1000 mL com volume de trabalho de 400 mL. 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. A remoção de atrazina foi calculada conforme a

Equação (21) com C_0 correspondendo a concentração inicial de ATZ, e C , a concentração no tempo de irradiação t .

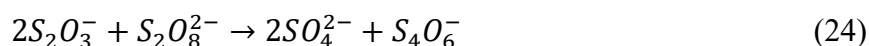
$$Efici\ênciade\ remo\c{c}\tilde{a}o\ (\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) 100 \quad (21)$$

Visando eliminar os interferentes das análises de varredura espectral em espectrofotômetro e em HPLC foi adicionado excesso de solução de bissulfito de sódio 1 M. E nos testes de toxicidade aguda foi adicionado excesso de solução de catalase de fígado bovino 1 g L⁻¹.



Vale salientar, que ambos os procedimentos realizados tiveram a finalidade remover o H₂O₂ residual, conforme as Equações (22) e (23), encerrando a reação oxidativa em questão e garantindo a representatividade da alíquota no tempo específico de amostragem. Após a extinção de H₂O₂, as amostras foram mantidas no escuro por aproximadamente 12 horas para decantação total do catalisador.

Além disso, nos experimentos em que foi avaliado o agente oxidante alternativo persulfato foi adicionada o excesso de solução de tiossulfito de sódio 1 M para remover o oxidante e encerrar a reação oxidativa conforme a Equação (24).



4.6.2 Influência dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton heterogêneo

No aparato de lâmpadas no Laboratório de Microbiologia do Núcleo de Bioprocessos (NUCBIO – FEQUI/UFU) foi realizada a otimização da remoção da atrazina pelo processo foto-Fenton modificado utilizando o pó de rocha como catalisador heterogêneo sob irradiância de dois dispositivos de luz em questão, visível e UV-C. Sabe-se que o pH inicial afeta diretamente as eficiências de remoção do processo foto-Fenton (DRUMM et al., 2022), portanto sua otimização foi necessária, e em seguida, foram avaliados montante de catalisador e a dosagem de oxidante como relatado na literatura por Ayed et al. (2021), Cao et al. (2021b), Hou et al. (2019), entre outros autores, para otimização do processo foto-Fenton heterogêneo com diferentes catalisadores.

O ajuste no pH inicial desejado (2, 3, 4, 5, 6 ou 7) se deu pela adição de solução de HCl de 1 mM na matriz aquosa de atrazina preparado a partir da solução estoque de Nortox® (1 g L⁻¹) e água desionizada na concentração de 5 mg L⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado nas demais otimizações. Assim, os experimentos propostos nesta etapa tiveram apenas o pH inicial modificado, sendo as demais condições mantidas constantes: 1 g L⁻¹ de basalto, 1,6 mM de H₂O₂ e 250 mL de atrazina a 5 mg L⁻¹.

Deste modo, selecionado o melhor valor de pH, o efeito da quantidade de basalto na eficiência de degradação da atrazina foi explorado e otimizado. Nessa segunda etapa, diferentes quantidades de basalto (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g L⁻¹) foram adicionadas no reator previamente preenchido com 250 mL de atrazina a 5 mg L⁻¹ e com pH ajustado ao adotado no estudo anterior, iniciando a reação com a dosagem de H₂O₂ de 1,6 mM sob a exposição das irradiações.

Por fim, a terceira e última etapa consistiu na remoção de atrazina a 5 mg L⁻¹ em diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 mM) aplicada ao processo foto-Fenton utilizando os valores dos parâmetros de pH e catalisador já otimizados anteriormente. Em todos os experimentos foi realizado o acompanhamento da remoção de atrazina, já a avaliação da formação dos metabólitos foi realizada somente antes e após a otimização de todos os parâmetros operacionais, assim como as varreduras espectrais na faixa do ultravioleta (190-300 nm).

4.6.3 Avaliação do processo foto-Fenton

4.6.3.1 Estabilidade e reusabilidade do pó de basalto no processo foto-Fenton

Uma vez que na literatura foram abordadas a prática de tratamento térmico para conferir estabilidade química e fixação de óxidos metálicos (SALEH et al., 2022, GRASSI et al. 2020), o efeito do tratamento térmico a 600 °C no pó de basalto foi investigado. Esta abordagem se resumiu na comparação da aplicação do basalto bruto, B-B, e do basalto sinterizado, B-600, nos processos foto-Fenton visível e UV-C no aparato de lâmpadas sob parâmetros operacionais otimizados estimados anteriormente. As repostas investigadas neste estudo foram: perfil de concentração da atrazina e seus metabólitos e a reusabilidade do catalisador após três ciclos de reuso.

Em um primeiro momento foi avaliada a cinética de remoção de atrazina entre 0 e 180 min de reação aplicando o basalto após tratamento térmico, sendo retiradas alíquotas em tempos predeterminados para análise da degradação de atrazina e seus metabólitos por varredura espectral e HPLC. Na sequência, as eficiências de remoção da atrazina após os quatro ciclos de uso foram avaliadas. O procedimento experimental também foi conduzido durante 180 min de reação e o catalisador foi recuperado após cada experimento por centrifugação a 8000 rpm por 12 min, sendo posteriormente suspenso em nova solução de atrazina, restabelecendo as concentrações e pH iniciais. Foi realizado o acompanhamento da remoção de atrazina, bem como avaliação da formação dos metabólitos e as varreduras espectrais na faixa do ultravioleta.

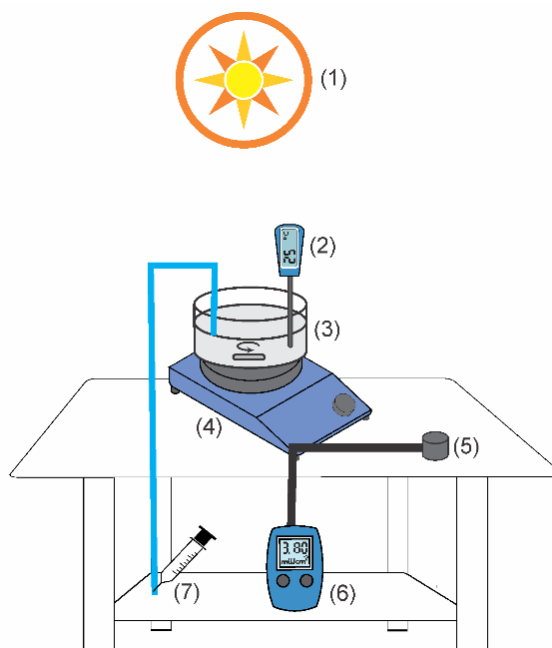
4.6.3.2 Potencial da irradiação solar como fonte de irradiação no processo foto-Fenton

Em uma unidade externa ao laboratório localizada em Uberlândia, Brazil (18°55'09.5"S 48°15'26.7"W) foi avaliado o potencial de degradação solar pelo foto-Fenton em condições ótimas estimadas previamente em diferentes lâmpadas utilizando um aparato solar conforme ilustrado na Figura 15.

A solução de atrazina na concentração de 5 mg L⁻¹, após ajuste de pH 6, foi adicionada a 0,5 g L⁻¹ de pó de basalto e, na sequência o sistema foi exposto à luz solar sob condições de céu aberto em um reator batelada de 120 mm de diâmetro e com capacidade de 1000 mL, sendo a reação iniciada pela adição de 1,6 mM de H₂O₂. O volume de trabalho foi de 250 mL e os experimentos foram realizados entre as 11 e 13 horas não excedendo a faixa de temperatura de 25 a 35 °C para garantir a não evaporação da matriz aquosa. A irradiância e a dose de energia solar acumulada durante os experimentos foram medidas com um radiômetro (Solar Light modelo PMA 2100) com um sensor na região UV-A (320-400 nm).

A mistura dentro dos reatores foi mantida sob agitação magnética a 120 rpm e as alíquotas foram retiradas em tempos de radiação específicos, estabelecidos por meio de uma avaliação controle relacionando à irradiação de UV-A emitida pela lâmpada de multi vapor metálico com a dose de energia acumulada. Tais doses, posteriormente, foram redirecionadas para avaliar a cinética da remoção de atrazina, o pH e o teor de H₂O₂ residual.

Figura 15 – Aparato solar. (1) Fonte de luz solar, (2) termopar, (3) reator, (4) agitação magnética, (5) sensor UV-A, (6) radiômetro e (7) amostrador.



Fonte: Autora (2023).

A avaliação controle da dosagem de irradiância UV-A foi realizada utilizando um sensor UV-A (320-400 nm) que foi posicionado na distância equivalente ao distanciamento existente entre a lâmpada até a superfície do efluente no reator posicionado do aparato de fotodegradação. A lâmpada de MVM foi ligada durante 180 min e foi possível, com um radiômetro (Solar Light modelo PMA 2100) acoplado ao sensor UV-A, detectar e relacionar a dosagem de UV-A com os tempos, estabelecendo as doses de energia acumulada nos experimentos foto-Fenton solares conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Dose de energia UV-A acumulada durante 180 min de exposição em lâmpada de multi vapor metálico (MVM).

Tempo (min)	0	5	10	20	30	60	90	120	150	180
Dose de UV-A (J cm ⁻²)	0	0,29	0,58	1,17	1,75	3,50	5,25	7,00	8,75	10,50

Fonte: Autora (2023).

4.6.3.3 Estudo cinético da degradação da atrazina e comportamento da concentração de oxidantes e pH durante o foto-Fenton heterogêneo

Para avaliar melhor o desempenho de degradação da atrazina, as constantes de taxa (k) para cada condição de teste foram obtidas por ajuste de dados de acordo com os modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem conforme as Equações (25), (26) e (27), respectivamente.

$$C = C_0 - k_0 \times t \quad (25)$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - k_1 \times t \quad (26)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \times t \quad (27)$$

Sendo C_0 e C são a concentração inicial e em um determinado tempo de reação de atrazina em mg L^{-1} , t é o tempo (min), k_0 é a constante da taxa de reação à ordem zero ($\text{mg L}^{-1} \text{min}$), enquanto k_1 e k_2 são as constantes de primeira ordem (min^{-1}) e de segunda ordem ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente. Além disso, o perfil da concentração de peróxido de hidrogênio e de persulfato, além do comportamento do pH ao longo dos tempos reacionais das alíquotas coletadas também foram avaliados. As amostras após a coleta eram imediatamente analisadas quanto ao teor de peróxido de hidrogênio pelo método analítico espectrofotométrico elucidado na seção de “Análises químicas” item 4.5, quanto ao pH instantâneo eram redirecionadas a leitura em pHmetro de bancada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de basalto

Na Tabela 8 estão apresentadas as composições químicas das amostras de basalto. Pode-se observar que óxido de silício (SiO_2) é o constituinte majoritário, seguido da alumina (Al_2O_3) e da hematita (Fe_2O_3), além de outros óxidos de característica alcalina (CaO e MgO), corroborando os valores encontrados em outras amostras de rocha basáltica (FONTAINE et al., 2020; GARCÍA-ROMERO; SUÁREZ, 2021; LUISE et al., 2020).

Tabela 8 – Composição química (% em m/m) das amostras de pó de basalto bruto, B-B, e sinterizado a 600 °C, B-600.

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	V_2O_5	Total
B-B	49,30	15,20	13,50	9,15	4,86	3,23	2,99	0,89	0,39	0,15	0,08	99,74
B-600	49,33	15,31	13,57	9,07	4,72	3,09	3,16	0,91	0,38	0,15	0,09	99,78

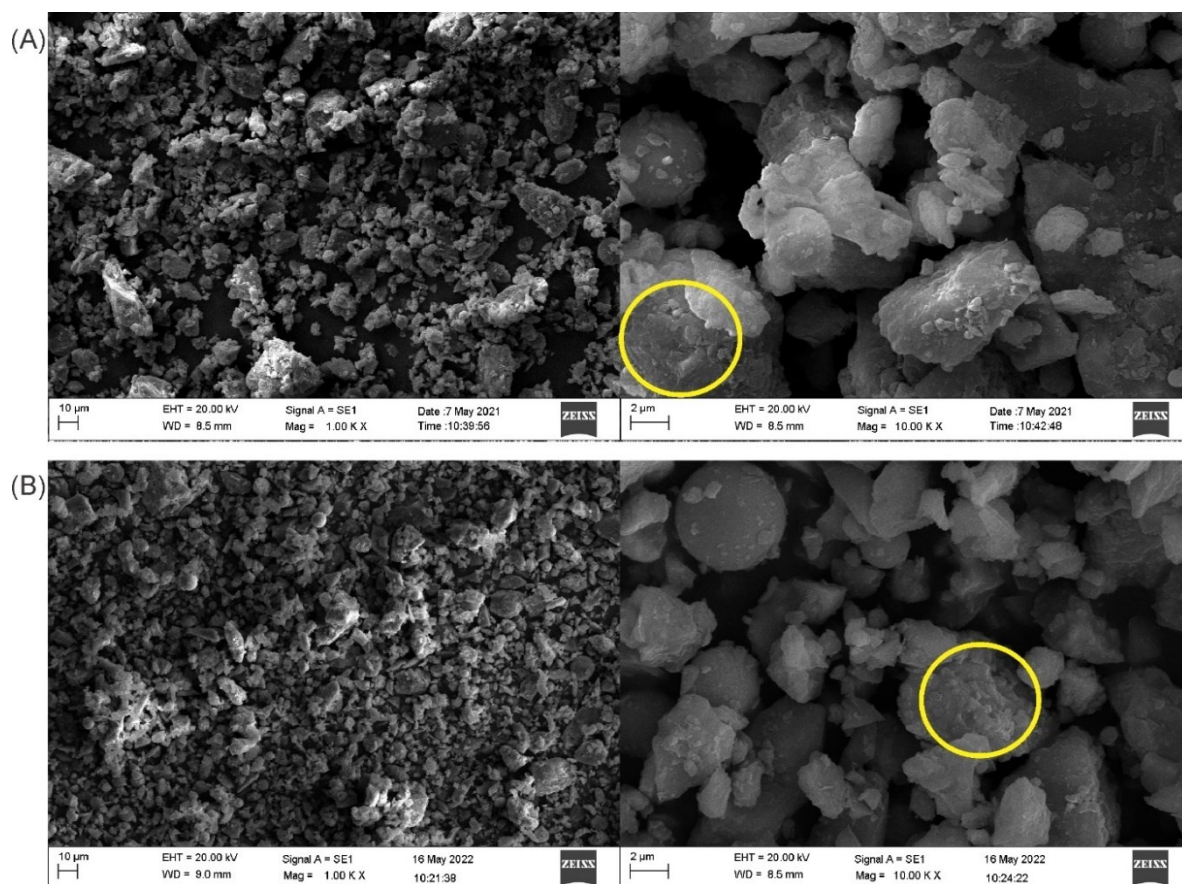
Fonte: Autora (2023).

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_2O_3 entre 5-15% na remoção de corantes (AYED et al., 2021; DRUMM et al., 2022; FILICE 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).

Na sequência foi investigada a morfologia e a distribuição elementar na superfície das amostras de pó de basalto em imagens escaneadas pela metodologia de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). Na Figura 16 estão ilustradas as microscopias das amostras de pó de basalto bruto e sinterizado, B-B e B-600, respectivamente.

Figura 16 – Micrografias (MEV) do (A) basalto bruto, B-B, e do (B) basalto sinterizado a 600 °C, B-600, com aumento de mil vezes (1.000x) e dez mil vezes (10.000x).

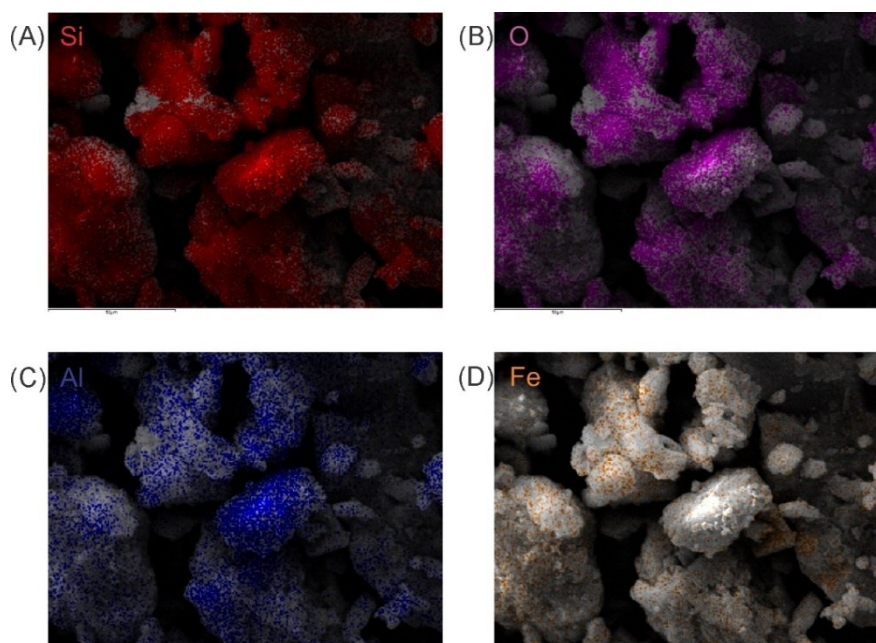


Fonte: Autora (2023).

Ao analisar as micrografias (Figura 16) verifica-se que as amostras bruta e tratada termicamente apresentaram características similares. Em ambas existe uma estrutura predominantemente cristalina pouco porosa, e com formas lamelares maciças, que podem ser encontradas em forma reticular ou esférica de alta compactação. Na imagem com aumento de mil vezes fica evidente que a amostra apresenta formato indefinido e heterogêneo com variedade de tamanhos na escala majoritária de 1-40 μm , isto é, tamanho de partícula semelhante ao de siltes e areia fina conforme norma NBR 6502 (ABNT, 1995). Nesta imagem também foi possível observar especificamente a morfologia irregular e áspera, além da abertura das lamelas (seção em amarelo) sem formação de poros.

A análise de EDS confirmou a presença de Si, O, Al e Fe como elementos majoritários e que são característicos deste tipo de argilomineral. Após mapeamento de pontos elementares foi possível averiguar as suas distribuições conforme ilustradas na Figura 17. Observa-se que, apesar de estar em menor abundância que o Si, O e Al, os íons de Fe se encontram dispersos uniformemente na superfície do mineral, aumentando efetivamente o número de sítios ativos para realizar a reação combinada fotocatalise/Fenton (CAO et al., 2021b).

Figura 17 – Mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersa (EDS) do basalto bruto, B-B. Elementos: (A) silício, Si; (B) oxigênio, O; (C) alumínio, Al; e (D) ferro, Fe.

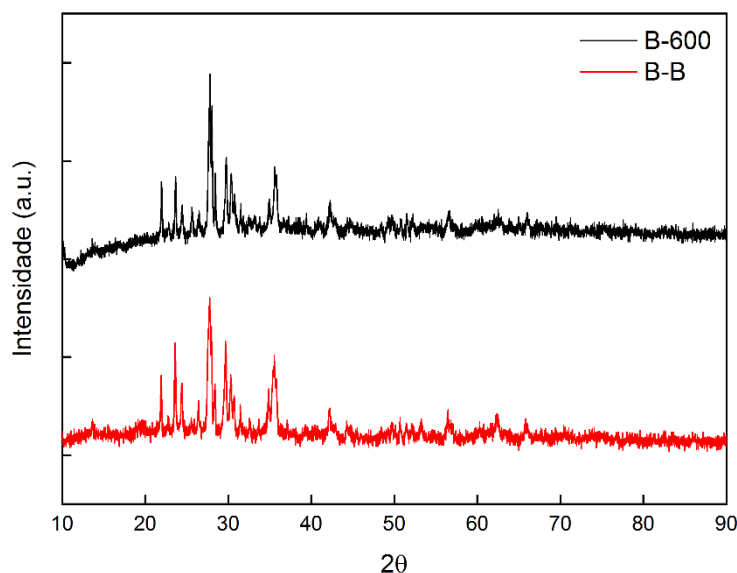


Fonte: Autora (2023).

Na Figura 18 estão apresentados os padrões de DRX das amostras de basalto pré e pós-tratamento térmico a 600 °C. Pode ser visto que as amostras apresentam o mesmo comportamento de difração, indicando que mesmo sob a condição de sinterização não há perda considerável por ignição nem mudanças de estruturas entre os compostos. Os picos nas amostras foram relacionados a três componentes principais: quartzo, alumina e hematita.

O quartzo mineral com a fórmula química SiO_2 tem um cristal hexagonal (ICSD: 41471), com um grupo espacial de (P 32 2 1), e picos característicos principalmente nos ângulos de difração: 21,4°; 27,3°; 37,6°; 43,7°; 56,4°; 70,1°, com parâmetros de rede de $a = b = 4,7736 \text{ \AA}$, $c = 5,3010 \text{ \AA}$. A alumina com grupo espacial (P 1) e com parâmetros de rede $a = 3.4009 \text{ \AA}$, $b = 2.7895 \text{ \AA}$ e $c = 7.0762 \text{ \AA}$ (ICSD: 173014) teve picos característicos em 12,5°; 26,1°; 29,0°; 31,9°; 34,5°; 36,6°; 62,0°; 67,0°. O padrão DRX para a hematita coincidiu com a fase hexagonal de Fe_2O_3 (ICSD: 22505), com o grupo espacial (R-3C), e identificada nos ângulos de 24,1°; 33,1°; 49,4°; 54,0°, com valores dos parâmetros de rede $a = b = 5,0340 \text{ \AA}$, e $c = 13,7480 \text{ \AA}$.

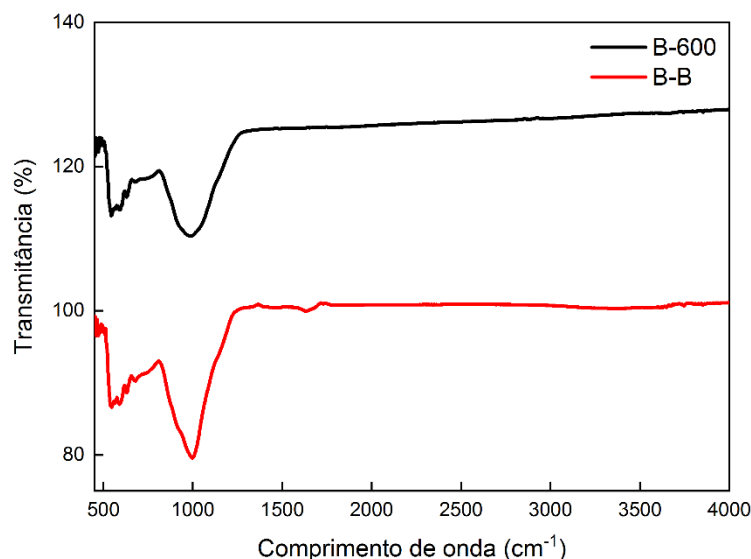
Figura 18 – Drifratogramas de Raios X (DRX) do basalto bruto, B-B, e do basalto sinterizado a 600 °C, B-600.



Fonte: Autora (2023).

Na Figura 19 estão apresentados os espectros ATR-FT/IR das amostras de pó de basalto bruta e sinterizada a 600 °C.

Figura 19 – Espectros (FTIR) do basalto bruto, B-B, e do basalto sinterizado a 600 °C, B-600.



Fonte: Autora (2023).

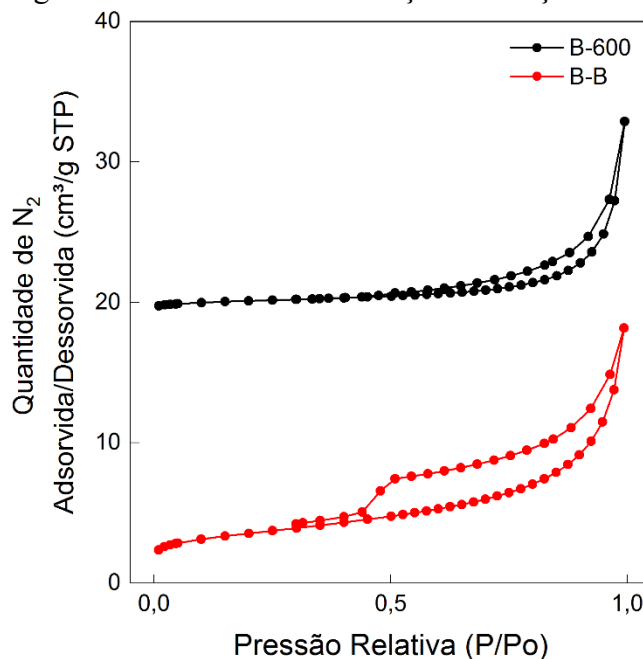
Os resultados obtidos mostram que a etapa de sinterização à temperatura de 600 °C não teve efeito sobre os grupos funcionais presentes no mineral em questão, com ressalva às bandas baixas observadas nos comprimentos de onda de 1738 cm^{-1} e 3456 que podem ser atribuídas às vibrações de flexão e alongamento de O-H, respectivamente, provindos de água fisicamente adsorvida na interface do pó (HUANG et al., 2012).

As demais bandas são comutativas às amostras e as principais absorções da radiação no infravermelho podem ser devidamente atribuídas da seguinte forma: nos comprimentos de onda de 475 cm^{-1} e de 540 cm^{-1} às flexões das ligações Si-O-Si e Al-O-Si, respectivamente (FAN et al., 2020), na banda larga varrida entre 880–1040 cm^{-1} , com ponto máximo no comprimento de onda de 1015 cm^{-1} , à vibração do alongamento de Si-H e Si-O, para Si-O-H (FLEACA et al., 2015), e também em 580 cm^{-1} ao pico característico da ligação Fe-O indicando a presença de Fe nas amostras (YANG et al., 2020).

A área de superficial específica calculada para o basalto bruto pelo método BET foi de 11,59 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, que diminuiu na amostra sinterizada para 2,81 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidos para ambas as amostras de basalto foram classificados como tipo IV de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015), que caracteriza uma estrutura mesoporosa com uma distribuição de tamanho de poros entre 2 e 50 nm conforme

apresentado na Figura 20. O volume total de poros foi de 0,0262 e 0,0177 cm³ g⁻¹, com diâmetro médio de 9,04 e 25,11 nm para B-R e B-600, respectivamente.

Figura 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.



Fonte: Autora (2023).

Resultados de potencial zeta negativos foram obtidos para ambas as amostras, B-B e B-600, com valores de medição de $-20,96 \pm 0,68$ mV e $-28,17 \pm 0,13$ mV, respectivamente. Os valores negativos poderiam resultar de uma adsorção seletiva de íons hidroxila, que promovem excesso de carga negativa na interface do catalisador (BUSCA, 2014). Essas cargas superficiais negativas provindas da adsorção específica de íons hidroxila surgem devido à formação de ligações de hidrogênio entre os íons hidroxila e moléculas de água (SALEH et al., 2022). Além disso, o potencial zeta diminuiu relativamente após o tratamento térmico da amostra, evidenciando o catalisador B-600 como um material eletronegativamente mais carregado. Assim, o desempenho catalítico do pó de basalto poderá ser afetado por interações eletrostáticas do pesticida ATZ, bem como interações entre óxidos metálicos em sua estrutura química.

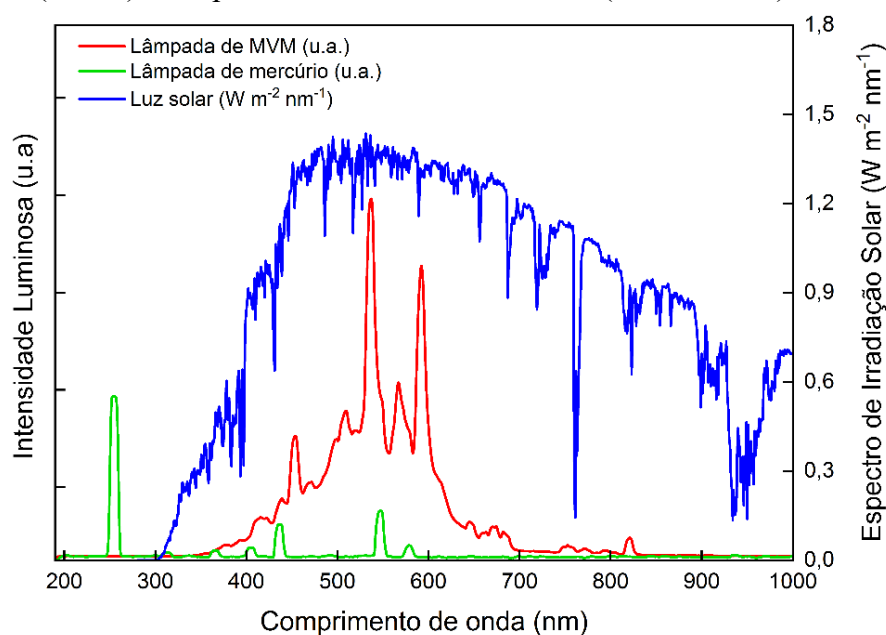
Basalto é uma rocha vulcânica disposta abundantemente na crosta terrestre, e a presença de óxido de ferro e dióxido de titânio foi evidenciada pelas caracterizações realizadas neste presente trabalho, usando diferentes técnicas analíticas. Os centros de ferro

dispersos incluídos dentro da rede de sílica ou alumina das amostras de basalto encorajaram o uso do basalto como catalisador heterogêneo natural aplicado a processos foto-oxidativos, sendo investigadas as eficiências de remoção de atrazina e seus metabólitos por diferentes fontes de irradiação.

5.2 Espectro de emissão das fontes de irradiação

Na Figura 21 estão apresentadas as varreduras espectrais das fontes de irradiação artificiais e o espectro solar (NREL, 2015). O intervalo avaliado na varredura foram os comprimentos de onda que abrangem o ultravioleta (UV, 190-400 nm), passando pela região do visível (vis, 400-800 nm) com a extrapolação ao infravermelho (infra, acima de 800 nm).

Figura 21 - Espectro de emissão das fontes de irradiação: Lâmpada de multi vapor metálico (MVM); Lâmpada de mercúrio; e Luz solar (NREL, 2015).



Fonte: Autora (2023).

Analisando a Figura 21, verifica-se que a lâmpada de mercúrio apresentou em sua varredura de emissão picos estreitos em comprimentos de onda específicos, sendo seu pico característico de maior intensidade localizado na zona UV-C (190-280), mais especificamente no comprimento de onda de 254 nm. Consequentemente, a lâmpada de mercúrio passou a ser chamada de fonte de luz UV-C. Os picos de emissão da lâmpada de multi vapor metálico

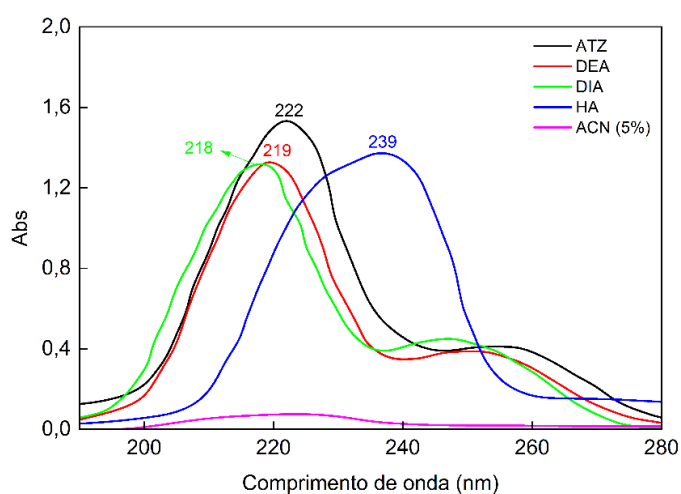
(MVM) se mostraram sobrepostos e majoritariamente localizados no espectro do visível. Portanto, a lâmpada de MVM foi chamada de fonte de luz visível. O espectro de irradiação solar apresentou um intervalo de emissão bem mais amplo que as fontes de irradiação artificiais, e teve como característica predominante a emissão no intervalo vis-infra. Realmente, sabe-se que apenas 3-5% da luz UV está presente no espectro solar, a luz visível representa em torno de 45% da energia emitida, enquanto a infravermelha aproximadamente 50% (SANG; LIU; UMAR, 2015).

5.3 Identificação da atrazina e seus metabólitos

Sabe-se que a atrazina têm alta absorbância em comprimentos de onda na região do ultravioleta, e estudos anteriores já investigaram a detecção do grupo das s-triazinas em comprimentos de onda entre 210 e 250 nm (BALCI et al., 2009; BAELE et al., 2010). Neste presente trabalho foi realizada a varredura do espectro de absorção na zona UV-C (190-280 nm) dos padrões analíticos da atrazina (ATZ) e de seus metabólitos, deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA), com a finalidade de averiguar os comprimentos de onda de máxima absorção destes compostos. Então, as soluções isoladas de cada composto de interesse, na concentração de 20 mg L⁻¹ foram preparadas em acetonitrila (ACN) 5% (v/v), e os espectros obtidos são apresentados na Figura 22.

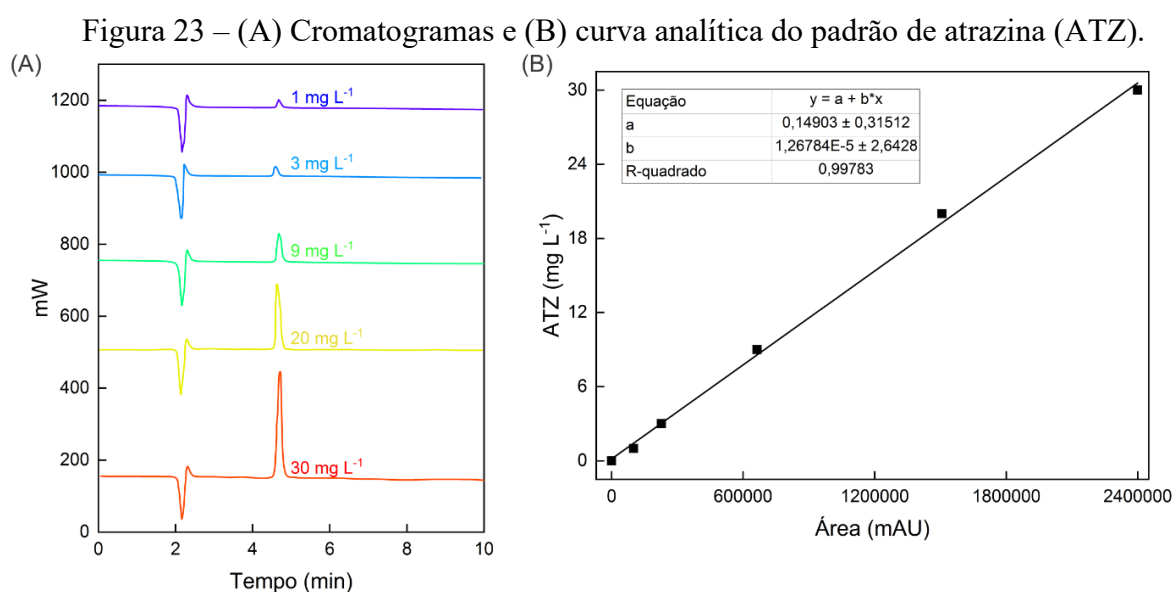
Os comprimentos de onda de máxima absorção encontrados foram 222, 219, 218 e 239 nm para ATZ, DEA, DIA e HA, respectivamente. O método cromatográfico para a determinação da atrazina e seus metabólitos foi, então, estudado no comprimento de onda de 220 nm. Este comprimento de onda é relativamente próximo aos de absorção máxima evidenciados no estudo espectrofotométrico da atrazina e seus metabólitos, em conformidade com Chen et al. (2011) e Garrido-Ramírez et al. (2013) que também selecionaram 220 nm para quantificação da atrazina em HPLC.

Figura 22 - Espectro de absorção das soluções isoladas de atrazina (ATZ), deetilatrastina (DEA), deisopropilatrastina (DIA) e hidroxiatrazina (HA) a 20 mg L^{-1} , e do solvente acetonitrila (ACN) 5% (v/v).



Fonte: Autora (2023).

Assim, inicialmente foi estudada a adaptação do método proposto por Yang et al. (2020) para detecção apenas da atrazina em HPLC. O tempo de retenção identificado foi de 4,49 minutos, e os cromatogramas e a curva analítica obtidos a partir da relação entre a área do pico cromatográfico e a concentração das soluções de atrazina estão apresentados na Figura 23.

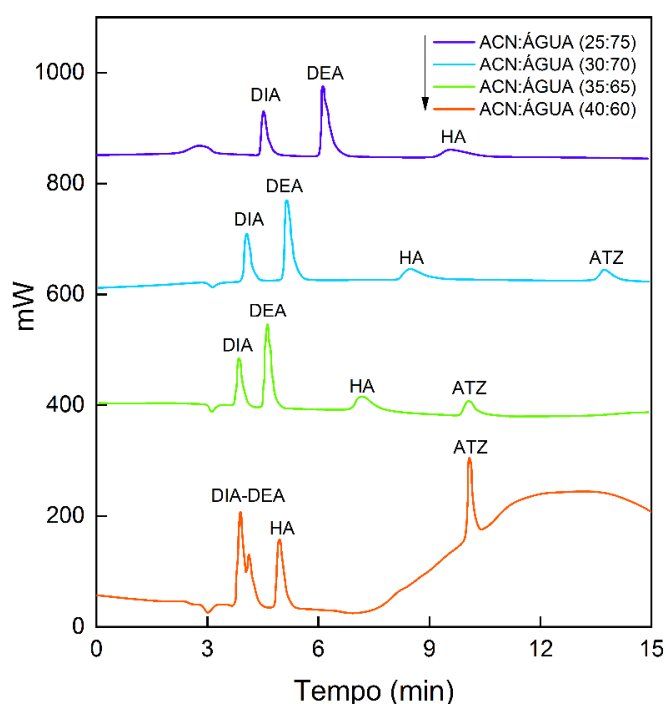


Fonte: Autora (2023).

A partir da curva analítica (Figura 23) feita na faixa de 1-30 mg L⁻¹ foi possível acompanhar a remoção da atrazina nos experimentos de fotodegradação. O método de avaliação dos metabólitos foi escolhido após um estudo de diferentes proporções isocráticas da fase móvel composta por ACN:ÁGUA, isto é, acetonitrila:água, utilizando o princípio da eluição por polaridade. Nestes testes foi injetada uma mistura contendo os padrões de cada composto a 5 mg L⁻¹ preparadas em acetonitrila, e a Figura 24 apresenta os cromatogramas obtidos conforme as fases móveis utilizadas.

Ao empregar o mesmo tipo de coluna analítica de fase reversa, a C18, Sánchez et al. (2020) identificaram e separaram ATZ, DEA e DIA em aproximadamente 16 min sob um gradiente de fase móvel de 30:70 a 50:50 de ACN:(Tampão fosfato, pH 7,1). Analisando o comportamento das eluições da fase móvel apresentado na Figura 24 observou-se, ao se aplicar a proporção da fase móvel isocrática de 25% de ACN e 75% de água, não foi possível identificar todos compostos de interesse de maneira simultânea em até 15 min de aplicação do método cromatográfico, uma vez que a atrazina e a hidroxiatrazina apresentam maior afinidade com a fase apolar (ACN).

Figura 24 - Separação cromatográfica de atrazina (ATZ), deetilatrastina (DEA), deisopropilatrastina (DIA) e hidroxiatrazina (HA) em diferentes fases móveis de acetonitrila e água (ACN:ÁGUA).



Fonte: Autora (2023).

Mas pode-se observar, na Figura 24 que, com o aumento da proporção de ACN na fase móvel, a determinação simultânea dos compostos foi sendo viabilizada. Até que, na fase de proporção de 35:65 (ACN:ÁGUA), foi possível identificar a atrazina e seus metabólitos sem coeluição, apresentando os respectivos tempos de retenção em: 10,15; 4,62; 3,85 e 7,16 min para ATZ, DEA, DIA e HA com um tempo de corrida de 15 min.

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, que se mostrou de acordo com resultados da literatura, o método com fase móvel isocrática de 35:65 (ACN:ÁGUA) foi selecionado e foram construídas as curvas analíticas dos compostos, relacionando a concentração com a área resultante abaixo do pico obtido na corrida cromatográfica. Os coeficientes da reta, assim como, os coeficientes de regressão linear (R^2) resultantes estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes obtidos para equação $y = a + bx$, em que x é a concentração (mg L^{-1}) e y é a área abaixo do sinal obtido em HPLC (mAU), com a faixa de detecção e o coeficiente de regressão linear.

Composto	a	b	Faixa (mg L^{-1})	R^2
ATZ	0,21239845	0,00000283	0,4-20	0,99959
DEA	0,07415699	0,00000356	0,1-20	0,99996
DIA	0,13592026	0,00000345	0,1-20	0,99952
HA	0,57310755	0,00000603	0,1-20	0,99343

Fonte: Autora (2023). ATZ: atrazina; DEA: deetilatraxina; DIA: deisopropilatraxina; HA: hidroxiatraxina.

É importante dizer que na Tabela 9 também estão apresentados a faixa em que foram construídas as curvas analíticas, sendo obtidos valores de R^2 maiores que 0,99. Assim pode inferir que os sinais para cada composto puderam ser detectados e quantificados nas respectivas faixas com confiança.

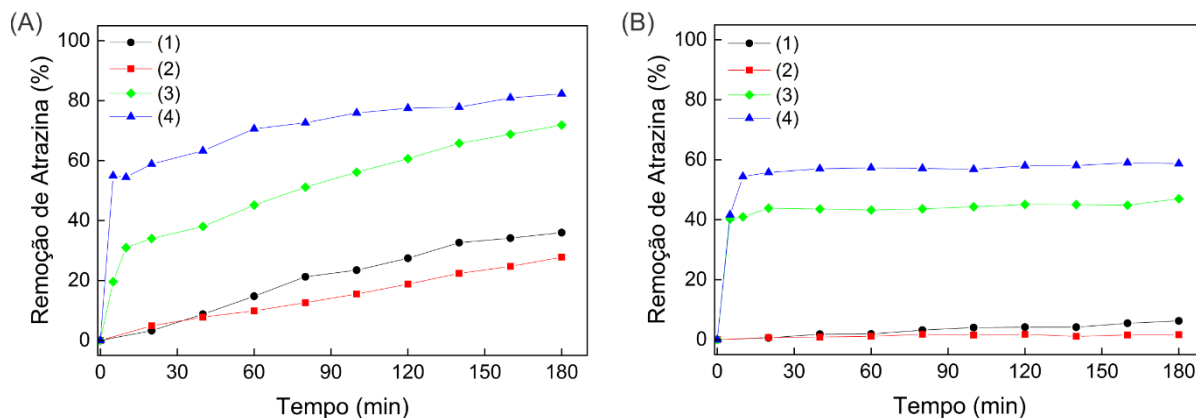
5.4 Estudo de fotodegradação

Este estudo inicial de fotodegradação avaliou de forma isolada e conjunta os principais tipos de processos de foto-oxidação com as fontes de irradiação artificiais selecionadas. O objetivo constituiu em investigar o potencial do pó de basalto como um fotocatalisador

heterogêneo natural comparando os processos de foto-oxidação de fotólise (ausência de agente oxidante e de catalisador), fotocatálise (ausência de agente oxidante e presença de catalisador), fotoperoxidação (presença de agente oxidante e ausência de catalisador) e foto-Fenton (presença de agente oxidante e de catalisador).

As condições experimentais foram adotadas conforme os parâmetros descritos por Yang et al. (2020) em um estudo de foto-Fenton do pesticida atrazina a partir de um catalisador sintético de ferro e titânio. Na Figura 25 estão apresentados os diferentes sistemas tratamentos avalidos (fotólise, foto-catálise, foto-peroxidação e foto-Fenton) aplicando irradiação do tipo UV-C e visível para degradação de uma solução de atrazina (ATZ) a 20 mg L⁻¹ ajustada a pH inicial igual a 3, com catalisador (basalto) a 1 g L⁻¹ e concentração inicial de oxidante (H₂O₂) a 1,6 mM.

Figura 25 – Avaliação da remoção de atrazina (ATZ) sob irradiação de luz (A) UV-C e (B) visível por diferentes tratamentos: (1) Fotólise, (2) fotocatálise, (3) fotoperoxidação, (4) foto-Fenton. Condições experimentais: [ATZ]^o = 20 mg L⁻¹, pH = 3, [basalto] = 1 g L⁻¹, [H₂O₂]^o = 1,6 mM.



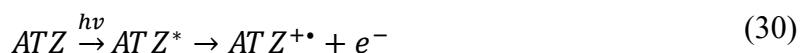
Fonte: Autora (2023).

A fim de avaliar a extensão da fotólise direta, a ATZ foi primeira sujeita apenas à exposição de luz, denominada tratamento “(1)”. Analisando os resultados da Figura 25, observou-se que sob ambas as fontes de luz 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 (35,9%) 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%

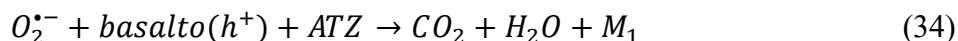
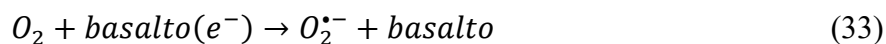
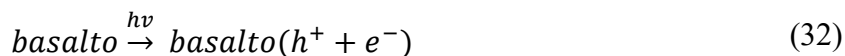
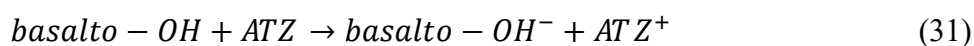
Neste sentido, é majoritariamente sobre irradiação no ultravioleta que a fotólise direta da atrazina é desencadeada, isto é, um cromóforo na estrutura do agrotóxico absorve a energia radiante para formar uma molécula excitada (ATZ^*) resultando nos processos decomposição por homólise, heterólise e/ou fotoionização conforme apresentado nas Equações (28), (29) e (30), respectivamente (REDDY; KIM, 2015),



sendo, M_1 e M_2 as representações de metabólitos intermediários e e^- a energia em forma de elétron liberada na ionização.

Ao estudar o processo de fotólise, Moreira et al. (2017) acompanharam a degradação da atrazina a 3 mg L^{-1} 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, denominado tratamento “(2)”, 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 (31), seguida da excitação do catalisador, Equações (32) e (33), e finalmente, da mineralização da atrazina, Equação (34) (SZCZEPANIK, 2017).



Sendo e^- o elétron da banda de condução, h^+ o buraco na banda de valência, $O_2^{\bullet-}$ um ânion radical superóxido e M_1 um possível metabólico fruto da degradação da atrazina.

Neste trabalho, sob condição de luz UV-C, a aplicação da foto-catálise com basalto, tratamento “(2)”, a atrazina foi removida em 27,8%, e sob condição de luz visível o processo de foto-catálise não teve efeito significativo, proporcionando aproximadamente 1,7% de remoção, ambos resultados após 180 min. Diante destes resultados, inferidos a partir da aplicação condições preliminares propostas, pode-se concluir que o processo de foto-catálise, (2), não se mostrou mais eficiente que o processo de fotólise, (1).

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.

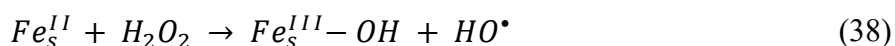
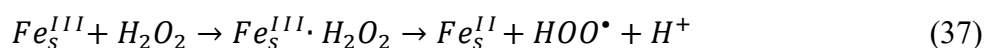
No processo de foto-peroxidação as ligações químicas presentes na atrazina são quebradas por radicais $HO^\bullet$ produzidos como mostrado nas Equações (35) e (36), promovendo assim, mais oxidação que nos tratamentos anteriores e aumentando a eficiência (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



Rozas et al. (2017) estudaram a degradação da ATZ a $2,6 \text{ mg L}^{-1}$ sob um feixe de irradiação de lâmpadas de vapor de mercúrio (UV-C) com adição de H_2O_2 a 10 mg L^{-1} , e concluíram que a remoção da ATZ foi diretamente proporcional a dosagem de irradiação: atingindo 53% quando 100 mJ cm^{-2} , 73% quando 300 mJ cm^{-2} e 97% para dosagem de 900

mJ cm⁻². No tratamento denominado “(3)”, a foto-peroxidação, a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 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/H₂O₂ que favorece a clivagem homolítica do H₂O₂, porém tal mecanismo deve ser aplicado com concentração de H₂O₂, formação de HO•, intensidade de luz UV e pH apropriados (DE OLIVEIRA et al., 2020).

Ainda de acordo com os resultados analisados da Figura 25, verificou-se que a maior remoção foi obtida no tratamento denominado “(4)” sob o efeito sinérgico de ambos os fatores adicionados às fontes de irradiação, o H₂O₂ 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 (37), e até mesmo pela geração do radical hidroxila, Equações (38) e (39), para subsequente degradação da ATZ, Equação (40) (LU et al., 2021b; PLAZA; ARENCIBIA; LÓPEZ-MUÑOZ, 2021).



Sendo Fe_s^{II} e Fe_s^{III} o ferro II e III na superfície do basalto, e HOO• e HO• os radicais hidroperoxila e hidroxila, respectivamente. 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 H₂O₂ e Fe_s^{III}-OH (LIN; GUROL, 1998) ou por um mecanismo sem radicais em que o composto adsorvido e H₂O₂ reagem na superfície do catalisador (ANDREOZZI et al., 1999). No entanto, não há concordância na

literatura sobre a mecanismo de oxidação em sistemas heterogêneos do tipo Fenton, e há casos em que mais de uma via é sugerida.

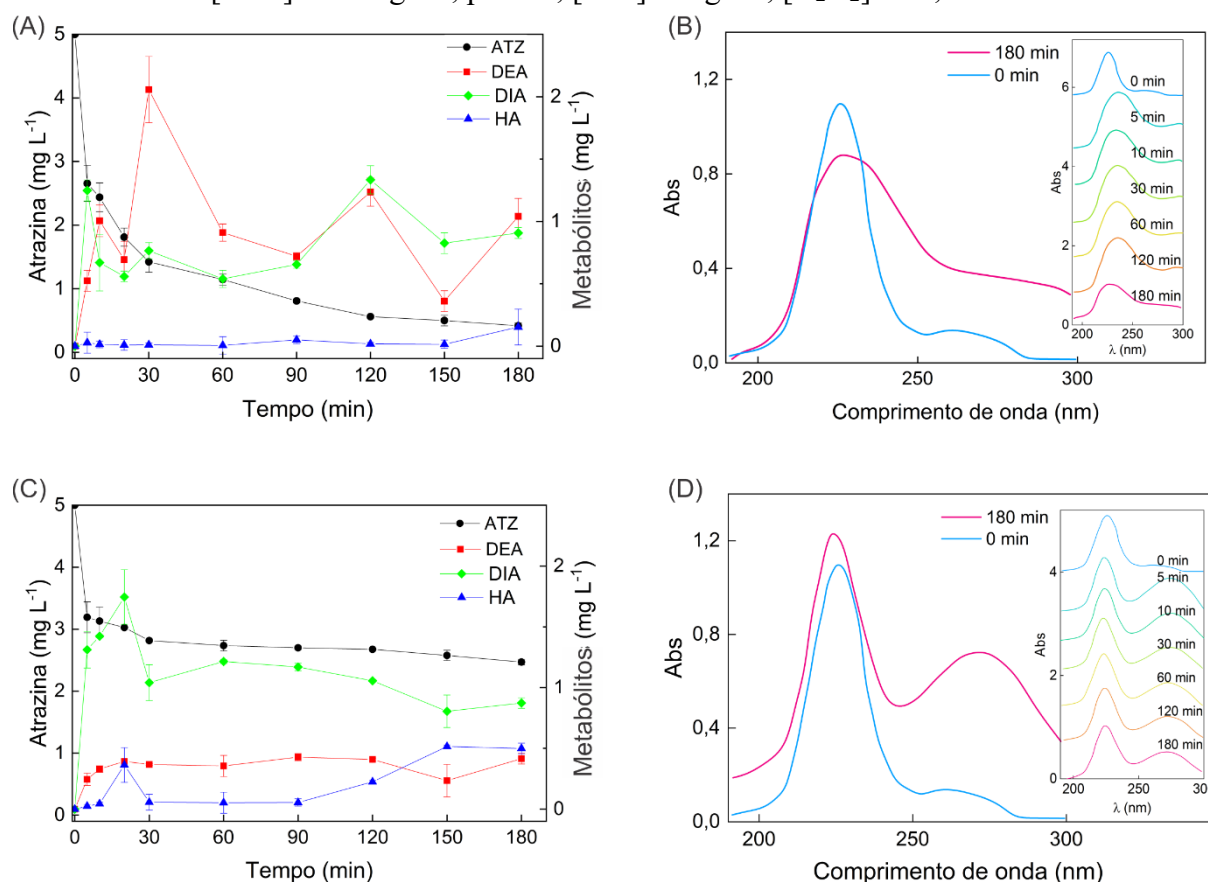
Além do ferro, a presença de dióxido de titânio no basalto com uma porcentagem de 3,23% também pode ter promovido o bom desempenho do foto-Fenton. Ayed et al. (2021) e Lu et al. (2021b) realizaram estudos com resultados bem efetivos aplicando minerais naturais contendo Fe_2O_3 e TiO_2 em sua composição na degradação de efluentes têxteis de matrizes reais pelo foto-Fenton. Portanto, a degradação da atrazina pelo processo foto-Fenton sob ambas as fontes de irradiação artificiais (UV-C e visível) foi avaliada e otimizada na próxima seção quanto aos parâmetros operacionais do processo.

5.5 Otimização dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton

Como já mencionado, o pesticida atrazina têm baixa absorção ao solo, porém forte persistência e fácil migração, logo, o nível desta espécie nas águas superficiais varia sazonalmente, com as maiores concentrações encontradas nos meses de primavera e verão (YANG et al., 2021). Assim, com o intuito de se realizar um estudo mais próximo possível das condições em que a atrazina é encontrada na natureza em períodos de chuvas, período este em que acontece a lixiviação dos campos agrícolas, foi estabelecida que a concentração inicial experimental fosse fixada em 5 mg L^{-1} , aproximadamente $20 \text{ }\mu\text{M}$. Em vista disso, previamente ao estudo de otimização, foi utilizada a atrazina a 5 mg L^{-1} na qual foi submetida ao processo foto-Fenton mantendo os mesmos parâmetros do estudo de fotodegradação da seção anterior, conforme pode ser verificado na Figura 26. Nesta Figura estão apresentadas as cinéticas de degradação da atrazina (ATZ) e as cinéticas de formação dos seus metabólitos, deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA) sob irradiação de luz UV-C (Figura 26A) e visível (Figura 26C).

Ao analisar a concentração dos compostos, observa-se que a magnitude da remoção de ATZ e do aparecimento de DEA e DIA são superiores no processo em UV-C, como previsto teoricamente e experimentalmente anteriormente. Porém sob ambas as fontes de radiação, a formação de DEA e DIA é revelada nos primeiros minutos de reação. De forma assíncrona aos metabólitos DEA e DIA, a hidroxiatraxina tem sua formação relatada posteriormente, indicando que inicialmente a principal via de degradação seria $\text{ATZ} > \text{DEA}$ e DIA , e posteriormente a via por $\text{ATZ} > \text{HA}$ apresentados na Figura 27.

Figura 26 – Concentração e varredura espectral UV da atrazina e metabólitos durante foto-Fenton sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. Condições experimentais: $[ATZ]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{B-B}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$.



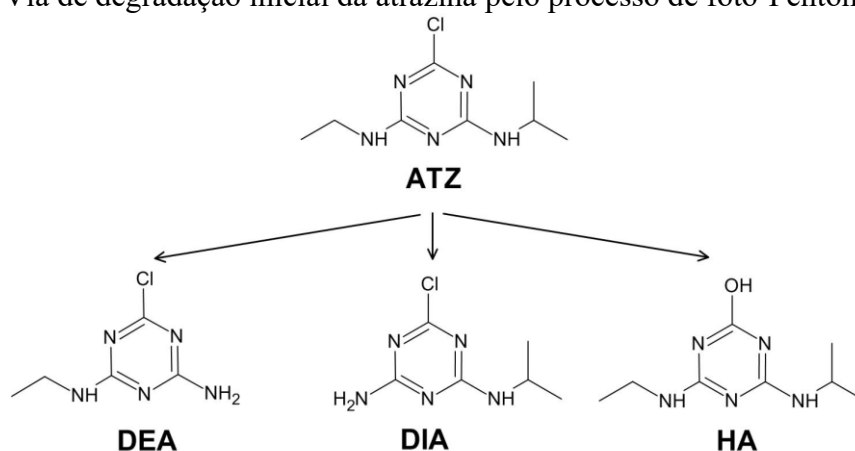
ATZ: atrazina; DEA: deetilatraxina; DIA: deisopropilatraxina; HA: hidroxiatraxina.
Fonte: Autora (2023).

De acordo com Xu et al. (2019) os radicais provindos da hidrólise do agente oxidante tendem a atacar o sistema molecular mais rico em sítios eletrônicos, que seriam as cadeias laterais da atrazina com alquilaminas. Deste modo, a desalquilação pode ter sido favorecida, sendo que estes produtos desalquilados são considerados menos tóxicos do que a ATZ (RALSTON-HOOPER et al., 2009). Na segunda possível via de degradação, há a inserção de um radical hidroxila no lugar do cloro na molécula de atrazina, isto é, o mecanismo de hidroxilação. O produto desta via, a hidroxiatraxina (HA), é mais estável que a ATZ, pois apresenta a forma hidroxila em seu anel aromático permitindo a ressonância eletrônica da ligação C-OH (WOJNÁROVITS; TAKÁCS, 2014).

Segundo Moreira et al. (2017) a hidroxilação pode acontecer pela ação do processo de fotólise da atrazina em meio aquoso. Choi et al. (2013) estudaram a degradação da atrazina em solução aquosa por processos UV ou UV/H₂O₂, sendo que a mineralização completa da

atrazina não foi observada no processo de irradiação UV, resultando na produção de hidroxiatrazina (HA). Além disso Choi et al. (2013) relataram que tanto nos processos de fotólise quanto de foto-peroxidação acontece a descloração seguida de hidroxilação da atrazina. Ao estudar o processo foto-Fenton heterogêneo da atrazina, Yang et al. (2020) identificaram que a via de degradação foi a desalquilação da atrazina, formando primeiramente deetilatrastina (DEA) e depois deisopropilatrastina (DIA).

Figura 27 – Via de degradação inicial da atrazina pelo processo de foto-Fenton heterogêneo.



ATZ: atrazina; DEA: deetilatrastina; DIA: deisopropilatrastina; HA: hidroxiatrazina.

Fonte: Autora (2023).

Ao analisar a Figura 26 podem ser visualizadas as varreduras no espectro do ultravioleta da solução de ATZ inicial e pós processos foto-Fenton em UV-C e visível. Em ambas as varreduras após 180 min de reação foi possível notar a deformação do espectro em relação ao tempo de 0 min que representa a solução de ATZ em concentração de 5 mg L^{-1} e pH em 3.

Na varredura espectral da amostra sob irradiação UV-C (Figura 26B) observa-se que há a diminuição do pico de absorbância, mas não seu desaparecimento, este comportamento sugere que apesar da remoção de atrazina ter sido significativa (91,8%) pode ter ocorrido a formação de metabólitos com picos de absorção parecidos. Na varredura espectral da amostra após o foto-Fenton em luz visível (Figura 26D), houve o aumento do pico de absorção no espectro do ultravioleta em relação a solução inicial de ATZ. Isto pode ser justificado pela sobreposição dos picos dos metabólitos adicionados ao teor restante não degradado de 49,2% de atrazina (Figura 26C).

No estudo realizado por Chen et al. (2011) a atrazina foi completamente degradada pelo processo de micro-ondas/UV/H₂O₂ em um tempo muito curto de 20 min, porém ainda foi possível visualizar absorbâncias da mesma ordem da solução inicial ao fim do processo. Segundo os autores espectro da atrazina é caracterizado por uma banda intensa em torno de 220 nm e após irradiação com luz UV, novas absorções cresceram em torno de 210 nm e 230 nm, indicando que a irradiação UV induziu a perda completa das cadeias laterais da atrazina e a substituição amino por grupos hidroxila, indicando uma conversão para os seus metabólitos primários. Moreira et al. (2017) aplicaram o processo de micro-ondas/UV para remover atrazina com consequente formação de produtos de degradação, que pôde ser acompanhado pelo aparecimento de novas bandas absorção. Assim, os autores constaram que a degradação da atrazina possui compostos com maior absortividade molar na região de 240 nm, como a hidroxiatrazina (HA), sendo que para uma melhor avaliação do decaimento da atrazina e formação dos metabólitos foi necessário o monitoramento por análise cromatográfica, HPLC.

Neste contexto, vale salientar, a importância de avaliar e otimizar os parâmetros operacionais do processo foto-Fenton, uma vez que é a partir da reação entre o agente oxidante e o catalisador sob a fonte de irradiação que se dá a geração de radicais, responsáveis pela decomposição tanto da atrazina quanto de seus metabólitos (HE et al., 2019).

5.5.1 Efeito do pH na eficiência de remoção de atrazina

Uma vez que o pH afeta as eficiências de remoção do processo foto-Fenton, a sua otimização é necessária. Nesta etapa apenas pH foi modificado e as demais condições de concentração de ATZ a 5 mg L⁻¹, 1 g L⁻¹ de basalto e 1,6 mM de H₂O₂ foram mantidas. A cinética dos experimentos de foto-Fenton resultantes da investigação de diferentes pHs iniciais na faixa de 2 a 7 sob ambas as fontes de irradiação de luz foram descritas na Figura 28.

Estudos anteriores relataram em demasia que uma alta eficiência do processo Fenton homogêneo pode ser obtida em pH próximo a 3, e quando é adicionada uma fonte de radiação ao processo isto tende a se repetir principalmente devido à maior presença de espécies de íons de Fe²⁺ (ZHOU et al., 2020b). De forma geral os processos oxidativos avançados se beneficiam na presença de meio acidificado, e isto se deve ao fato de que em pHs mais elevados há a diminuição da geração de radicais, e mais precisamente no processo Fenton

convencional, há a extinção dos íons ferrosos livres pela precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis (MARSON et al., 2022).

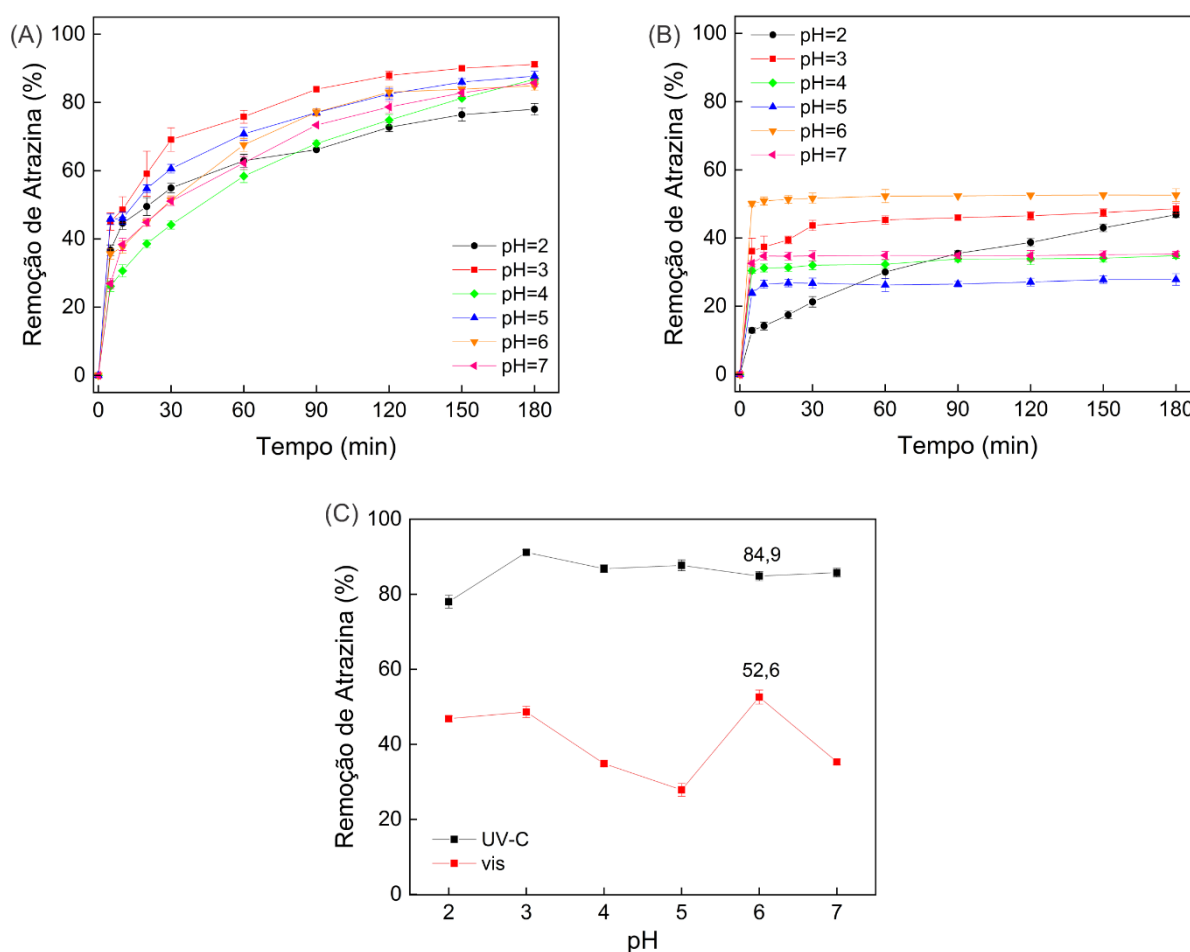
Quando se trata do processo Fenton heterogêneo as reações possuem um caráter não convencional por não utilizar íons de Fe^{2+} livre, neste caso a regeneração do Fe_s^{II} se torna a principal responsável pela geração de $\text{HO}^\bullet$ (ROMERO et al., 2020). Por isso ao aplicar os catalisadores heterogêneos em processos do tipo-Fenton o papel das interações ácido-base precisa de mais atenção. As propriedades catalíticas dos óxidos metálicos podem ser determinadas pela sua acidez e basicidade e grupos hidroxila geralmente são encontrados nas superfícies de óxidos metálicos (SALEH et al., 2022). Esses grupos $-\text{OH}$ se formaram na superfície comportando-se como sítios ácidos de Brönsted, enquanto os ácidos de Lewis estão localizados em cátions metálicos, desencadeando assim a reação Fenton em pH atípico (BUSCA, 2014).

As condições levemente ácidas usadas neste trabalho ($\text{pH} \approx 6$) proporcionaram uma máxima de remoção de atrazina pelo processo foto-Fenton sob luz visível de aproximadamente 52,6% após 180 min. Corroborando com a avaliação do Fenton tradicional, sob fonte de irradiação UV-C quando o valor de pH inicial foi 3 o efeito de degradação catalítica da atrazina foi mais significativa, e a taxa de degradação atingiu para 91,8% após 180 min. No entanto, na faixa de pH 3 até 7, a taxa de degradação da reação por 180 min pode ser mantida acima de 84%, provavelmente devido a superfície em torno das partículas do basalto composta majoritariamente por sílica e alumina tender a ser rica em sítios ácidos. Isto pode ter proporcionado um bom ambiente de reação para a geração de $\text{HOO}^\bullet$, pois assim o H_2O_2 adsorvido na superfície do catalisador pode ser rapidamente decomposto para gerar esse radical (YANG et al., 2020).

Saleh et al. (2022) selecionaram o pH 6 como pH ótimo na degradação de corantes pelo processo Fenton heterogêneo utilizando pó basalto como catalisador a 1 g L^{-1} e H_2O_2 a 12 mM e alcançaram remoções de 85% a 95% após 120 min. Ayed et al. (2021) seguiram na mesma linha de degradação de corantes e adotaram o pH em sua forma livre (*circumneutral*) durante o processo foto-Fenton sob luz UV-C. Nestas condições os autores relataram uma remoção de 98% após 180 min utilizando um mineral natural a base de ferro a 1 g L^{-1} e H_2O_2 a 30 mg L^{-1} . Segundo Di Cesari et al. (2020) a vantagem de utilizar catalisadores com óxido de ferro está relacionada exatamente à possibilidade de operar efetivamente o processo em condições de pH neutro. Rezaei e Vione (2018) relataram que, em uma configuração de

processo com compartimentos fisicamente separados de corrosão, materiais de ferro com valência zero podem aumentar a degradação de contaminantes antes dificilmente oxidados por reação foto-Fenton, mesmo assumindo valores de pH próximos a neutralidade.

Figura 28 - Efeito do pH no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de atrazina (ATZ) após 180 min de reação. Condições experimentais: $[ATZ]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[B-B] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Assim, pode-se concluir que o processo oxidativo do tipo foto-Fenton heterogêneo pode ser eficiente em condições de neutralidade, mas não em pH alcalino. De fato, existe um interesse crescente em criar condições de trabalho mais favoráveis à reação de Fenton e as pesquisas atuais buscam utilizar reagentes de menor impacto ambiental, principalmente ampliando a faixa de pH para próximo a neutralidade, com o objetivo de obter resultados ótimos diminuindo os custos adicionais de reagentes necessários para o ajuste de pH do

efluente pré e pós-tratamento. Portanto, foi estabelecido que nas etapas seguintes da otimização da degradação da atrazina por foto-Fenton heterogêneo, o pH inicial seria de 6.

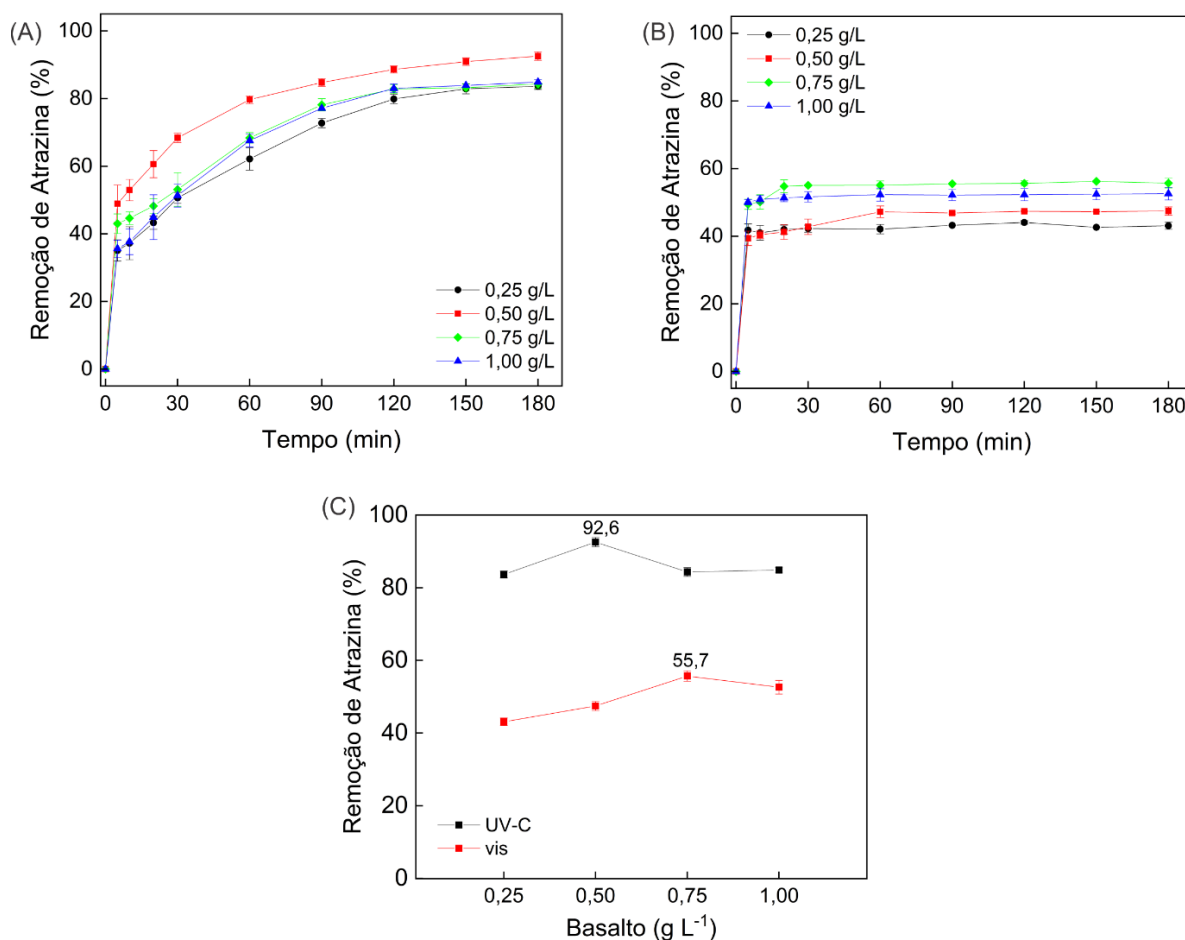
5.5.2 Efeito da quantidade de basalto na remoção de atrazina

Teoricamente doses de catalisador mais altas resultam na maior oxidação dos compostos presentes no meio devido ao aumento dos sítios ativos disponíveis para a decomposição catalítica de H_2O_2 , no entanto, há uma dosagem ótima de catalisador para que não ocorra a agregação de partículas e consequente diminuição da penetração da luz visível na solução, reduzindo a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ (DRUMM et al., 2022). Levando em conta esta perspectiva, o efeito do montante de catalisador utilizado na oxidação foto-Fenton do pesticida atrazina foi avaliado variando de 0,25 a 1 g L^{-1} e mantendo constante os demais parâmetros operacionais conforme a seção anterior: $[\text{ATZ}]^\circ = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]^\circ = 1,6 \text{ mM}$, sendo que os resultados estão apresentados na Figura 29.

Verifica-se pela Figura 29 que a eficiência de remoção da atrazina aumentou com o acréscimo da quantidade de basalto de 0,25 g L^{-1} para 0,50 g L^{-1} (Figura 29C), indicando que uma concentração de catalisador inferior a 0,50 g L^{-1} não foi suficiente para a remoção do pesticida. Essa tendência permaneceu ao ser aplicado 0,75 g L^{-1} de basalto no processo sob irradiação visível, com remoção de aproximadamente 55,7%, e foi prejudicada no experimento subsequente quando 1,00 g L^{-1} do catalisador foi adicionado. Contudo, ele não foi verificado para o processo sob irradiação UV-C, indicando que a quantidade ideal de basalto para o processo foto-Fenton em ultravioleta foi de 0,50 g L^{-1} com remoção de aproximadamente 92,6% de atrazina após 180 min.

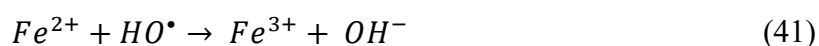
No que diz respeito a degradação da atrazina, sabe-se que a emissão de energia no espectro do ultravioleta tem um efeito maior do que a visível. Logo, a eficiência melhorou à medida que o montante de catalisador foi aumentado para alcançar uma remoção máxima 0,5 g L^{-1} e então foi diminuída para maiores quantidades de basalto, devido ao aumento da opacidade da solução aquosa, que impede a penetração de fótons (WU et al., 2020).

Figura 29 - Efeito da quantidade de basalto bruto (B-B) no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de atrazina (ATZ) após 180 min de reação. Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{H}_2\text{O}_2]^o = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Xu et al. (2016) analisaram o efeito fotocatalítico da ação $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação de efluente sintético de esgoto contendo o corante Vermelho6B e afirmaram que o aumento da fonte de ferro além do limite ótimo causa o consumo dos radicais hidroxila conforme a reação colateral da Equação (41). Isto acarreta a diminuição da eficiência da degradação, logo, a relação entre os reagente e catalisadores Fenton e a taxa de remoção precisa ser investigada para se atingir alta eficiência de degradação.



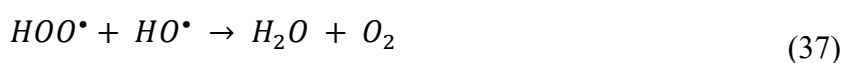
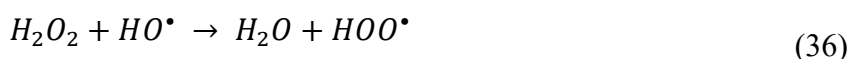
Além disso, vale ressaltar que a dosagem ótima de catalisador heterogêneo Fenton de fonte argilo-mineral tem sido estimada em estudos recentes, sendo que o montante ideal de catalisador se encontra restrito ao intervalo de concentrações de 0,5 até 2,0 g L^{-1} (HOU et al.,

2019; LU et al., 2021b; ZENG et al., 2017). Neste presente trabalho foi determinado e estabeleceu-se que as concentrações ótimas de 0,75 e 0,50 g L⁻¹ fossem adotadas para os consequentes experimentos foto-Fenton sob irradiação visível e UV-C, respectivamente.

5.5.3 Efeito da dosagem de H₂O₂ na remoção de atrazina

Agindo como um acceptor de elétrons, o H₂O₂ é a principal fonte de HO• durante a reação de foto-Fenton. De acordo com as Equações (29) e (30) citadas anteriormente, na reação de H₂O₂ com atrazina, teoricamente, a concentração de H₂O₂ necessária para mineralizar completamente 5 mg L⁻¹ de atrazina é cerca de 0,8 mM. Assim, para avaliar os efeitos da concentração inicial de H₂O₂ na remoção da atrazina a sua concentração variou de 0,8 a 6,4 mM mantendo os outros parâmetros fixados na pré-otimização realizada até esta seção: [ATZ]^o = 5 mg L⁻¹, pH = 6 e [B-B] = 0,50 g L⁻¹ (UV-C) ou 0,75 g L⁻¹ (vis).

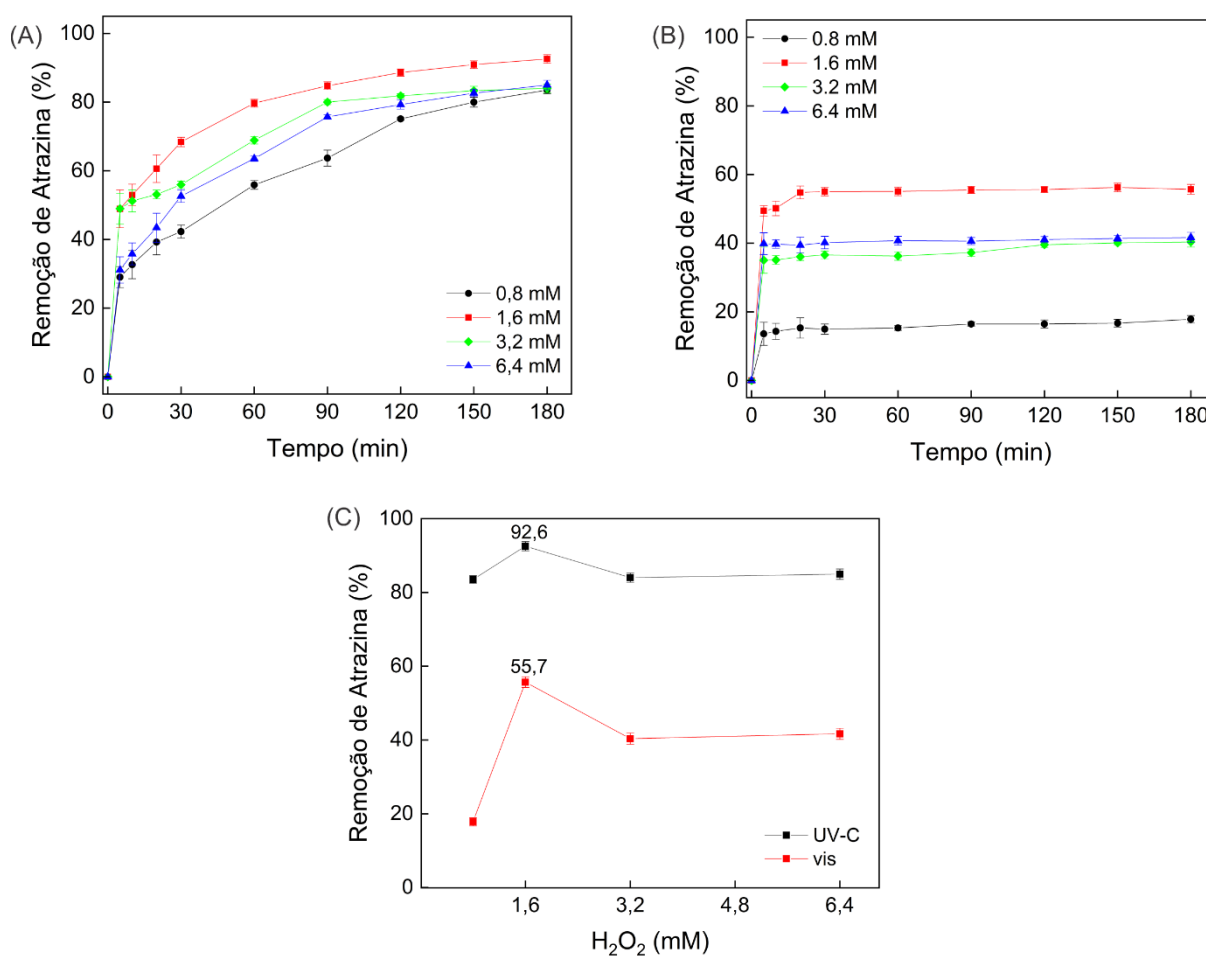
Conforme ilustrado na Figura 30, em um primeiro momento, quando a concentração de H₂O₂ usado passou de 0,8 para 1,6 mM, a eficiência de remoção de ATZ no processo foto-Fenton aumentou de 83,5 para 92,6%, e de 17,8 para 55,7%, sob irradiação UV-C e visível, respectivamente. Além disso, à medida que a concentração de H₂O₂ empregada foi maior, sendo de 3,2 e 6,4 mM, a taxa de degradação estabilizou em aproximadamente 84±1% sob UV-C e por volta de 41±1% sob luz visível. Esse comportamento sugere que o aumento da concentração de H₂O₂ no sistema de reação acelerou a taxa de produção de HO•, acelerando assim a degradação de atrazina, e quando a concentração de H₂O₂ continua a aumentar mais de duas vezes da concentração teórica de mineralização, se evidencia o efeito inibitório da degradação da atrazina, pois o H₂O₂ não é apenas um precursor para a formação de HO•, mas também um capturador de HO• (LIU et al., 2019). As Equações (36) e (37) descrevem o mecanismo que rege a eliminação do radical HO• devido ao excesso de peróxido de hidrogênio durante o processo foto-Fenton (SAYED et al., 2018).



Logo, concentrações mais altas de H₂O₂ fornecem mais HO• para a degradação de atrazina, mas quantidades excessivas de H₂O₂ podem aumentar a capacidade de eliminação dos radicais ativos e reduzir a eficiência da degradação (ESLAMI et al., 2020). Em

conformidade, Burgos-Castillo et al. (2018) estudaram o processo eletro-Fenton para degradação de lodo urbano de digestão anaeróbia e afirmaram que a deficiência de $\text{HO}^\bullet$ gerada por excesso de H_2O_2 diminui a taxa da degradação de poluentes orgânicos, e essa prática não é incentivada quando se consideram os custos de investimento dos processos.

Figura 30 - Efeito da dosagem de H_2O_2 no processo foto-Fenton sob luz (A) UV-C e (B) visível, e (C) remoção de ATZ após 180 min de reação. Condições experimentais: $[\text{ATZ}]^\circ = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-B}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis).



Fonte: Autora (2023).

Yang et al. (2020) estabeleceram a concentração ótima de 1,6 mM de H_2O_2 para remover 95,4% da atrazina a 10 mg L^{-1} em pH ajustado a 3 pelo processo foto-Fenton heterogêneo com um catalisador sintetizado de óxidos de ferro e titânio a $1,00 \text{ g L}^{-1}$. Shi et al. (2020) avaliaram a remoção de atrazina a 15 mg L^{-1} e pH *circumneutral* pelo processo foto-Fenton heterogêneo com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de sulfeto de ferro (Fe_3S_4) como catalisador, adotando 4,5

mM de H_2O_2 como concentração ótima para remover mais que 99% de atrazina. Após análise dos resultados do presente trabalho foi adotada como ótima a dosagem de 1,6 mM de H_2O_2 no processo foto-Fenton heterogêneo com basalto, um mineral natural, como catalisador para degradação da atrazina e seus metabólitos, sendo que as demais condições foram: $[\text{ATZ}]^\circ = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ e $[\text{B-B}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) ou $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis).

5.6 Avaliação do processo foto-Fenton em condições ótimas

Definidas as condições ótimas da remoção da atrazina a 5 mg L^{-1} com pH ajustado inicialmente a 6, pó de basalto de $0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) ou $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis) e 1,6 mM de H_2O_2 , acompanhou-se o decaimento da concentração de atrazina em comparação com a formação de seus metabólitos ao longo do tempo da reação, assim como as varreduras espectrais das amostras no ultravioleta. Os resultados com as respostas mencionadas anteriormente estão apresentados na Figura 31.

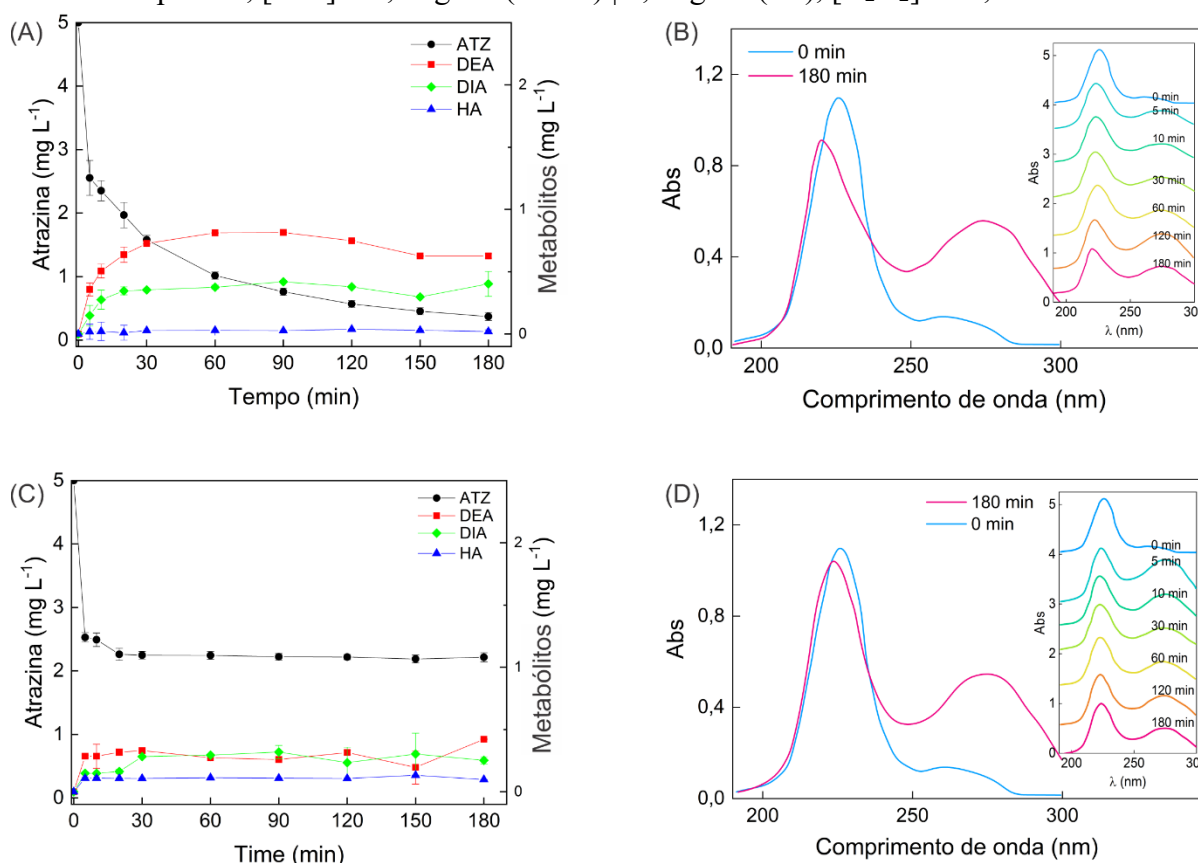
As reações de degradação da atrazina foram investigadas novamente para avaliar o impacto da otimização do processo foto-Fenton heterogêneo. Para isso foram feitas a identificação e análise dos perfis de concentração dos metabólitos formados ao longo de 180 min no sistema basalto/ H_2O_2 /UV-C (Figura 31A) e basalto/ H_2O_2 /vis (Figura 31C).

Em condições ótimas foi possível verificar a formação dos metabólitos deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA), mas em menores concentrações e com perfil de formação mais estável, isto é, a via de degradação da atrazina majoritária seguiu a formação destes metabólicos nos primeiros minutos de degradação. Em ambos os processos foto-Fenton, no que se refere ao composto hidroxilado HA, sua detecção teve resultado abaixo da faixa limite em que foi feita a curva de calibração, isto é, valores menores que $0,1 \text{ g L}^{-1}$. De fato, a prevalência de oxidação alquílica na via de degradação inicial também já foi relatada para sistemas foto-Fenton, em que a HA foi detectada nos estágios iniciais da reação, mas em pequena proporção em comparação com DEA e DIA (CHAN; CHU, 2006).

As varreduras espectrais das amostras também foram acompanhadas durante a reação foto-Fenton nas condições ótimas do processo sob UV-C (Figura 31B) e sob luz visível (Figura 31D). Ao analisar os perfis gráficos nota-se que após 180 min os picos de absorção se mostraram menores do que foi obtido pelo traçado ao início do processo. Especialmente para o resultado após aplicação da lâmpada de mercúrio há o deslocamento evidente do pico para o

comprimento de onda de 218,3 nm. Este comprimento de onda é característico da substância DIA e bem próximo em 219 nm pode ser aferido o comprimento de onda de DEA, representando a formação dos metabólitos da atrazina, e conseqüentemente, corroborando com os resultados encontrados para os perfis de concentração. No caso da fotodegradação sob irradiação visível, o deslocamento não se mostrou significativo. Uma justificativa plausível é o fato de ainda continuar existindo a sobreposição do pico da atrazina com os picos dos seus subprodutos formados, considerando a relevância do teor residual de atrazina ao fim de aplicação do processo (CHEN et al., 2011).

Figura 31 - Concentração e varredura espectral UV da ATZ e metabólitos durante foto-Fenton sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-B] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[\text{H}_2\text{O}_2]^o = 1,6 \text{ mM}$.



ATZ: atrazina; DEA: deetilatraxina; DIA: deisopropilatraxina; HA: hidroxiatraxina.

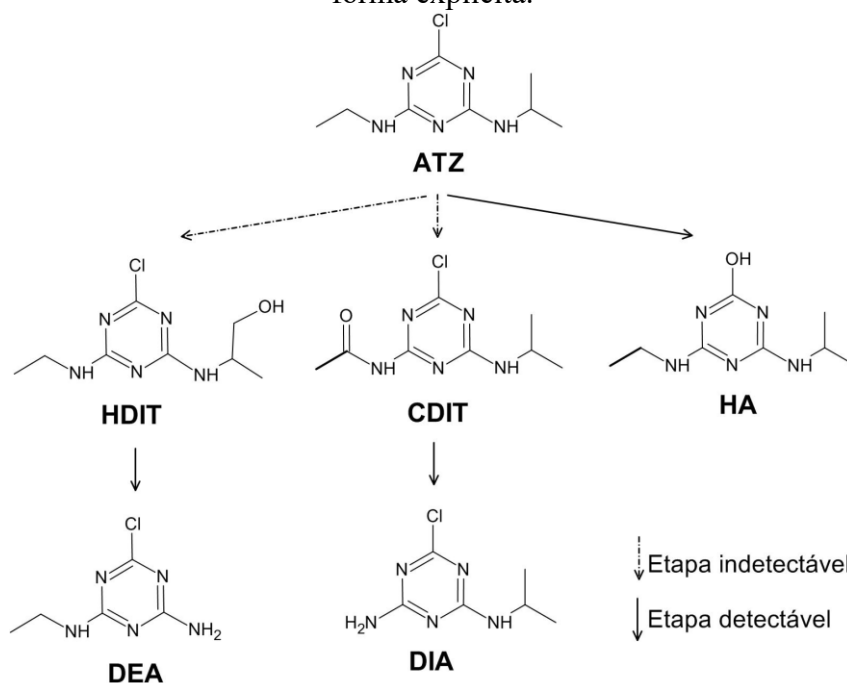
Fonte: Autora (2023).

Segundo Chan e Chu (2005) o mecanismo de degradação por oxidação avançada Fenton pode ser iniciado por três reações diferentes: i) subtração do H do carbono secundário

e introdução de um átomo de oxigênio por radicais $\text{HO}\cdot$ ou espécies de oxi-ferréricas de alta valência, obtendo o álcool correspondente: 2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina (HDIT); ii) oxidação alquílica através da abstração do H do carbono secundário da cadeia alquilamino, formando o derivado amida: 2-cloro-4-isopropilamino-6-acetamido-1,3,5-triazina (CDIT); e iii) descloração pelo ataque de $\text{HO}\cdot$ ao anel de s-triazina na posição 2, gerando o hidroxilado: HA. As reações “i” e “ii” acontecem de forma instantânea, e os produtos CDIT e HDIT, que são muito instáveis e de difícil detecção, rapidamente formam os compostos DEA e DIA conforme ilustrado na via de degradação da Figura 32 (PLAZA et al., 2022).

Em busca do aprimoramento do processo de degradação da atrazina sob as condições ótimas estabelecidas para oxidação foto-Fenton heterogênea empregando basalto, foi proposto a avaliação da estabilidade e da reusabilidade do catalisador após tratamento térmico a 600 °C, além da investigação dos efeitos de toxicidade aguda nas soluções pré e pós tratamento, e por fim, a aplicação em sistema de fonte de irradiação natural (solar) seguida do cálculo das constantes de taxa de reação e adequação aos modelos cinéticos de ordem: zero, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Figura 32 - Via de degradação inicial da atrazina pelo processo de foto-Fenton heterogêneo na forma explícita.



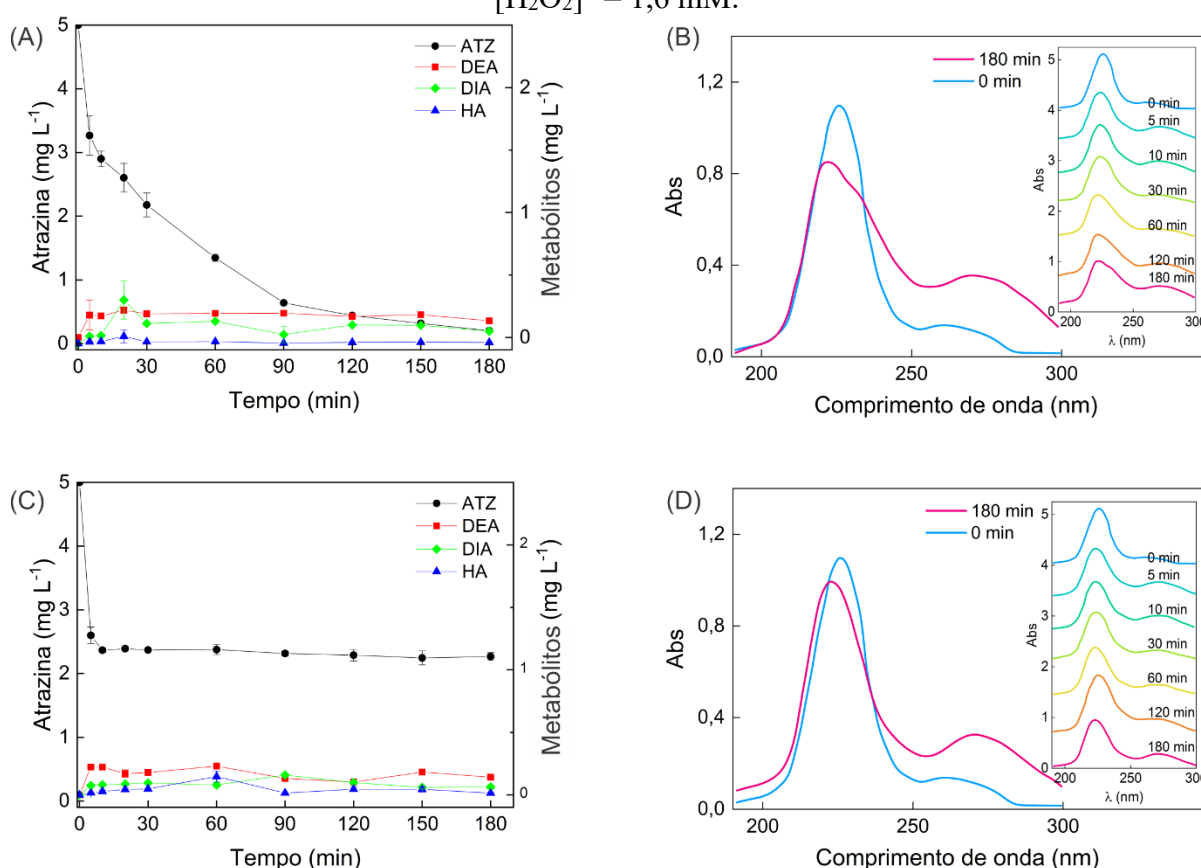
ATZ: atrazina; HDIT: 2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina; CDIT: 2-cloro-4-isopropilamino-6-acetamido-1,3,5-triazina; DEA: deetilatrastazina; DIA: deisopropilatrastazina; HA: hidroxiatrazina. Fonte: Adaptado de Plaza et al. (2021).

5.6.1 Estabilidade térmica e reusabilidade do catalisador

Após o procedimento de sinterização do pó de basalto a 600°C por duas horas, a nova amostra B-600 foi empregada nos processos foto-Fenton UV-C e visível nas condições ótimas já estimadas ($[\text{ATZ}]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-600}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[\text{H}_2\text{O}_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$), com a finalidade de avaliar seu caráter de estabilidade térmica. Os resultados da degradação atrazina e da formação dos metabólitos ao longo do tempo de reação, assim como as varreduras espectrais UV estão apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Concentração e varredura espectral UV da ATZ e metabólitos durante foto-Fenton com basalto sinterizado sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível.

Condições ótimas: $[\text{ATZ}]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-600}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[\text{H}_2\text{O}_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$.



ATZ: atrazina; DEA: deetilatraxina; DIA: deisopropilatraxina; HA: hidroxiatraxina.

Fonte: Autora (2023).

Ao analisar esta Figura pode-se observar que os metabólitos da via de degradação inicial da atrazina foram quantificados em concentrações inferiores às concentrações obtidas

no processo foto-Fenton com basalto bruto, B-B (Figura 31). Segundo Garrido-Ramírez et al. (2010) o tratamento térmico pode desencadear a formação de pilares, onde os átomos de ferro intercalados são convertidos em conjuntos hidroximetálicos correspondentes criando meso e microporos (Figura 5 5) que facilitariam a adsorção e consequentemente os processos de fotocatalise e o foto-Fenton. Além disso, Lemma et al. (2015) trataram termicamente diferentes argilas da Província de Buenos Aires (Argentina) e observaram a formação do Fe_2O_3 na superfície do mineral em temperaturas de calcinação em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$, indicada também pela coloração avermelhada do resíduo sinterizado. Figura 34 estão ilustradas as fotos das amostras de basalto antes e após o tratamento térmico à temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Grassi et al. (2020) realizaram um estudo de degradação do corante amaranth a concentração inicial de 50 mg L^{-1} por foto-Fenton heterogêneo nas condições ótimas de pH 2,8, concentração de H_2O_2 de $5,5\text{ mM}$ e catalisador de $0,75\text{ g L}^{-1}$. Segundo os autores uma eficiência de descoloração de 80% foi alcançada após o tratamento térmico de lodo empregado com catalisador, demonstrando que a presença do catalisador calcinado à $600\text{ }^\circ\text{C}$ promove uma atividade catalítica superior comparado com o catalisador bruto (remoção de 40%), e isto estaria diretamente relacionado ao maior teor de hematita pós o tratamento térmico.

Figura 34 - Foto das amostras de pó de basalto pré (B-B) e pós (B-600) tratamento térmico.



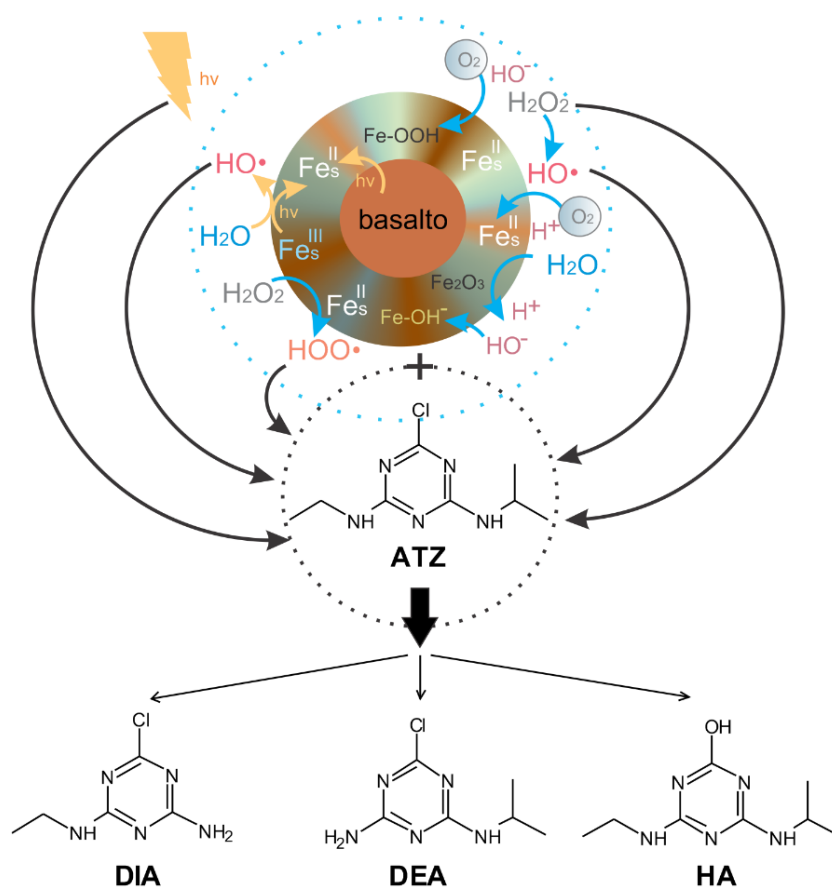
Fonte: Autora (2023).

Saleh et al. (2022) estudaram a remoção dos corantes verde malaquita a concentração inicial de 10 mg L^{-1} pelo processo Fenton empregado pó de basalto como catalisador na concentração de 1 g L^{-1} e com H_2O_2 de 12 mM em pH 6, e alcançaram os resultados de remoção de 85,9% antes e de 95,7% após o tratamento térmico a 600°C . Assim, os autores afirmaram que, apesar da porcentagem (% m/m) de Fe_2O_3 na amostra de basalto não ter aumentado significativamente, após a sinterização do material uma forte carga negativa surgiu na superfície do basalto, promovendo ao melhor desempenho no processo Fenton. Conforme

discutido anteriormente a respeito da reação de adsorção apresentada na Equação (31), a eficiência da operação de adsorção está diretamente relacionada ao tipo de carga superficial do adsorvente, e esta é uma etapa essencial do mecanismo de oxidação pelo processo foto-Fenton heterogêneo.

Neste presente trabalho a porcentagem de hematita aumentou somente 0,07%, portanto o melhor desempenho do tratamento por foto-Fenton com B-600 pode ser atribuído a fixação por processo térmico dos óxidos alcalinos na rocha, contribuindo para a formação de uma carga fortemente negativa na superfície do basalto, segundo o esquema sugerido na Figura 35 que contempla as reações dos processos de fotólise, foto-catálise, foto-peroxidação e foto-Fenton estudadas anteriormente na seção “Estudo de fotodegradação” item 5.5.

Figura 35 – Esquema proposto para as reações de fotodegradação da atrazina envolvidas no processo foto-Fenton com basalto sinterizado (B-600) como catalisador heterogêneo.

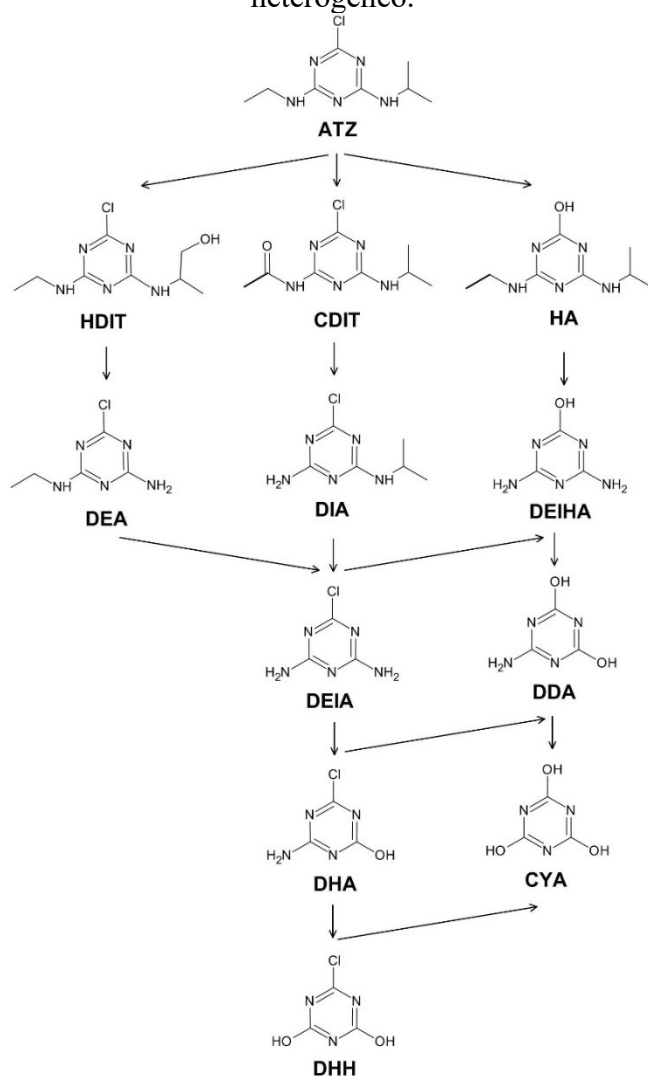


ATZ: atrazina; DEA: deetilatrazina; DIA: deisopropilatrazina; HA: hidroxiatrazina.

Fonte: Autora (2023).

Segundo Shi et al. (2020) em processos de foto-oxidação mais eficientes, os metabólitos da etapa inicial da atrazina (ATZ), deetilatrastina (DEA), deisopropilatrastina (DIA) e hidroxiatrazina (HA), são rapidamente formados e extintos, dando lugar a formação de metabólitos mais simples e menos tóxicos contemplando as etapas seguintes até a mineralização total da atrazina. Plaza et al. (2021) então sugeriram um mecanismo para degradação da atrazina em ácido cianúrico (CYA) pelo processo foto-Fenton heterogêneo conforme a via apresentada na Figura 36.

Figura 36 - Via de degradação da atrazina até ácido cianúrico pelo processo de foto-Fenton heterogêneo.



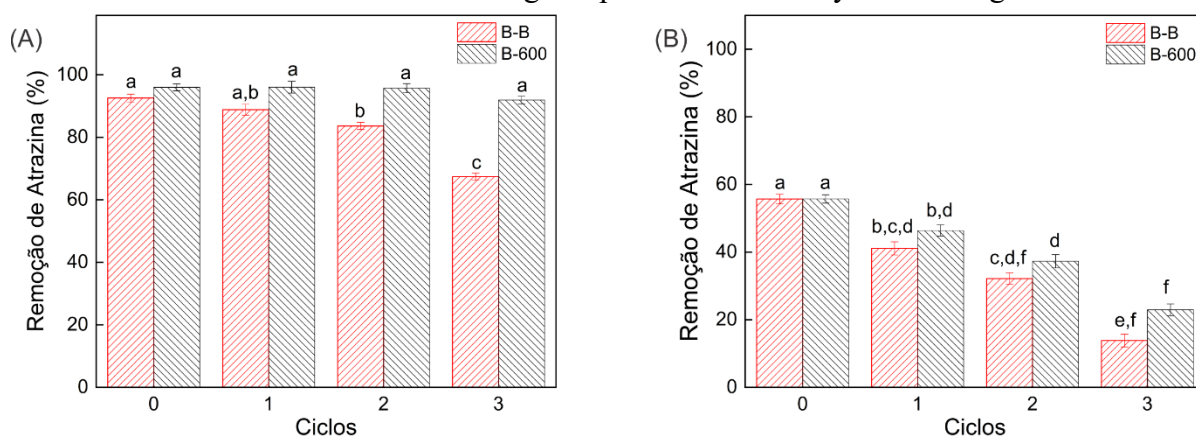
ATZ: atrazina; HDIT: 2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina; CDIT: 2-cloro-4-isopropilamino-6-acetamido-1,3,5-triazina; DEA: deetilatrastina; DIA: deisopropilatrastina; HA: hidroxiatrazina; DEHA: amelina; DEIA: dideilatrastina; DDA: amelida ; DHA: 2-cloro-4-hidroxi-6-amino-1,3,5-triazina; CYA: ácido cianúrico; DHH: 2-cloro-4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina.

Fonte: Adaptado de Plaza et al. (2021).

Conforme o mecanismo proposto na Figura 36, os metabólitos DEA, DIA e HA se convergem em produtos hidroxilados como: amelina (DEIHA), amelida (DDA) e ácido cianúrico (CYA), que foram exatamente os principais produtos quantificados pelos autores depois de 6 horas de degradação de 10 mg L^{-1} de atrazina pelo tratamento foto-Fenton com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de ferro zero valente como catalisador heterogêneo e 50 mg L^{-1} ($1,6 \text{ mM}$) de H_2O_2 como agente oxidante.

Na sequência dos estudos, os efeitos do tratamento térmico do basalto também foram explorados tendo com resposta eficiência de remoção da atrazina diante de ciclos de reuso do catalisador. Conforme os resultados apresentados na Figura 37, as eficiências de remoção para ambos os tratamentos foto-Fenton, sob UV-C e visível, foram maiores quando empregado o pó de basalto sinterizado, B-600, como catalisador, e este comportamento foi observado do ciclo zero até o terceiro reuso.

Figura 37 – Ciclos de reuso do pó de basalto aplicado ao processo foto-Fenton sob irradiação de luz (A) UV-C e (B) visível. Condições ótimas: $[\text{ATZ}]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-600}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b,c,d,e,f” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



B-B: basalto bruto; B-600: basalto sinterizado a 600°C .

Fonte: Autora (2023).

No tratamento sob luz UV-C, as subseqüentes remoções foram alcançadas ao longo dos ciclos de reuso: 92,6%; 88,8%; 83,6% e 67,4, aumentando para: 96,0%; 96,0%; 95,7% e 91,9%, quando o catalisador B-B foi substituído por B-600. Na foto-oxidação em fonte de irradiação visível as eficiências de remoção aumentaram de 55,7%; 41,1%; 32,2% e 13,8% para a amostra B-B, para 55,8%; 46,4%; 37,3% e 22,9% para a amostra B-300. Observa-se

que este aumento foi mais significativo quando realizado o tratamento por fonte de irradiação UV-C, e este comportamento pôde ser mais bem explicitado ao se aplicar o teste de Tukey diante dos resultados.

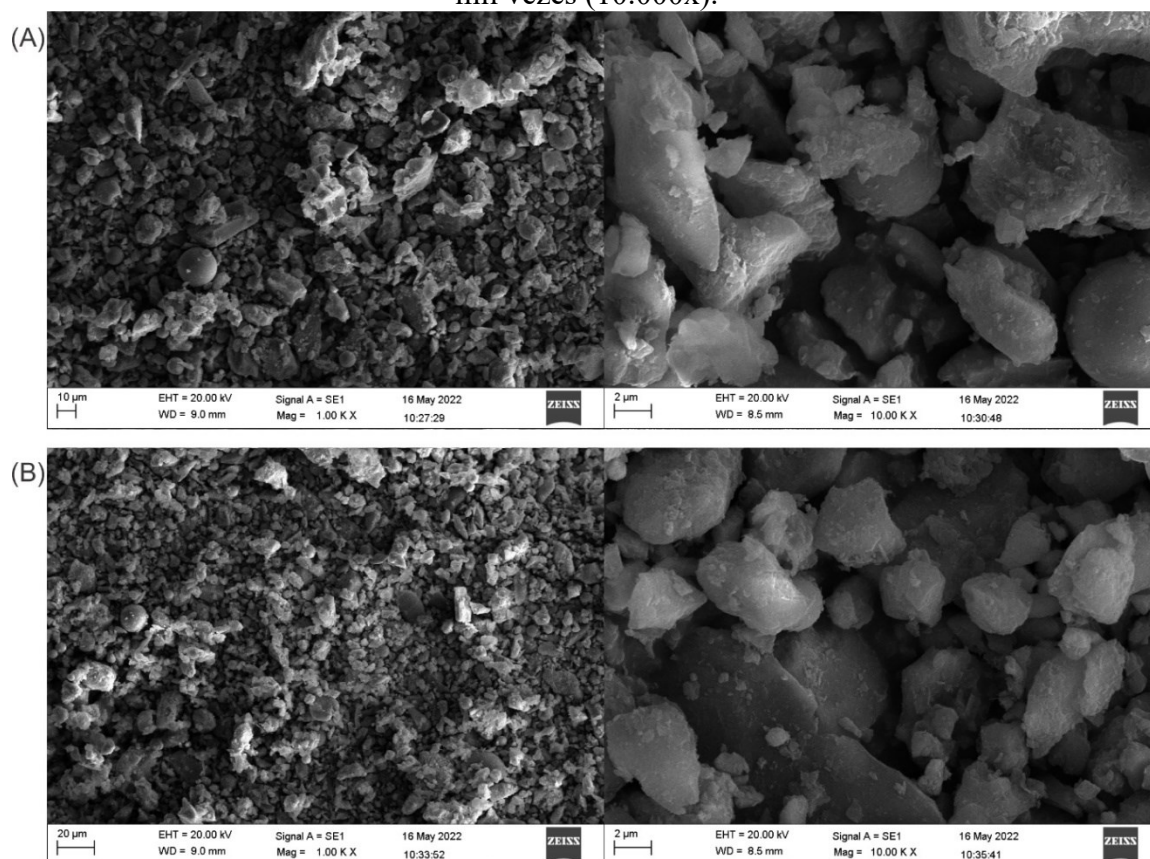
O teste de Tukey consiste em comparar todos os possíveis pares de médias e se baseia na diferença mínima significativa, assim a sua interpretação foi feita após determinar-se a diferença mínima significativa pelo *software* OriginPro® 2018 usando a ferramenta ANOVA, que gerou a comparação par a par de Tukey no intervalo de confiança de 0,05. Em termos práticos, o resultado do teste de Tukey proporciona uma margem de igualdade, pois se a diferença entre dois tratamentos for maior do que isso, as médias são diferentes. Deste modo na Figura 37, quando foi registrado que duas eficiências foram iguais rotulou-se com a mesma letra para facilitar a identificação.

Assim, ao analisar a Figura 37A, nota-se que após três ciclos de reuso não houve diferença significativa entre as remoções de atrazina foto-oxidadas sob UV-C e com o basalto tratado termicamente. Quando se avalia a reusabilidade do basalto bruto, a partir do segundo ciclo existe um decaimento na eficiência de remoção estatisticamente comprovado. Comparando com os resultados apresentados na Figura 37B, observa-se que de forma distinta as remoções obtidas perante a foto-oxidação em luz visível vão sendo decaídas diante dos ciclos de reuso com o B-600. Além disso, fazendo uma análise entre B-B e B-600 em cada ciclo, somente no ciclo 3 a remoção por basalto sinterizado é estatisticamente maior que a remoção promovida pelo basalto bruto.

Dessa maneira, pode-se concluir que a estabilidade promovida pelo tratamento térmico do pó de basalto foi mais significativa no tratamento foto-Fenton sob luz UV-C, visto que o uso do catalisador sob irradiação UV-C também implica em um tratamento adicional ao basalto durante o processo. E, de acordo com os resultados de remoção de ATZ diante da exposição à fonte de irradiação ultravioleta, é possível inferir que o catalisador foto-Fenton sinterizado, B-600, apresenta desempenho satisfatório em até três ciclos de reutilização.

As imagens capturadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de basalto, bruta e sinterizada, pós processo foto-Fenton sob irradiação de luz UV-C foram apresentadas na Figura 38. Pode-se notar que as amostras de basalto mostraram uma foto-estabilidade quanto a morfologia, que se manteve praticamente inalterada em comparação com a condição inicial. Esses resultados provam que o catalisador é estável e reutilizável para a degradação da atrazina e seus metabólitos pelo processo foto-Fenton sob UV-C.

Figura 38 - Micrografias (MEV) do (A) basalto bruto, B-B, e do (B) basalto sinterizado, B-600, após reuso em processo foto-Fenton UV-C, com aumento de mil vezes (1.000x) e dez mil vezes (10.000x).



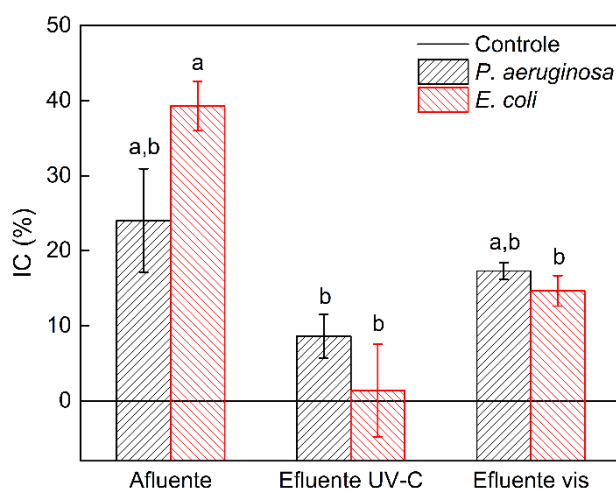
Fonte: Autora (2023).

Dentre os possíveis motivos da diminuição atividade do B-600 no processo foto-Fenton visível estão as seguintes hipóteses: (i) o acúmulo de atrazina e seus intermediários na superfície do basalto suportados promoveu a inibição do contato entre sítios ativos e o oxidante (GAO et al., 2020), e (ii) a lixiviação de Fe^{2+} pode ter ocasionado uma diminuição no número de sítios ativos na superfície do catalisador, impedindo a liberação de Fe_s^{II} (LI et al., 2019). Quanto a restauração dessa atividade catalítica reduzida do basalto pós foto-Fenton visível visando a aplicação durante vários ciclos contínuos, existem os métodos experimentais como: ultra-som e fotólise UV (LI et al., 2021). Vale salientar que tratamentos como estes ainda estão longe de ser aplicações de engenharia viáveis economicamente quando se trata de especificamente tratar os catalisadores, e por esse motivo é realmente necessário que novas pesquisas se atentem quanto ao desenvolvimento de métodos de regeneração de catalisadores com aplicações promissoras.

5.6.2 Avaliação de toxicidade aguda

Para avaliar a eficiência da degradação da atrazina de forma mais ampla, foram aplicados dois bioensaios de toxicidade aguda nas soluções de atrazina antes (afluente) e após tratamento (efluente UV-C e efluente vis) por foto-Fenton heterogêneo. No primeiro bioensaio foi verificada a inibição do crescimento (IC) bacteriano de dois microrganismos alvo: *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* e os resultados de IC, assim como o teste de Tukey, foram apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Atividade antibacteriana para as bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa* após 180 min do processo foto-Fenton. Condições ótimas: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



Fonte: Autora (2023).

Os testes de atividade antibacteriana deste presente estudo indicaram que a solução inicial de 5 mg L^{-1} de atrazina inibiu o crescimento bacteriano entre 25-39%. De fato, a solução de atrazina a 5 mg L^{-1} com correção de pH igual a 6, não apresentou um nível de toxicidade aguda alta para estes microrganismos indicadores. Porém, sabe-se que o reuso do efluente pós-tratamento só deve ser considerado, se a atividade antibacteriana da amostra for mínima, para que não altere a biodiversidade microbiana do solo, uma vez que está fortemente ligada ao crescimento e produtividade das culturas.

Henn et al. (2020) investigara a tolerância de microrganismos na presença da atrazina, o herbicida apresentou inibição de crescimento de 41-74% em fungos filamentosos a uma

concentração entre 6,25-10 mg L⁻¹, que é o intervalo de concentração mínima e máxima recomendada para aplicação em lavouras. Além disso, a ATZ já foi avaliada com IC maior que 75%, perante a *E. coli* antes de tratamento foto-Fenton, quando associada a outros poluentes persistentes a uma concentração de mistura de 5 µM, correspondente a 1,14 mg L⁻¹ de atrazina (GONÇALVES et al., 2020).

As inibições do crescimento bacteriano diminuíram significativamente nas amostras com o bio-indicador *E. coli*, sendo que o IC passou de 39,2% para 1,4 e 14,7% após o tratamento com photo-Fenton UV-C e visível, respectivamente. Enquanto isso, não houve inibição significativa no intervalo de 5% de confiança para o microrganismo *P. aeruginosa*. Realmente, a *E. coli* é amplamente utilizada em engenharia genética como microrganismo bio-indicador, bem como para avaliar a atividade antibacteriana de produtos de degradação (DELGADO-VARGAS et al., 2022; SUDHAIR et al., 2020; ZHANG et al., 2019). Além disso, foi possível inferir que o efeito proporcionado pelo efluente após foto-Fenton sob irradiação de luz UV-C foi semelhante ao controle, portanto o crescimento bacteriano foi estimulado (aumento de DO 595) sugerindo uma redução significativa no efeito antimicrobiano.

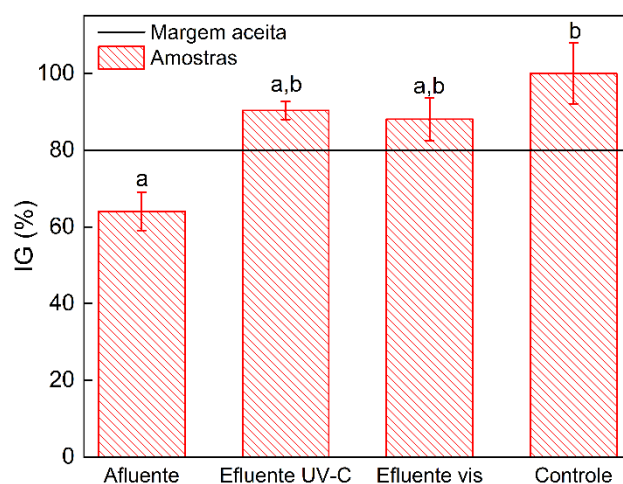
A eficiência do processo foto-Fenton catalisado por pó de basalto também foi avaliada em outro nível trófico, e para isso foi adotado como bio-indicador a planta *Lactuca sativa* avaliada em pré-emergência. Na Figura 40 estão dispostos os efeitos das soluções de atrazina antes (afluente) e após tratamento (efluente UV-C e efluente vis) por foto-Fenton heterogêneo. De acordo com Tavares et al. (2020), valores IG abaixo de 80% indicam efeitos inibitórios nas sementes, enquanto valores de IG acima de 80% não representam efeitos das soluções no crescimento e germinação de sementes.

A aplicação da solução inicial de atrazina a 5 mg L⁻¹ e pH 6 causou efeito inibitório na germinação das sementes, com valor IG de 64,1%. Já as soluções tratadas por foto-Fenton UV-C e visível apresentaram IG de 90,3 e 88,1, respectivamente. Portanto, os efluentes não produziram efeitos inibitórios na germinação das sementes, uma vez que os valores de IG foram superiores a 80%.

Porém, levando em conta o teste de Tukey, as médias dos índices de germinação entre os efluentes e o afluente foram consideradas sem diferença significativa. Isso se deve ao fato da variabilidade dos tamanhos dos radículos das amostras, causando um desvio padrão proporcional, sendo que os tamanhos dos radículos são peças-chave para o cálculo do índice

de germinação, IG. Neste sentido, foi possível concluir que na forma isolada e na concentração de 5 mg L^{-1} a atrazina não apresentou um efeito inibitório tão pronunciado na germinação de sementes.

Figura 40 – Fitotoxicidade para as sementes de *L. sativa* após 180 min do processo foto-Fenton. Condições ótimas: $[\text{ATZ}]^{\circ} = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-600}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$ (UV-C) | $0,75 \text{ g L}^{-1}$ (vis), $[\text{H}_2\text{O}_2]^{\circ} = 1,6 \text{ mM}$. As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



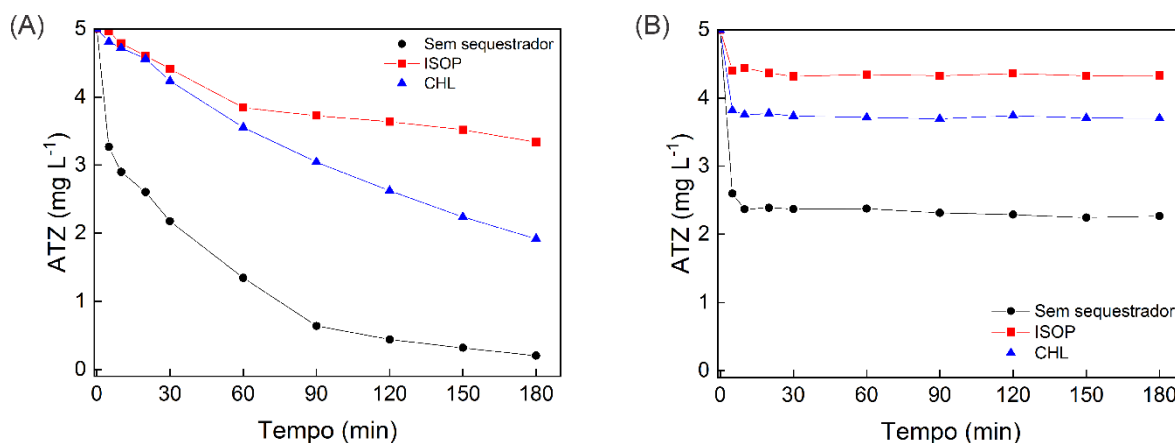
Fonte: Autora (2023).

A atrazina é considerada um herbicida pré-emergente, porém após os bio-ensaios de toxicidade aguda foi evidenciado que os efeitos da atrazina não se restringem somente a produtores primários, pois o herbicida apresentou atividade antibacteriana no afluente, isto é, na solução de atrazina a 5 mg L^{-1} e $\text{pH} 6$ preparada previamente ao tratamento de foto-Fenton heterogêneo. Segundo Albuquerque et al. (2020) a atrazina quando depositada na lavoura também entra em contato com o ambiente mais amplo, e pode interferir nos ciclos de vida de muitas espécies, podendo causar danos amplamente variados a espécies não-alvo. Neste presente estudo verificou-se pelos resultados avaliados que os efluentes resultantes dos processos foto-Fenton heterogêneos continham produtos menos tóxicos que a solução de atrazina inicial.

5.6.3 Determinação da principal espécie ativa

Para melhor entendimento do mecanismo de degradação do pesticida ATZ pelo processo foto-Fenton com basalto como catalisador, isopropanol (ISOP) foi adicionado como sequestrador de radicais hidroxila pela sua reatividade com agentes oxidantes, e clorofórmio (CHL) para capturar ânions de radicais livres de superóxido pela sua reatividade com espécies redutoras (Gonçalves et al., 2020). Assim, na Figura 41 foi possível observar que ambos os tipos de radicais, $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, estiveram ativos na reação de degradação. A presença de 10 mM de ISOP levou à diminuição significativa da remoção de ATZ, em torno de 66% sob UV-C e 42% sob vis após 180 minutos. Por meio desta inibição na reação foto-Fenton heterogênea, foi possível atestar o papel preeminente dos radicais $\text{HO}^\bullet$ no mecanismo de oxidação da atrazina (RODRÍGUEZ; BUSSI; DE LEÓN, 2021). Em contrapartida, a adição de clorofórmio desencadeou uma redução menos significativa na remoção de ATZ, sendo 34% sob UV-C e 30% sob vis. Portanto as espécies redutoras $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, e consequentemente o basalto(h+), não foram as espécies ativas chave durante este processo de degradação (CAO et al., 2021b).

Figura 41 - Efeito dos sequestradores de radicais isopropanol (ISOP) e clorofórmio (CHL) sob irradiação (A) UV-C e (B) visível. $[\text{ATZ}]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}^0 = 6$, $[\text{B-600}] = 0,5 \text{ (UV-C) | } 0,75 \text{ (vis) g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$, $[\text{ISOP}]^0 = [\text{CHL}]^0 = 10 \text{ mM}$.



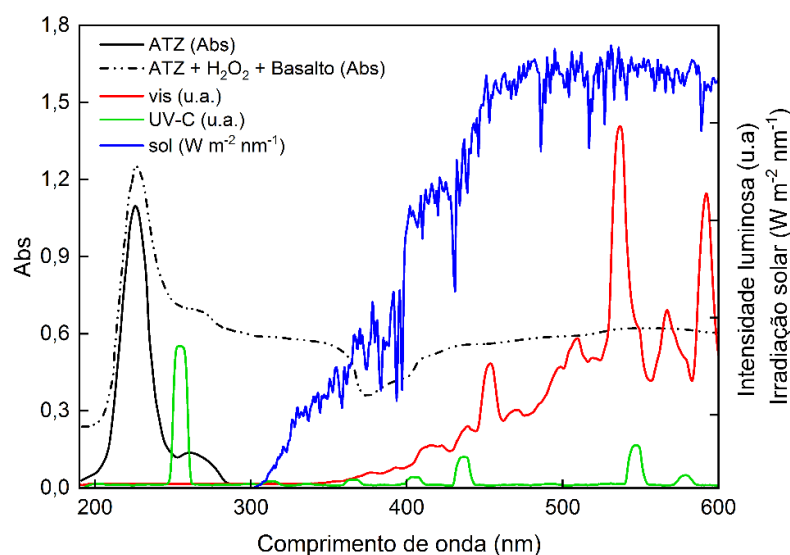
Fonte: Autora (2023).

5.6.4 Estudo cinético da remoção de atrazina por fonte artificial e natural

O processo oxidativo avançado foto-Fenton tem sua eficiência atrelada ao efeito sinérgico de seus parâmetros essenciais: fonte de luz, agente oxidante e agente catalisador. Na Figura 42 estão apresentadas as varreduras espectrais de todos esses componentes essenciais ao processo foto-Fenton investigados neste trabalho, além do espectro de irradiação solar.

A luz emitida pelo sol na forma de irradiação solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, reduzindo o custo operacional do processo foto-Fenton, uma vez que essa fonte de energia alternativa e sustentável, é abundante nos países tropicais. Segundo Khandarkhaeva et al. (2022) a irradiação solar pode contribuir para a degradação de ATZ por processo oxidativo avançado. Essa contribuição para a eficiência da degradação de ATZ pode ser explicada pela sobreposição do espectro de emissão do sol com o espectro da mistura de ATZ, H_2O_2 e basalto.

Figura 42 – Espectro das lâmpadas UV-C e visível, espectro solar (NREL, 2015), e espectros de absorção da solução de atrazina e da mistura com H_2O_2 e basalto. Condições experimentais: $[\text{ATZ}]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{B-600}] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$.



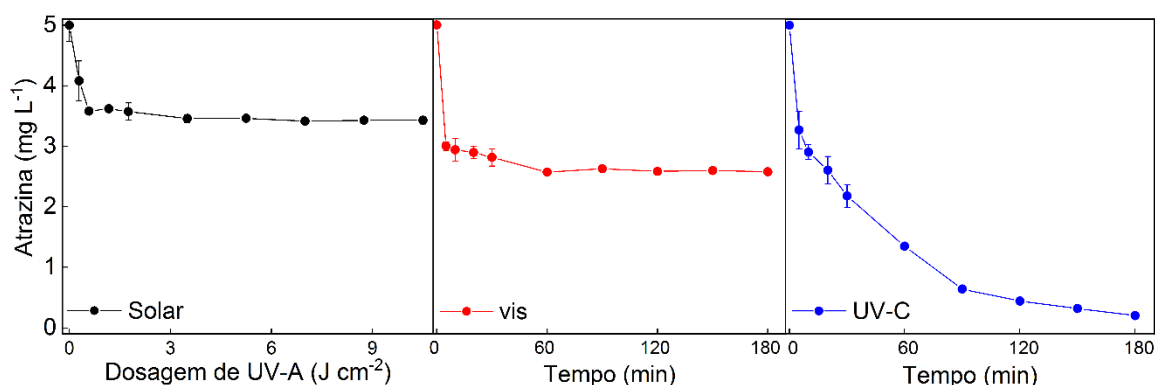
Fonte: Autora (2023).

Ao analisar a Figura 42, observa-se que a adição dos agentes oxidante e catalítico leva ao aumento da absorbância da solução de ATZ e à expansão do espectro de absorção na região espectral de comprimento de onda cobrindo a região do visível em que estão localizados os espectros de emissão da lâmpada de multi vapor metálico MVM e do sol.

Sendo assim, foi realizado um experimento foto-Fenton exploratório sob irradiação solar, em que as alíquotas foram coletadas em doses de incidência de energia no espectro do UV-A pré-estabelecidas conforme a emissão da lâmpada de MVM conforme apresentado na seção de “Materiais e Métodos” item 4.6.3.3. E em seguida, foi realizada a comparação da degradação da atrazina por fonte de irradiação natural com a irradiação solar conforme os resultados apresentados na Figura 43, em que os experimentos foram realizados em condições experimentais similares, adotando os parâmetros experimentais conforme as condições ótimas do processo foto-Fenton UV-C ($[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$).

O experimento foto-Fenton sob irradiação solar foi realizado em duplicata, em dia de céu limpo sem nuvens, com a incidência de irradiação UV em níveis “alto” ou “extremo”, conforme os parâmetros meteorológicos previstos. Deste modo, o tempo médio total gasto para realização foi de aproximadamente 50 min, visto que a incidência de UV-A instantânea teve média de $3,8 \text{ mW cm}^{-2}$. Este tempo de duração foi, aproximadamente, 3 vezes menor que o tempo de realização do experimento no aparato de lâmpadas. Contudo, a remoção de atrazina após foto-Fenton solar não superou as remoções estudadas anteriormente, removendo apenas 31,4% de atrazina comparado a 96,0% e 47,4% para irradiação UV-C e visível, respectivamente.

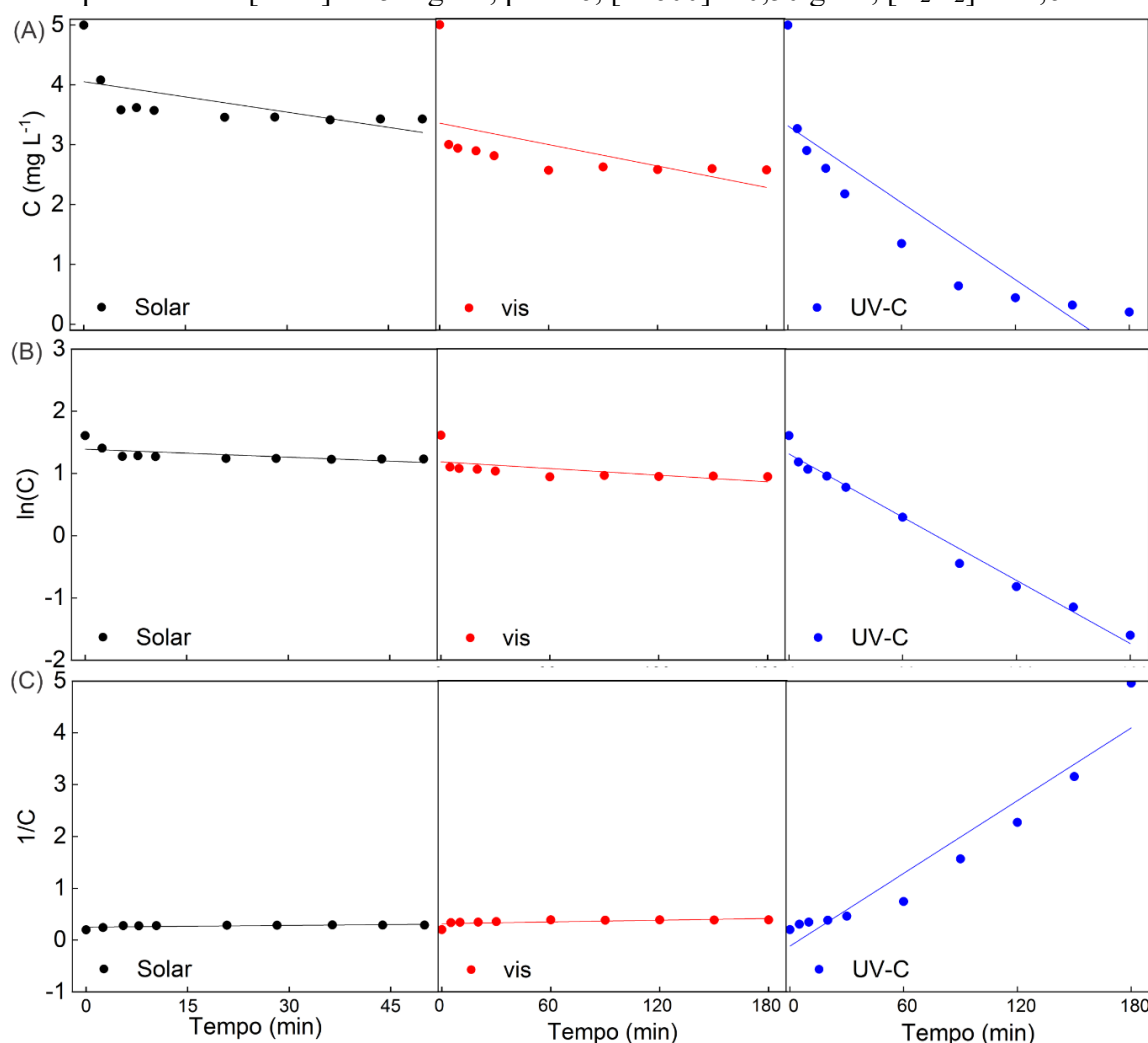
Figura 43 – Degradação da atrazina por foto-Fenton sob diferentes fontes de irradiação. (A) luz solar (natural), (B) luz UV-C (artificial) e (C) luz visível (artificial). Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Na sequência, estão apresentados os estudos cinéticos para os experimentos de foto-Fenton que foram conduzidos e na Figura 44 estão apresentados os dados ajustados para remoção de atrazina na forma linear do modelo de ordem zero, primeira e segunda ordem. E com base nos coeficientes de correlação das retas sob as diferentes fontes de irradiação foram estimadas as constantes de taxa de reação dos modelos apresentadas na Tabela 10.

Figura 44 – (A) Modelo de ordem zero, (B) modelo de primeira ordem (C) modelo de segunda ordem para a remoção de atrazina pelo processo foto-Fenton heterogêneo. Condições experimentais: $[ATZ]^0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^0 = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Analisando os resultados da Tabela 10 foi possível inferir que a remoção de atrazina por foto-Fenton sob irradiação de luz UV-C está relacionada o modelo de primeira ordem (R^2 igual a 0,9832). Este modelo sugere que os radicais hidroxila e os sítios ativos presentes na

superfície do basalto estão relacionados fortemente a foto-catálise promovida pela ação luz ultravioleta.

Observa-se também que o comportamento cinético da remoção de atrazina sob luz solar e visível foi semelhante, assim como o espectro de emissão de energia do sol e da lâmpada de MVM. Porém, não foi possível ajustar os modelos com R-quadrado maior de 0,90 para estes tratamentos, e isto pode ser atribuído a formação de intermediários de oxidação. Segundo Shi et al. (2020) a formação de metabólitos durante o processo pode gerar um comportamento de descontinuidade na degradação poluente, pois os radicais preferem atacar os compostos mais simples, portanto, um estudo mais aprofundado e talvez a adequação a ajustes não-lineares deve ser abordada para estes casos.

Tabela 10 - Os coeficientes de correlação lineares (R^2) e as constantes de taxa de remoção de atrazina para ordem zero (k_0), primeira (k_1) e segunda (k_2) ordem .

Fonte de Irradiação	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem	
	k_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Solar	$0,0751 \pm 0,0378$	0,3310	$0,0043 \pm 0,0018$	0,4158	$0,0011 \pm 0,0004$	0,4489
Vis	$0,0059 \pm 0,0034$	0,2782	$0,0018 \pm 0,0009$	0,3351	$0,0006 \pm 0,0002$	0,4011
UV-C	$0,0214 \pm 0,0040$	0,7809	$0,0169 \pm 0,0008$	0,9832	$0,0234 \pm 0,0024$	0,9238

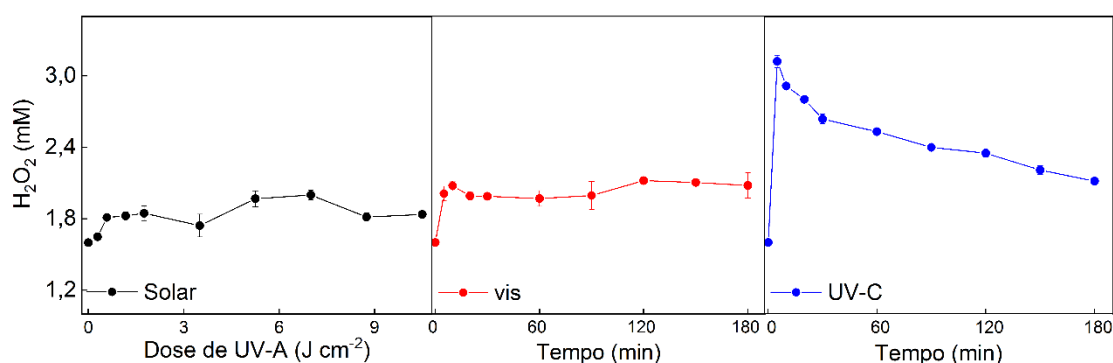
Fonte: Autora (2023).

Em seguida, o teor de peróxido de hidrogênio foi também monitorado durante o processo de remoção da atrazina por foto-Fenton heterogêneo sob diferentes fontes de irradiação conforme ilustrado na Figura 45. Diante dos resultados apresentados na Figura 45, pode-se verificar que em todos os processos foi observada a formação de H_2O_2 *in-situ*, mas somente na degradação por foto-Fenton UV-C houve o consumo significativo do oxidante ao longo do tempo.

Estudos anteriores também relataram a formação de H_2O_2 durante reações heterogêneas do tipo Fentou ou fotocatalíticas. Yu et al. (2010) buscaram melhorar as propriedades catalíticas do titânio para o tratamento do inseticida malatião, e então sintetizaram nanotubos co-modificados de titânia (Au-Pd-TiO_2), cuja aplicação proporcionou a formação *in-situ* do agente de H_2O_2 na superfície do catalisador. Yang et al. (2018) criaram um compósito $\text{Zn}_0\text{-CNTs-Fe}_3\text{O}_4$ e aplicaram em processo do tipo Fenton heterogêneo com

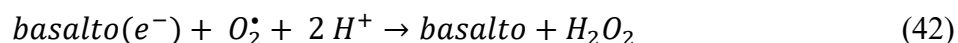
oxigênio dissolvido (O_2) em solução, gerando *in-situ* H_2O_2 e radicais para a degradação do 4-clorofenol.

Figura 45 – Perfil do teor de H_2O_2 nos sistemas foto-Fenton heterogêneos. Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$.



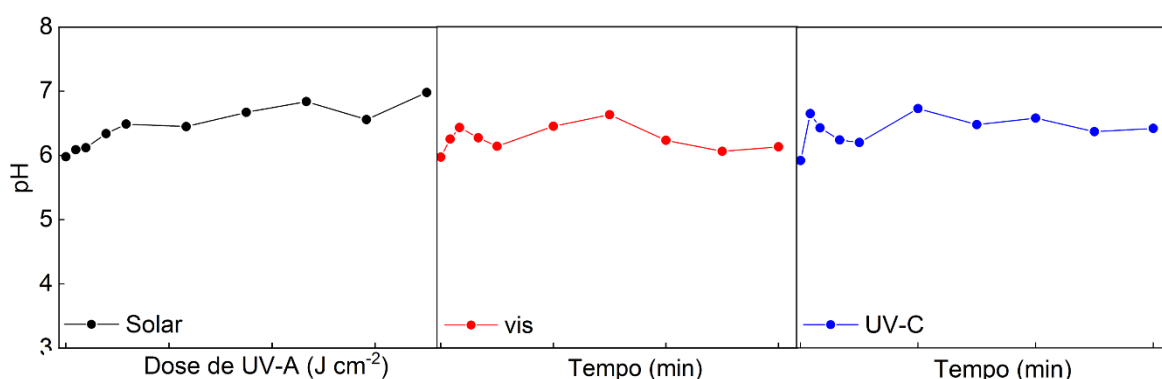
Fonte: Autora (2023).

Este comportamento pode ser atribuído à boa distribuição de foto-catalisadores ativos sobre a superfície do suporte, como por exemplo a presença de dióxido de titânio, e o agrupamento do pesticida pelo suporte até a vizinhança do foto-catalisador (REDDY; KIM, 2015). Na superfície do basalto, o Fe_2O_3 estaria sendo usado como catalisador tipo Fenton, agindo na decomposição catalítica de H_2O_2 e na degradação da atrazina adsorvida, enquanto isso H_2O_2 também estaria sendo regenerado por TiO_2 carregado, presente no basalto, submetido a ação de $O_2^{\bullet}$ em meio ácido, Equação (42), tudo simultaneamente (SZCZEPANIK, 2017).



Esse processo de foto-oxidação é fortemente afetado pelo valor do pH, por esse motivo as variações do valor de pH nos sistemas foto-Fenton heterogêneos foram monitoradas e os resultados estão apresentados na Figura 46. Por meio da interpretação da Figura 46, foi constatado que o pH do meio reacional não apresentou modificações, nem leves acidificações, durante os processos de foto-oxidação por Fenton heterogêneo, mais uma vez reforçando a hipótese do consumo de H^+ para formação de H_2O_2 *in-situ* e, conseqüentemente, degradação da atrazina se diante das reações estimuladas na superfície do catalisador, conforme o esquema proposto na Figura 35.

Figura 46 - Variação dos valores de pH nos sistemas foto-Fenton heterogêneos. Condições experimentais: $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]^o = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

5.6.5 Comparação com processos foto-Fenton heterogêneos da literatura

Muitos pesquisadores tentaram fabricar ou usar os componentes naturais como catalisadores no processo foto-Fenton ou do tipo foto-Fenton na degradação de corantes. Porém no que diz respeito a remoção de compostos mais recalcitrantes, como a atrazina, ainda há muito campo a ser desenvolvido e avaliado. Contudo, estudos recentes abordaram a degradação do pesticida atrazina e seus metabólitos por foto-Fenton heterogêneo, empregando catalisadores sintéticos e ou modificados, e alguns e os principais resultados obtidos a partir desses estudos foram resumidos e apresentados na Tabela 11, sendo possível comparar com as remoções alcançadas neste trabalho.

Segundo observado no levantamento bibliográfico apresentado na Tabela 11, uma grande diversidade de materiais sintéticos foi produzida com a finalidade de aplicação na degradação da atrazina por processo foto-Fenton heterogêneos. Em todos os estudos citados, eficiências de remoção superiores a 90% foram alcançadas, sendo que estes resultados estão intimamente relacionados às propriedades dos catalisadores e sua ação influenciada pela fonte de irradiação (UV ou visível), pH do meio (3 a 6,6) e quantidade de agente oxidante utilizada (0,15 a 24 mM).

Tabela 11 – Comparação da eficiência de degradação de atrazina em diferentes sistemas foto-Fenton heterogêneo.

Processo	C ₁ (g L ⁻¹) ^a	C ₂ (mM) ^b	C ₃ (mg L ⁻¹) ^c	pH	t (min)	R ₁ (%) ^d	k (min ⁻¹)	R ₂ (%) ^e	Ref
Fe ₃ S ₄ /H ₂ O ₂ /vis	0,50	4,5	15,0	6,6	35	> 99	0,1741	> 90 ^{5R}	Shi et al. (2020)
Fe-TiO ₂ /H ₂ O ₂ /vis	1,00	1,6	10,0	3	30	95,4	0,1021	> 89 ^{5R}	Yang et al. (2020)
ZVI/H ₂ O ₂ /UV-A	0,10	≈1,6	10,0	≈6,3	120	80,0	0,0170	-	Plaza et al. (2021)
ACF-CoFe ₂ O ₄ /H ₂ O ₂ /UV-vis	0,30	3,0	15,0	4	240	96,0	0,0083	> 95 ^{4R}	Jiang et al. (2021)
Fe(KIT-6)/H ₂ O ₂ /UV-vis	1,0	24	30,0	5-5,5	240	98,2	-	> 95 ^{3R}	Benzaquén et al. (2019)
Fe(SBA-15)/H ₂ O ₂ /UV-vis	1,0	24	30,0	5-5,5	240	90,8	-	> 89 ^{3R}	Benzaquén et al. (2019)
Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂ /UV-C	0,005	0,15	0,7	3,5	90	97,5	-	-	Çokay (2019)
Basalto/H ₂ O ₂ /vis	0,75	1,6	5,0	6	180	55,8	-	> 22 ^{3R}	Presente estudo
Basalto/H ₂ O ₂ /UV-C	0,50	1,6	5,0	6	180	96,0	0,0169	> 91 ^{3R}	Presente estudo

^a C₁ é a concentração de catalisadores; ^b C₂ é a concentração dos reagentes de Fenton; ^c C₃ é a concentração inicial de atrazina; ^d R₁ é a porcentagem de remoção de atrazina no ensaio único; e R₂ (%) é a porcentagem de remoção de atrazina após os ciclos de reutilização sobescrito (^{3R}3 reusos; ^{4R}4 reusos; ^{5R}5 reusos).

Fonte: Autora (2023).

Apenas metade dos estudos se propuseram ajustar adequadamente a cinética de remoção da atrazina, todos com melhor ajuste ao modelo de primeira ordem. Contudo, a maioria dos estudos se propôs a avaliar os catalisadores quanto aos ciclos de reuso, de três até cinco, apresentando uma diminuição da eficiência de remoção de menor que 10%. Neste presente estudo, somente no processo foto-Fenton sob luz UV-C que foi possível alcançar menos de 10 de perda de eficiência pós-reuso (remoção caiu de 96% para 91% após três ciclos), além de estabelecer o ajuste ao modelo cinético de primeira ordem, apresentando constante de taxa de reação na casa centesimal (0,0169 min⁻¹) e tempo reacional de 180 minutos.

Destaca-se o estudo de Plaza et al. (2021) pela similaridade entre as suas condições ótimas e as estabelecidas por este presente estudo em foto-Fenton UV-C, sendo: o pH na faixa *circumneutral*, a adição de peróxido de hidrogênio ao processo em aproximadamente 1,6 mM, a fonte de irradiação no espectro do ultravioleta, o tempo reacional maior que duas horas e o ajuste cinético de primeira ordem com constante de taxa da reação k , em min^{-1} , de aproximadamente 0,017. Neste estudo foi necessário empregar uma concentração cinco vezes maior que Plaza et al. (2021), de 0,1 para 0,5 g L^{-1} . Isto se deve ao fato de Plaza et al. (2021) terem empregado o ferro zero valente como catalisador, apresentando teor de ferro de 100%, enquanto neste presente trabalho foi adotado um mineral natural como catalisador, o pó de basalto, com teor de ferro de 13,5 % (m/m). Neste sentido, após as avaliações conduzidas por este trabalho, o pó de basalto mostrou-se como um catalisador eficaz e de baixo custo para tratar a atrazina em águas residuais.

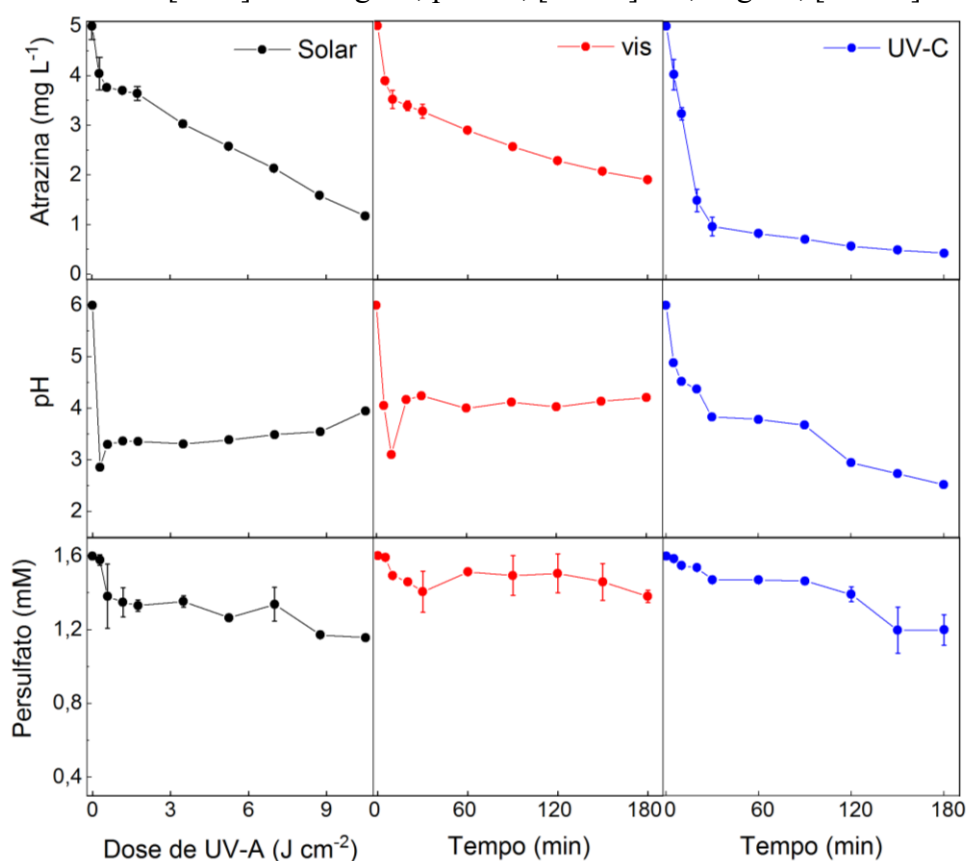
5.6.6 Utilização de fonte de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) agente oxidante alternativo

De acordo com Roccamante et al. (2022) o Fe^{II} na superfície do basalto, induzido pela energia de ativação das fontes de irradiação, reage com $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ produzindo radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ que agem na degradação do contaminante. Sendo assim, persulfato de potássio foi utilizado como fonte de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), substituindo o oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo foto-Fenton nas condições otimizadas previamente. Portanto, na Figura 47 estão apresentados os perfis de concentração da ATZ diante das reações do tipo foto-Fenton, além do comportamento do pH e Persulfato residual.

Sob a irradiação natural, luz solar, a degradação de ATZ foi de 76%, enquanto sob irradiação artificial foi de 91% para a lâmpada UV-C e de 62% para a visível. Durante a ação de processo do tipo foto-Fenton foi observado o distúrbio do pH de 6 para uma condição mais ácida ($\text{pH} < 4$) benéfica para esse tipo de reação, pois segundo Xu et al. (2019) a superfície sólida do catalisador é carregada positivamente proporcionando a interação eletrostática da ATZ com o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Segundo Khan et al. (2013) a estabilidade dos oxidantes pode ser sugerida pela sua determinação residual, e os resultados sugerem que o persulfato não é facilmente ativado e decomposto pelo Fe^{II} presente no basalto independentemente do tipo de radiação.

Tal evento sugere que a degradação da atrazina esteve limitada a gerações de radicais nos sítios ativos presentes na superfície do pó de basalto.

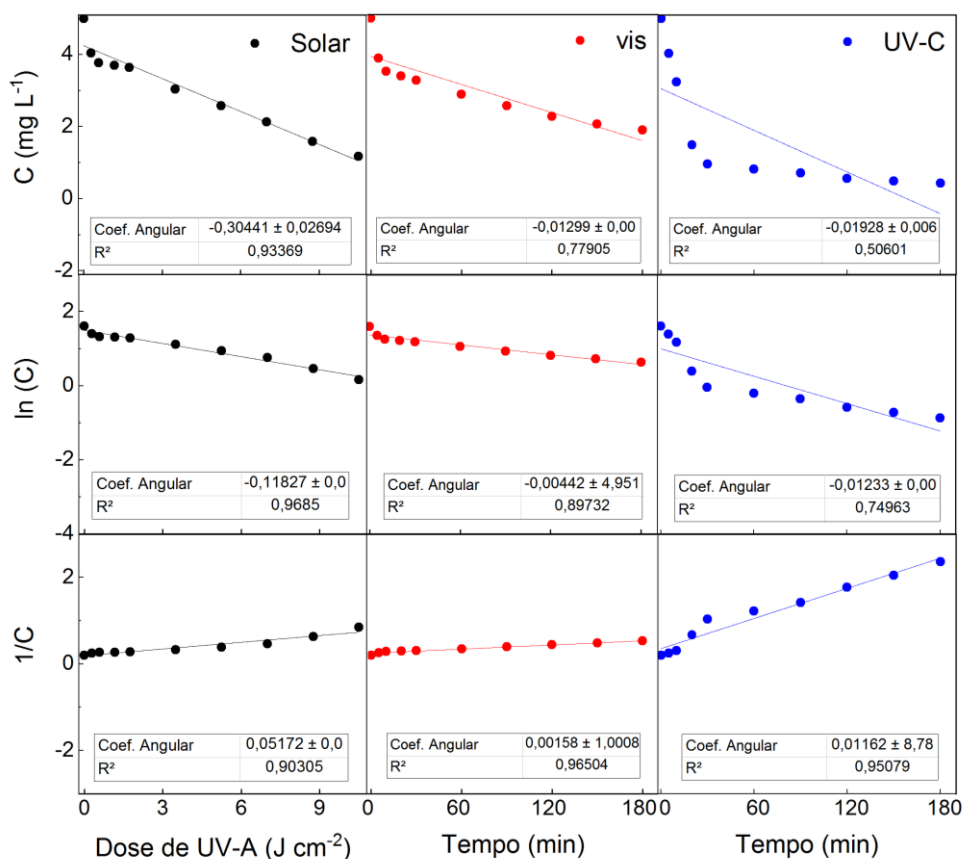
Figura 47 – Comportamento da degradação de Atrazina, do pH e da concentração de Persulfato residual. $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]^o = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Na Figura 48 estão apresentados os resultados de concentração de ATZ ajustados segundo o comportamento cinético de ordem zero, primeira ordem e de segunda ordem. Com base nos coeficientes de correlação, a degradação sob irradiação artificial, que se opera a uma faixa restrita de emissão de energia, está relacionada com o modelo de segunda ordem. Este modelo sugere que os radicais e os sítios ativos presentes na superfície do basalto estão limitados ao processo do tipo Fenton heterogêneo, pois detecta-se uma cinética de dois estágios composta por uma fase com uma rápida degradação da ATZ, seguida por uma marcada lentidão (Saleh et al., 2022). Neste caso, os coeficientes de correlação (R^2) e as constantes de taxa de degradação (k_2) foram de R^2 : 0,9508 e 0,0116 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ sob irradiação no espectro do UV-C, e de 0,9650 e 0,0016 $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ sob visível.

Figura 48 – Ajuste da degradação de Atrazina aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. $[ATZ]^o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[B-600] = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]^o = 1,6 \text{ mM}$.



Fonte: Autora (2023).

Contudo, a degradação do tipo foto-Fenton à luz solar natural foi mais bem ajustada com a reação cinética do modelo de primeira ordem, com R^2 igual a 0,9685 e k_1 igual a 0,1183. Segundo Khandarkhaeva et al. (2017) pode ser observado um efeito sinérgico significativo ($\phi > 1$) para o tratamento da ATZ pelo processo Solar/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$, pois a introdução da fonte de ferro na mistura de reação leva a expansão do espectro de absorção sendo assim abrangida pela região do espectro solar, pois a fonte de ferro desempenha um papel de fotossensibilizador no processo de oxidação fotoquímica.

6 CONCLUSÕES

A partir dos diferentes resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que o pó de basalto promoveu atividade catalítica frente ao processo de foto-Fenton heterogêneo para degradação da atrazina. As amostras de pó de basalto foram caracterizadas por FRX, MEV-EDS, DRX e FT/IR e apresentaram morfologia disforme e pouco porosa com composição química semelhante a argilominerais encontrados na crosta terrestre, tendo SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 como óxidos majoritários. A presença de hematita (Fe_2O_3 com teor de 13,5% em m/m) influenciou positivamente no processo foto-Fenton, e o pó de basalto mostrou-se versátil devido à sua absorção em ampla faixa de irradiação UV-Vis, permitindo remover a atrazina com alta eficiência sob irradiação UV-C (artificial), e eficiência mediana sob irradiação visível (artificial) e solar (natural).

Os processos de fotólise, foto-catálise, foto-peroxidação e foto-Fenton foram aplicados para explorar as vias e reações de foto-oxidação. O processo foto-Fenton empregando o basalto após tratamento térmico a 600 °C teve melhor desempenho na degradação da atrazina, com remoções de 96,0% quando realizado sob UV-C e 55,8% quando realizado sob luz visível. As condições ótimas foram H_2O_2 1,6 mM, basalto a 0,50 (UV-C) ou 0,75 g L⁻¹ (vis) e pH 6. Foi proposta a via de degradação da atrazina pelo mecanismo de adsorção na superfície do catalisador e, conseqüentemente, ataque dos radicais e do H_2O_2 formados para transformação da atrazina em seus metabólitos. Foi possível identificar a formação de DEA, DIA e HA e sugerir que o mecanismo de desalquilação é a principal via de degradação da atrazina. E, além disso, foi constatado por meio dos testes de toxicidade aguda de atividade antibacteriana e fitotoxicidade que os tratamentos foto-Fenton sob ambas as fontes de irradiação resultaram em efluentes menos tóxicos que a solução inicial de atrazina a 5 mg L⁻¹ sem nenhum tratamento.

O basalto mostrou uma capacidade de eficiência de reutilização consecutiva como um catalisador foto-Fenton UV-C até o terceiro ciclo de reuso com remoção maior que 91% em todos os ciclos (perda de eficiência menor que 10%). A cinética de remoção de atrazina por foto-Fenton heterogêneo foi ajustada ao modelo de primeira ordem com k (min⁻¹) de 0,0169 e R^2 de 0,9832. O potencial da irradiação natural (solar) foi investigado, com remoção de 31,4%. A cinética do foto-Fenton solar apresentou comportamento similar da cinética observada durante o tratamento foto-Fenton sobre luz visível, porém não foi possível o ajuste adequado aos modelos lineares de ordem zero, primeira e segunda.

Além disso, os testes de remoção de atrazina por reações do tipo foto-Fenton com oxidante persulfato houve o ajuste de cinética de reação de primeira ordem para luz solar com remoção de 76%, e cinética de degradação de segunda ordem sob irradiação UV-C e do visível a com remoção de 91% e 62%, respectivamente, apresentando decaimento do pH ao longo do processo.

Portanto, o basalto foi utilizado com sucesso como catalisador heterogêneo para remoção de atrazina, e a importância deste trabalho pode ser notada desde o uso do basalto, que é um subproduto industrial da extração sem ainda valor comercial, até mesmo pela redução dos custos, uma vez que os íons ferro não foram adicionados e o pH ótimo de trabalho é muito próximo da neutralidade, o que significa que o uso de ácido/base não se faz necessário. Porém, o uso de basalto e de outros minerais naturais no tratamento de poluentes persistentes, como o herbicida atrazina, ainda é uma questão desafiadora e mais estudos devem ser aplicados.

7 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

7.1 Artigos em Revistas

ROCHA, A.C.; DANTAS, A.O.S.; VIEIRA, P.A., CARDOSO, V.L. Evaluation of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in photo-Fenton like treatment of atrazine. **Applied Clay Science**, 2023. (*Under Review*).

DANTAS, A.O.S.; ROCHA, A.C., VIEIRA, P.A., CARDOSO, V.L. Uma revisão das abordagens de tratamento da atrazina empregando tecnologias de Processos Oxidativos Avançados. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2022. (*Under Review*).

ROCHA, A.C., VIEIRA, P.A., CARDOSO, V.L. Tratamento híbrido de soro de queijo bruto pela combinação dos processos de bio-coagulação, oxidação avançada e reator anaeróbio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2023. ID: ESA-2022-0148.R. (*Acepted*).

7.2 Artigos em Congressos Nacionais

ROCHA, A.C., VIEIRA, P.A., CARDOSO, V.L. Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de partículas a base de basalto dopadas com óxido de titânio. **In: Anais do XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2022, Uberlândia**. Anais eletrônicos: Campinas, Galoá, 2022. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/sintese-caracterizacao-e-aplicacao-foto-catalitica-de-particulas-a-base-de-basal?lang=pt-br>. Acesso em: 19 abr. 2023. DOI: 10.17648/enemp-2022-159195.

NICOLLE SANTOS PIRES et al. Caracterização do pó de rocha basáltica para aplicação em processos do tipo foto-Fenton. **In: Anais do XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2022, Uberlândia**. Anais eletrônicos: Campinas, Galoá, 2022. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/caracterizacao-do-po-de-rocha-basaltica-para-aplicacao-em-processos-do-tipo-foto?lang=pt-br>. Acesso em: 19 abr. 2023. DOI: 10.17648/enemp-2022-159047.

ÁDILA DE OLIVEIRA SAMPAIO DANTAS et al. Estudo da avaliação da degradação de atrazina por fotoperoxidação (UV/H₂O₂) em pH livre. **In: 17º Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas, 2020, Poços de Caldas**. Brasil ISSN on-line N° 2317-9686 – v. 12, n. 1, 2020. Disponível em: <http://www.meioambientepocos.com.br/anais2020.html>. Acesso em: 19 abr. 2023.

REFERÊNCIAS

ABARIKWU, Sunny O.; COSTA, Guilherme M. J.; DE LIMA E MARTINS LARA, Nathalia; LACERDA, Samyra M. S. N.; DE FRANÇA, Luiz R. Atrazine impairs testicular function in BalB/c mice by affecting Leydig cells. **Toxicology**, [S. l.], v. 455, p. 152761, 2021. DOI: 10.1016/j.tox.2021.152761.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Brasileira: Rochas e solos, NBR 6502,1995.1995.

AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; THOMAIDIS, Nikolaos S.; XU, Jiang. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 323, p. 274–298, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.

AHMED, Shoaib; KHAN, Fahad Saleem Ahmed; MUBARAK, Nabisab Mujawar; KHALID, Mohammad; TAN, Yie Hua; MAZARI, Shaukat Ali; KARRI, Rama Rao; ABDULLAH, Ezzat Chan. Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106643.

ALBUQUERQUE, Felícia Pereira; OLIVEIRA, Jhones Luiz; MOSCHINI-CARLOS, Viviane; FRACETO, Leonardo Fernandes. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 700, p. 134868, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134868. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134868>.

ALVES, Wellington; FERREIRA, Paula; ARAÚJO, Madalena. Challenges and pathways for Brazilian mining sustainability. **Resources Policy**, [S. l.], v. 74, 2021. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101648.

ANDERSON, T. A.; COATS, J. R. Screening rhizosphere soil samples for the ability to mineralize elevated concentrations of atrazine and metolachlor. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [S. l.], v. 30, n. 4, p. 473–484, 1995. DOI: 10.1080/03601239509372948.

ANDREOZZI, Roberto; CAPRIO, Vincenzo; INSOLA, Amedeo; MAROTTA, Raffaele. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Pesticidas**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/english/regulation-of-products/pesticides>. Acesso em: 8 jun. 2023.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **PORTARIA GM/MS No 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU - Imprensa Nacional**. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 11 jun. 2023.

ARNOLD, Scott M.; HICKEY, William J.; HARRIS, Robin F. Degradation of Atrazine by Feaon's Reagent: Condition Optimization and Product. **Environ. Sci. Technol.**, [S. l.], v. 29, n. 8, p. 2083–2089, 1995.

ATARODI, Homa; FAGHIHIAN, Hossein. Selective photodegradation of atrazine by a novel molecularly imprinted nanophotocatalyst prepared on the basis of chitosan. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 382, n. January, p. 111892, 2019. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111892. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111892>.

AYED, Sirine B.; AZAM, Mohammad; AL-RESAYES, Saud I.; AYARI, Fadhila; RIZZO, Luigi. Cationic dye degradation and real textile wastewater treatment by heterogeneous photo-fenton, using a novel natural catalyst. **Catalysts**, [S. l.], v. 11, n. 11, 2021. DOI: 10.3390/catal11111358.

BALOYI, Jeffrey; NTHO, Thabang; MOMA, John. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 5197–5211, 2018. DOI: 10.1039/C7RA12924F.

BENZAQUÉN, T. B.; BENZZO, M. T.; ISLA, M. A.; ALFANO, O. M. Impact of some herbicides on the biomass activity in biological treatment plants and biodegradability enhancement by a photo-Fenton process. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 67, n. 1, p. 210–216, 2013. DOI: 10.2166/wst.2012.556.

BENZAQUÉN, Tamara B.; BARRERA, Deicy A.; CARRARO, Paola M.; SAPAG, Karim; ALFANO, Orlando M.; EIMER, Griselda A. Nanostructured catalysts applied to degrade atrazine in aqueous phase by heterogeneous photo-Fenton process. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 4192–4201, 2019. DOI: 10.1007/s11356-018-2348-9.

BIANCHI, Claudia L.; PIROLA, Carlo; RAGAINI, Vittorio; SELLI, Elena. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 64, n. 1–2, p. 131–138, 2006. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.009.

BRIENZA, Monica; KATSOYIANNIS, Ioannis A. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. **Sustainability (Switzerland)**, [S. l.], v. 9, n. 9, 2017. DOI: 10.3390/su9091604.

BURGOS-CASTILLO, Rutely; SILLANPÄÄ, Mika; BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi. Removal of metals and phosphorus recovery from urban anaerobically digested sludge by electro-Fenton treatment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 644, p. 173–182, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.337.

BUSCA, Guido. The surface of transitional aluminas: A critical review. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 226, p. 2–13, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.08.003.

CAI, Chun; ZHANG, Zhuoyue; LIU, Jin; SHAN, Ni; ZHANG, Hui; DIONYSIOU, Dionysios D. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe_2O_4 for the degradation of Orange II in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 182, p. 456–468, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.056.

CAO, Duantao et al. Characterization, genome functional analysis, and detoxification of atrazine by *Arthrobacter* sp. C2. **Chemosphere**, [S. l.], v. 264, p. 128514, 2021. a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128514.

CAO, Zhou; JIA, Yuefa; WANG, Qizhao; CHENG, Hongfei. High-efficiency photo-Fenton $\text{Fe/g-C}_3\text{N}_4/\text{kaolinite}$ catalyst for tetracycline hydrochloride degradation. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 212, 2021. b. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106213.

CASARA, Karen P.; VECCHIATO, Antonio B.; LOURENCETTI, Carolina; PINTO, Alicia A.; DORES, Eliana F. G. C. Environmental dynamics of pesticides in the drainage area of the São Lourenço River headwaters, Mato Grosso State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 23, n. 9, p. 1719–1731, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012005000037.

CERVINI-SILVA, Javiera; PALACIOS, Eduardo; GÓMEZ-VIDALES, Virginia. Nontronite as natural source and growth template for (nano)maghemite [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$] and (nano)Wüstite [Fe_{1-x}O]. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 156, p. 178–186, 2018. DOI: 10.1016/j.clay.2018.02.009.

CERVINI-SILVA, Javiera; RUÍZ, Gerardo; HERNÁNDEZ, José Manuel; PALACIOS, Eduardo; BALMASEDA, Jorge; ORTA, Maripaz; HERNÁNDEZ, Sergio. Coupled reduction of bicarbonate to methane and generation/ sequestration of carbon dioxide in natural basaltic- and clay- matrices at $25^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 198, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105844.

CHAN, K. H.; CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 118, n. 1–3, p. 227–237, 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.11.008.

CHAN, Kwai-Hing; CHU, Wei. Model Applications and Intermediates Quantification of Atrazine Degradation by UV-Enhanced Fenton Process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 54, n. 5, p. 1804–1813, 2006. DOI: 10.1021/jf052572e.

CHANDRA, P. Nikhil; USHA, K. Removal of atrazine herbicide from water by polyelectrolyte multilayer membranes. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 41, p. 622–627, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.263.

CHAVES, M. L. S. C.; DIAS, C. H. **Convênio CODEMIG/CPMTC-IGC-UFGM, escala 1:100.000**. 2017. Disponível em: <http://www.portalgeologia.com.br/>. Acesso em: 8 jun. 2023.

CHEN, Huilun; BRAMANTI, Emilia; LONGO, Iginio; ONOR, Massimo; FERRARI, Carlo. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 186, n. 2–3, p. 1808–1815, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.065.

CHENG, Min et al. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 312, p. 184–191, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.033>.

CHENG, Shuangshuang; ZHANG, Xinran; SONG, Weihua; PAN, Yanheng; LAMBROPOULOU, Dimitra; ZHONG, Yu; DU, Ye; NIE, Jianxin; YANG, Xin. Photochemical oxidation of PPCPs using a combination of solar irradiation and free available chlorine. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 682, p. 629–638, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.184.

CHENG, Xiaoxiang; LIANG, Heng; DING, An; ZHU, Xuewu; TANG, Xiaobin; GAN, Zhendong; XING, Jiajian; WU, Daoji; LI, Guibai. Application of Fe(II)/peroxymonosulfate for improving ultrafiltration membrane performance in surface water treatment: Comparison with coagulation and ozonation. **Water Research**, [S. l.], v. 124, p. 298–307, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.062.

CHIGLINO, Leticia; BALLESTERO, Johana; CELIO, Antonella; PERDOMO, Verónica; BORCA, Andrea. Basalts of the Arapey Group and their potential use as a source of agrominerals (stonemeal). **Agrociencia Uruguay**, [S. l.], v. 26, n. NE1, 2022. DOI: 10.31285/agro.26.505.

CHOI, Hyun-Jin; KIM, Daekeun; LEE, Tae-Jin. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H₂O₂ process: pathways and toxic effects of products. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [S. l.], v. 48, n. 11, p. 927–934, 2013. DOI: 10.1080/03601234.2013.816587.

COKAY, Ebru. Atrazine treatment with heterogeneous Photo-Fenton like oxidation using statically approach. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, [S. l.], v. 25, n. 6, p. 705–710, 2019. DOI: 10.5505/pajes.2018.20633.

CONAMA, Concelho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. [S. l.], 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 jun. 2023.

COOK, Laura E.; CHEN, Yu; RENFREE, Marilyn B.; PASK, Andrew J. Long-term maternal exposure to atrazine in the drinking water reduces penis length in the tammar wallaby *Macropus eugenii*. **Reproduction, Fertility and Development**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1071/RD20158.

COSTA, Nayara M.; SILVA, Valdislaine M.; DAMACENO, Gizele; SOUSA, Raquel M. F.; RICHTER, Eduardo M.; MACHADO, Antonio E. H.; TROVÓ, Alam G. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre- or complete

treatment of biodiesel effluents. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 203, p. 229–236, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.07.069.

CUSIOLI, Luís Fernando; BEZERRA, Charleston de Oliveira; QUESADA, Heloise Beatriz; ALVES BAPTISTA, Aline Takaoka; NISHI, Leticia; VIEIRA, Marcelo Fernandes; BERGAMASCO, Rosângela. Modified *Moringa oleifera* Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 42, n. 7, p. 1092–1103, 2021. DOI: 10.1080/09593330.2019.1653381.

DE ALBUQUERQUE, Felícia Pereira; DE OLIVEIRA, Jhones Luiz; MOSCHINI-CARLOS, Viviane; FRACETO, Leonardo Fernandes. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 700, p. 134868, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134868.

DE JESUS, Jany H. F.; LIMA, Karla V. L.; NOGUEIRA, Raquel F. P. Copper-containing magnetite supported on natural clay as a catalyst for heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics in WWTP effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 3, 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107765.

DE MORAES, Lucia Castanheira; SEER, Hildor José; MARQUES, Leila Soares. Geology, geochemistry and petrology of basalts from Paraná Continental Magmatic Province in the Araguari, Uberlândia, Uberaba and Sacramento regions, Minas Gerais state, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 221–241, 2018. DOI: 10.1590/2317-4889201820170091.

DE OLIVEIRA, Milina; FRIHLING, Breno Emanuel Farias; VELASQUES, Jannaina; FILHO, Fernando Jorge Corrêa Magalhães; CAVALHERI, Priscila Sabioni; MIGLIOLO, Ludovico. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 705, p. 135568, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135568. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135568>.

DELGADO-VARGAS, Carlos Andrés; ESPINOSA-BARRERA, Paula Andrea; VILLEGAS-GUZMAN, Paola; MARTÍNEZ-PACHÓN, Diana; MONCAYO-LASSO, Alejandro. An efficient simultaneous degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim by photoelectro-Fenton process under non-modified pH using a natural citric acid source: study of biodegradability, ecotoxicity, and antibacterial activity. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 29, n. 28, p. 42275–42289, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-17751-5.

DELLA-FLORA, A. et al. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 669, p. 248–257, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.354.

DHANGAR, Kiran; KUMAR, Manish. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. **Science of**

the **Total Environment**, [S. l.], v. 738, p. 140320, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140320. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140320>.

DI CESARE, Andrea et al. Combination of flow cytometry and molecular analysis to monitor the effect of UVC/H₂O₂ vs UVC/H₂O₂/Cu-IDS processes on pathogens and antibiotic resistant genes in secondary wastewater effluents. **Water Research**, [S. l.], v. 184, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116194.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Occurrence of Atrazine in brazilian water and removal by watertreatment: systematic review. **Revista Internacional de Ciências**, [S. l.], v. 08, n. 02, p. 234–253, 2018. DOI: 10.12957/ric.2018.34202.

DIAS, Coralie H.; CHAVES, Mario L. S. C.; SILVA, Rosaline C. F. Depósitos de quartzo ametista em Minas Gerais. **Geonomos**, [S. l.], p. 22–31, 2020. DOI: 10.18285/geonomos.v27i1.21850.

DIAS, Coralie Heinis; CHAVES, Mario Luiz de Sá Carneiro; JUCHEM, Pedro Luiz; ROMANO, Antônio Wilson. Amethyst occurrences in basalts from triângulo mineiro region (Minas gerais): Description and comparisons with similar deposits from rio grande do sul. **Pesquisas em Geociências**, [S. l.], v. 46, n. 3, 2019. DOI: 10.22456/1807-9806.97385.

DLAMINI, Menelisi C.; MAUBANE-NKADIMENG, Manoko S.; MOMA, John A. The use of TiO₂/clay heterostructures in the photocatalytic remediation of water containing organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106546.

DOUGLAS, W. Scott; MCINTOSH, Alan; CLAUSEN, John C. Toxicity of sediments containing atrazine and carbofuran to larvae of the midge *Chironomus tentans*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 847–853, 1993. DOI: 10.1002/etc.5620120508.

DRUMM, Fernanda C.; GRASSI, Patricia; GEORGIN, Jordana; FRANCO, Dison S. P.; TONATO, Denise; FOLETTO, Edson L.; DOTTO, Guilherme L.; JAHN, Sérgio 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. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.105136.

DUARTE, L. D. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; DE BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/22602>. Acesso em: 11 jun. 2023.

ESLAMI, Akbar; MEHDIPOUR, Fayyaz; LIN, Kun Yi Andrew; SHARIFI MALEKSARI, Hajar; MIRZAEI, Fatemeh; GHANBARI, Farshid. Sono-photo activation of percarbonate for the degradation of organic dye: The effect of water matrix and identification of by-products.

Journal of Water Process Engineering, [S. l.], v. 33, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100998.

ESPLUGAS, Santiago; BILA, Daniele M.; KRAUSE, Luiz Gustavo T.; DEZOTTI, Márcia. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.073.

ESQUERDO, Alejandro A.; GADEA, Irene S.; GALVAÑ, Pedro José Varo; RICO, Daniel Prats. Efficacy of atrazine pesticide reduction in aqueous solution using activated carbon, ozone and a combination of both. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 764, p. 144301, 2021. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144301.

ESQUERDO, Alejandro A.; GADEA, Irene S.; GALVAÑ, Pedro José V.; RICO, Daniel P. Efficacy of atrazine pesticide reduction in aqueous solution using activated carbon, ozone and a combination of both. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 764, p. 144301, 2021. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144301.

EU, European Union. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption**. 1998. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj>. Acesso em: 10 jun. 2023.

FAN, Erchuang et al. Preparation of g-C₃N₄/vermiculite composite with improved visible light photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 197, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105789.

FAST, Sara Ann; GUDE, Veera Gnaneswar; TRUAX, Dennis D.; MARTIN, James; MAGBANUA, Benjamin S. A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal. **Environmental Processes**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 283–302, 2017. DOI: 10.1007/s40710-017-0207-1.

FERNANDES, Amélia J.; MALDANER, Carlos H.; SOBRINHO, José M. A.; PRESSINOTTI, Márcia M. N.; WAHNFRIED, Ingo. **Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto-SP) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica**. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.igc.usp.br/geologiausp.

FILICE, Simona; BONGIORNO, Corrado; LIBERTINO, Sebania; GRADON, Leon; IANNAZZO, Daniela; SCALESE, Silvia. Photo-Fenton Degradation of Methyl Orange with Dunino Halloysite as a Source of Iron. **Catalysts**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 257, 2022. DOI: 10.3390/catal12030257.

FLEACA, C. T.; SCARISOREANU, M.; MORJAN, I.; LUCULESCU, C.; NICULESCU, A. M.; BADOI, A.; VASILE, E.; KOVACS, G. Laser oxidative pyrolysis synthesis and annealing of TiO₂ nanoparticles embedded in carbon-silica shells/matrix. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 336, p. 226–233, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.106.

FONTAINE, François; CHRISTIDIS, Gerorge E.; YANS, Johan; HOLLANDERS, Sofie; HOFFMAN, Andreas; FAGEL, Nathalie. Characterization and origin of two Fe-rich

bentonites from Westerwald (Germany). **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 187, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105444.

FORNEY, D. R. Importance of pesticides in integrated pest management. . *Em*: RAGSDALE, N. N.; SEIBER, J. N. .. (org.). **Pesticides: Managing Risks and Optimizing Benefits**. Symposium Series ed. [s.l.] : American Chemical Society (ACS) , 1999. v. 734p. 174–197.

FOULDS, Charles E.; TREVIÑO, Lindsey S.; YORK, Brian; WALKER, Cheryl L. Endocrine-disrupting chemicals and fatty liver disease. **Nature Reviews Endocrinology**, [S. l.], v. 13, n. 8, p. 445–457, 2017. DOI: 10.1038/nrendo.2017.42.

FRANK, Heinrich T.; GOMES, Márcia E. B.; FORMOSO, Milton L. L. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. **Pesquisas em Geociências**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 49–57, 2009.

FU, Lei; LU, Xianbo; TAN, Jun; WANG, Longxing; CHEN, Jiping. Multiresidue determination and potential risks of emerging pesticides in aquatic products from Northeast China by LC–MS/MS. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 63, p. 116–125, 2018. DOI: 10.1016/j.jes.2017.09.010.

GALBIATI, Valentina; BUOSO, Erica; D’EMMANUELE DI VILLA BIANCA, Roberta; PAOLA, Rosanna Di; MORRONI, Fabiana; NOCENTINI, Giuseppe; RACCHI, Marco; VIVIANI, Barbara; CORSINI, Emanuela. Immune and Nervous Systems Interaction in Endocrine Disruptors Toxicity: The Case of Atrazine. **Frontiers in Toxicology**, [S. l.], v. 3, 2021. DOI: 10.3389/ftox.2021.649024.

GAO, Jie; HAN, Dongqiang; XU, Yun; LIU, Yingying; SHANG, Jingge. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 235, p. 116202, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116202.

GAO, Shuai et al. Synthesis of zeolites from low-cost feeds and its sustainable environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 11, n. 1, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108995.

GARCÍA-ROMERO, Emilia; SUÁREZ, Mercedes. The alteration of Miraflores Basalt (Panama): Mineralogical and textural evolution. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 205, 2021. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106036.

GARRIDO-CARDENAS, José Antonio; ESTEBAN-GARCÍA, Belén; AGÜERA, Ana; SÁNCHEZ-PÉREZ, José Antonio; MANZANO-AGUGLIARO, Francisco. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 1, p. 170, 2019. DOI: 10.3390/ijerph17010170.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; MORA, M. L.; MARCO, J. F.; URETA-ZAÑARTU, M. S. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 86, p. 153–161, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.001.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 47, n. 3–4, p. 182–192, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.044.

GONÇALVES, Bárbara R.; GUIMARÃES, Ronaldo O.; BATISTA, Leticia L.; UEIRA-VIEIRA, Carlos; STARLING, Maria Clara V. M.; TROVÓ, Alam G. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 740, p. 140152, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140152. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140152>.

GOVERS, Luke C.; HARPER, Alesia P.; FINGER, Bethany J.; MATTISKE, Deidre M.; PASK, Andrew J.; GREEN, Mark P. Atrazine induces penis abnormalities including hypospadias in mice. **Journal of Developmental Origins of Health and Disease**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 246–249, 2020. DOI: 10.1017/S2040174419000473.

GRASSI, Patrícia; DRUMM, Fernanda Caroline; GEORGIN, Jordana; FRANCO, Dison Stracke Pfingsten; FOLETTO, Edson Luiz; DOTTO, Guilherme Luiz; JAHN, Sérgio Luiz. Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Technology and Innovation**, [S. l.], v. 17, 2020. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100544.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, [S. l.], v. 26, n. 7–8, p. 483–495, 2001. DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00031-9.

GUIMARÃES, Vanessa; TEIXEIRA, Ana R.; LUCAS, Marco S.; SILVA, Adrián M. T.; PERES, José A. Pillared interlayered natural clays as heterogeneous photocatalysts for H₂O₂-assisted treatment of a winery wastewater. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 228, p. 115768, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115768.

HANSON, Mark; BAXTER, Leilan; ANDERSON, Julie; SOLOMON, Keith; BRAIN, Richard. Strength of methods assessment for aquatic primary producer toxicity data: A critical review of atrazine studies from the peer-reviewed literature. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 685, p. 1221–1239, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.336. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.336>.

HARPER, Alesia P.; FINGER, Bethany J.; GREEN, Mark P. Chronic Atrazine Exposure Beginning Prenatally Impacts Liver Function and Sperm Concentration With Multi-Generational Consequences in Mice. **Frontiers in Endocrinology**, [S. l.], v. 11, 2020. DOI: 10.3389/fendo.2020.580124.

HE, Daohong; HAN, Guobo; ZHANG, Xiaomeng; SUN, Jingyu; XU, Yongnan; JIN, Qingguo; GAO, Qingshan. Oxidative stress induced by methomyl exposure reduces the quality of early embryo development in mice. **Zygote**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 57–64, 2022. DOI: 10.1017/S0967199421000277.

HE, Huijun; LIU, Yongpan; YOU, Shaohong; LIU, Jie; XIAO, He; TU, Zhihong. A review on recent treatment technology for herbicide atrazine in contaminated environment.

International Journal of Environmental Research and Public Health, [S. l.], v. 16, n. 24, 2019. DOI: 10.3390/ijerph16245129.

HENN, Caroline; MONTEIRO, Diego Alves; BOSCOLO, Mauricio; DA SILVA, Roberto; GOMES, Eleni. Biodegradation of atrazine and ligninolytic enzyme production by basidiomycete strains. **BMC Microbiology**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 266, 2020. DOI: 10.1186/s12866-020-01950-0.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, Miguel A.; MADEIRA, Luis M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.004.

HERRERA-GALLARDO, Brenda E.; GUZMÁN-GIL, Raymundo; COLÍN-LUNA, José A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, Julio C.; LEÓN-SANTIESTEBAN, Héctor H.; GONZÁLEZ-BRAMBILA, Oscar M.; GONZÁLEZ-BRAMBILA, Margarita M. Atrazine biodegradation in soil by *Aspergillus niger*. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 99, n. 4, p. 932–946, 2021. DOI: 10.1002/cjce.23924.

HONG, Ran; ZHANG, Lin; ZHU, Wei; GU, Cheng. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe³⁺-montmorillonite clay and humic substances. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 652, p. 224–233, 2019. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.199. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.199>.

HONG, Ran; ZHANG, Lin; ZHU, Wei; GU, Cheng. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe³⁺-montmorillonite clay and humic substances. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 652, p. 224–233, 2019. b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.199.

HOOPER, Peter R. Chemical discrimination of Columbia River basalt flows. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, [S. l.], v. 1, n. 6, 2000. DOI: 10.1029/2000GC000040.

HOU, Kai; WANG, Gaofeng; ZHU, Yanping; EZZATAHMADI, N.; FU, Liangjie; TANG, Aidong; YANG, Huaming; XI, Yunfei. Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 181, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105243.

HUANG, Chiahung; BAI, Hsunling; HUANG, Yaoling; LIU, Shuling; YEN, Shaoi; TSENG, Yaohsuan. Synthesis of neutral SiO₂/TiO₂ hydrosol and its application as antireflective self-cleaning thin film. **International Journal of Photoenergy**, [S. l.], v. 2012, 2012. DOI: 10.1155/2012/620764.

HWANG, Kyung Jun; CHOI, Won Seok; JUNG, Sung Hoon; KWON, Young Jun; HONG, Soonkook; CHOI, Chulmin; LEE, Jae Wook; SHIM, Wang Geun. Synthesis of zeolitic material from basalt rock and its adsorption properties for carbon dioxide. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 17, p. 9524–9529, 2018. DOI: 10.1039/c8ra00788h.

IARC, International Agency for Research on Cancer. **Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances**.

1999. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK402050/>. Acesso em: 11 jun. 2023.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. **Pesticide commercialization reports**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 26 jul. 2023.

IBM, Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2020**. Brasília. Disponível em: www.ibram.org.br. Acesso em: 6 jun. 2023.

ICSD, Inorganic Crystal Structures Database. **Theoretical crystal structure data in the ICSD**. 2022.

JATOI, Abdul Sattar; HASHMI, Zubair; ADRIYANI, Retno; YUNIARTO, Adhi; MAZARI, Shaukat Ali; AKHTER, Faheem; MUBARAK, Nabisab Mujawar. Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques - A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 4, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105571.

JIANG, Canlan; YANG, Ying; ZHANG, Lei; LU, Dan; LU, Lingli; YANG, Xiaoxue; CAI, Tianming. Degradation of Atrazine, Simazine and Ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: Optimization, kinetics, and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 400, n. May, p. 123201, 2020. a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123201. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123201>.

JIANG, Shichun; TANG, Xu; CHEN, Mei; HE, Jun; SU, Shijun; LIU, Liwei; HE, Ming; XUE, Wei. Design, synthesis and antibacterial activities against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*, *Xanthomonas axonopodis* pv. *Citri* and *Ralstonia solanacearum* of novel myricetin derivatives containing sulfonamide moiety. **Pest Management Science**, [S. l.], v. 76, n. 3, p. 853–860, 2020. b. DOI: 10.1002/ps.5587.

JIANG, Xia; WU, Chun Du; WU, Zhi Ren; ZHANG, Bo. Basic Characteristics and Application of Basalt Fiber in the Water Pollution Control. **Advanced Materials Research**, [S. l.], v. 1073–1076, p. 838–843, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1073-1076.838.

JIANG, Zhao Yuan; MA, Yan Ke; KE, Qin Fei; CHU, Lian Feng; GUO, Cui Xiang; GUO, Ya Ping. Hydrothermal deposition of CoFe₂O₄ nanoparticles on activated carbon fibers promotes atrazine removal via physical adsorption and photo-Fenton degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105940.

KAMAZ, Mohanad; JONES, Steven M.; QIAN, Xianghong; WATTS, Michael J.; ZHANG, Wen; WICKRAMASINGHE, S. Ranil. Atrazine Removal from Municipal Wastewater Using a Membrane Bioreactor. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 7, p. 2567, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17072567.

KHAN, Javed Ali; HE, Xuexiang; KHAN, Hasan M.; SHAH, Noor S.; DIONYSIOU, Dionysios D. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV//Fe²⁺ and UV//Fe²⁺ processes: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 218, p. 376–383, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.055.

KHANDARKHAEVA, Marina; BATOEVA, Agniya; ASEEV, Denis; SIZYKH, Marina; TSYDENOVA, Oyuna. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar- enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 137, p. 35–41, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013.

KIDA, Małgorzata; ZIEMBOWICZ, Sabina; KOSZELNIK, Piotr. Removal of organochlorine pesticides (OCPs) from aqueous solutions using hydrogen peroxide, ultrasonic waves, and a hybrid process. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.10.046.

KOLOSOV, Petr; YARGEAU, Viviane. Impact of catalyst load, chemical oxygen demand and nitrite on disinfection and removal of contaminants during catalytic ozonation of wastewater. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 651, p. 2139–2147, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.394.

KOMTCHOU, Simon; DELEGAN, Nazar; DIRANY, Ahmad; DROGUI, Patrick; ROBERT, Didier; ALI, My; KHAKANI, El. Photo-electrocatalytic oxidation of atrazine using sputtered deposited TiO₂: WN photoanodes under UV / visible light. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 340, n. March 2019, p. 323–333, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.067.

KRASNER, Stuart W.; WEINBERG, Howard S.; RICHARDSON, Susan D.; PASTOR, Salvador J.; CHINN, Russell; SCLIMENTI, Michael J.; ONSTAD, Gretchen D.; THRUSTON, Alfred D. Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 40, n. 23, p. 7175–7185, 2006. DOI: 10.1021/es060353j.

KUAN, Chung-Chi; CHANG, Sin-Yuen; SCHROEDER, Sven L. M. Fenton-Like Oxidation of 4-Chlorophenol: Homogeneous or Heterogeneous? **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 54, n. 33, p. 8122–8129, 2015. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02378.

KURAŃSKA, Maria; BARCZEWSKI, Mateusz; URAM, Katarzyna; LEWANDOWSKI, Krzysztof; PROCIAK, Aleksander; MICHAŁOWSKI, Sławomir. Basalt waste management in the production of highly effective porous polyurethane composites for thermal insulating applications. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 76, p. 90–100, 2019. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.02.008.

LEE, P. W. **Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals**. West Sussex: England Telephone, 2003. v. 2

LELARIO, F.; BRIENZA, M.; BUFO, S. A.; SCRANO, L. Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrim in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 321, p. 187–201, 2016. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.01.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.024>.

LI, Jun; YANG, Lingxiao; LAI, Bo; LIU, Chao; HE, Yuxin; YAO, Gang; LI, Naiwen. Recent progress on heterogeneous Fe-based materials induced persulfate activation for organics removal. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 414, p. 128674, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128674.

LI, Kexin; CHEN, Tong; YAN, Liushui; DAI, Yuhua; HUANG, Zhimin; XIONG, Jingjing; SONG, Dongyang; LV, Ying; ZENG, Zhenxing. Design of graphene and silica co-doped titania composites with ordered mesostructure and their simulated sunlight photocatalytic performance towards atrazine degradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 422, p. 90–99, 2013. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.039.

LI, Miaoqing et al. Iron-tannic modified cotton derived Fe₀/graphitized carbon with enhanced catalytic activity for bisphenol A degradation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 372, p. 774–784, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.187.

LI, Xue-Nan; LIN, Jia; XIA, Jun; QIN, Lei; ZHU, Shi-Yong; LI, Jin-Long. Lycopene mitigates atrazine-induced cardiac inflammation via blocking the NF-κB pathway and NO production. **Journal of Functional Foods**, [S. l.], v. 29, p. 208–216, 2017. DOI: 10.1016/j.jff.2016.12.029.

LI, Xue-Nan; ZUO, Yu-Zhu; QIN, Lei; LIU, Wei; LI, Yan-Hua; LI, Jin-Long. Atrazine-xenobiotic nuclear receptor interactions induce cardiac inflammation and endoplasmic reticulum stress in quail (*Coturnix coturnix coturnix*). **Chemosphere**, [S. l.], v. 206, p. 549–559, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.049.

LIN, Shu-Sung; GUROL, Mirat D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1998. DOI: 10.1021/es970648k.

LIPATOV, Ya V.; GUTNIKOV, S. I.; MANYLOV, M. S.; ZHUKOVSKAYA, E. S.; LAZORYAK, B. I. High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete. **Materials and Design**, [S. l.], v. 73, p. 60–66, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.02.022.

LIU, Xue; ZONG, Hao; TAN, Xiaolei; WANG, Xiaoyun; QIU, Jun; KONG, Fanyu; ZHANG, Jiguang; FANG, Song. Facile synthesis of modified carbon nitride with enhanced activity for photocatalytic degradation of atrazine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105807.

LIU, Yucan et al. Influence of solution pH on degradation of atrazine during UV and UV/H₂O₂ oxidation: kinetics, mechanism, and degradation pathways. **RSC Advances**, [S. l.], v. 9, n. 61, p. 35847–35861, 2019. DOI: 10.1039/C9RA05747A.

LU, Jian; LI, Ruirui; CHANG, Yuansen; ZHANG, Yang; ZHANG, Nan; TAO, Liming; XU, Wenping. Effects of different parameters on the removal of atrazine in a water environment by *Aspergillus oryzae* biosorption. **Journal of Pesticide Science**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 214–221, 2021. a. DOI: 10.1584/jpestics.D20-043.

LU, Jun; CHEN, Quanyuan; ZHAO, Qi; LIU, Xiaochen; ZHOU, Juan. Catalytic activity comparison of natural ferrous minerals in photo-Fenton oxidation for tertiary treatment of

dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 28, n. 23, p. 30373–30383, 2021. b. DOI: 10.1007/s11356-021-14042-x.

LUCHESE, Augusto Vagheti; PIVETTA, Laércio Augusto; BATISTA, Marcelo Augusto; STEINER, Fábio; GIARETTA, Ana Paula da Silva; CURTIS, Janete Chaves Dellabeta. Agronomic feasibility of using basalt powder as soil nutrient remineralizer. **African Journal of Agricultural Research**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 487–497, 2021. DOI: 10.5897/ajar2020.15234.

LUISE, Lottici Krahll; SIMONE, Patrícia Aranha da Paz; RÔMULO, Simões Angélica; LEONARDO, Fonseca Valadares; JOSÉ, Carlos Sousa-Silva; GIULIANO, Marchi; EDER, De Souza Martins. Successive off take of elements by maize grown in pure basalt powder. **African Journal of Agricultural Research**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 229–239, 2020. DOI: 10.5897/ajar2019.14546.

MARSON, Eduardo O.; PANIAGUA, Cleiseano E. S.; GOMES JÚNIOR, Oswaldo; GONÇALVES, Bárbara R.; SILVA, Valdislaine M.; RICARDO, Ivo A.; MARIA, Maria Clara; AMORIM, Camila C.; TROVÓ, Alam G. **A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. Science of the Total Environment** Elsevier B.V., , 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155605.

MASSARO, Marina et al. One-pot synthesis of ZnO nanoparticles supported on halloysite nanotubes for catalytic applications. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 189, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105527.

MATAMOROS, Víctor; GUTIÉRREZ, Raquel; FERRER, Ivet; GARCÍA, Joan; BAYONA, Josep M. Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 288, p. 34–42, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.002.

MCMURRAY, T. A.; DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 182, n. 1, p. 43–51, 2006. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.01.010.

MECHAKRA, H.; SEHILI, T.; KRIBECHE, M. A.; AYACHI, A. A.; ROSSIGNOL, S.; GEORGE, C. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 317, p. 140–150, 2016. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.11.019.

MOORE, M. T.; RODGERS JR., J. H.; COOPER, C. M.; SMITH JR., S. Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 110, n. 3, p. 393–399, 2000. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00034-8.

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**, [S. l.], v. 347, p. 160–167, 2017. DOI:

10.1016/j.jphotochem.2017.07.022. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.022>.

MUKHERJEE, Debarati; KAR, Susmita; MANDAL, Arkaprava; GHOSH, Sourja; MAJUMDAR, Swachchha. Immobilization of tannery industrial sludge in ceramic membrane preparation and hydrophobic surface modification for application in atrazine remediation from water. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 39, n. 10, p. 3235–3246, 2019. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.008.

NAIDU, Gayathri; JEONG, Sanghyun; CHOI, Youngkwon; VIGNESWARAN, Saravanamuthu. Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 524, p. 565–575, 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.068.

NAVALON, Sergio; ALVARO, Mercedes; GARCIA, Hermenegildo. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 99, n. 1–2, p. 1–26, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.07.006.

NOGUEIRA, Elisângela N.; DORES, Eliana F. G. C.; PINTO, Alício A.; AMORIM, Ricardo S. S.; RIBEIRO, Maria L.; LOURENCETTI, Carolina. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 23, n. 8, p. 1476–1487, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012005000008.

NREL, National Renewable Energy Laboratory. **Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5**. 2015. Disponível em: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. Acesso em: 11 jun. 2023.

OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, [S. l.], v. 41, p. 97–110, 2001.

OLIVEIRA, Mirela C.; NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; GOMES NETO, José A.; JARDIM, Wilson F.; ROHWEDDER, Jarbas J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000200007.

OPPENLÄNDER, T. Advanced Oxidation Processes Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Em: **Photochemical Purification of Water and Air**. WILEY-VCH Verlag ed. Weinheim: GbH &Co. KGaA, 2003. p. 368.

PACHECO, Fernando Estevao Rodrigues Crincoli; DE ANDRADE CAXITO, Fabricio; DE MORAES, Lucia Castanheira; PEDROSA-SOARES, Antonio Carlos; QUEIROGA, Glaucia Nascimento. Geochemistry of basaltic flows from a basalt ring structure of the Serra Geral formation at Agua Vermelha dam, Triangulo Mineiro, Brazil: Implications for the magmatic evolution of the Paraná-Etendeka Province. **Brazilian Journal of Geology**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 283–304, 2018. DOI: 10.1590/2317-4889201820170084.

PAPOULIS, D. et al. Sepiolite/TiO₂ and metal ion modified sepiolite/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic activity in abatement of NO_x gases. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 179, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105156.

PASCAL-LORBER, Sophie; LAURENT, François. Phytoremediation Techniques for Pesticide Contaminations. [S. l.], p. 77–105, 2011. DOI: 10.1007/978-94-007-0186-1.

PEREIRA, N. F. **Associação de litofácies, interação lava-sedimento e caracterização sísmica do magmatismo Serra Geral na região de Uberlândia e Araguari (MG)**. 2020. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

PEREIRA, S. V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. . 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PHAN, Hop V.; HAI, Faisal I.; KANG, Jinguo; DAM, Hoa K.; ZHANG, Ren; PRICE, William E.; BROECKMANN, Andreas; NGHIEM, Long D. Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic–aerobic membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 165, p. 96–104, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.094.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. DOI: 10.1080/10643380500326564.

PLAZA, Jorge; ARENCIBIA, Amaya; LÓPEZ-MUÑOZ, María José. Evaluation of nZVI for the degradation of atrazine in heterogeneous Fenton-like systems at circumneutral pH. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106641.

POURAN, Shima R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, Wan Mohd Ashri W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 21, p. 53–69, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.05.005.

RALSTON-HOOPER, Kimberly; HARDY, Jeff; HAHN, Leighanne; OCHOA-ACUÑA, Hugo; LEE, Linda S.; MOLLENHAUER, Robert; SEPÚLVEDA, Maria S. Acute and chronic toxicity of atrazine and its metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine on aquatic organisms. **Ecotoxicology**, [S. l.], v. 18, n. 7, p. 899–905, 2009. DOI: 10.1007/s10646-009-0351-0.

RAMASUNDARAM, Subramaniyan; SEID, Mingizem Gashaw; LEE, Wonseop; KIM, Chan Ul; KIM, Eun-Ju; HONG, Seok Won; CHOI, Kyoung Jin. Preparation, characterization, and application of TiO₂-patterned polyimide film as a photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 340, p. 300–308, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.069.

RAMOS, Claudete Gindri; OLIVEIRA, Marcos Leandro Silva; PENA, Merlys Fernandez; CANTILLO, Andrea Meriño; AYARZA, Liliana Patricia Lozano; KORCHAGIN, Jackson; BORTOLUZZI, Edson Campanhola. Nanoparticles generated during volcanic rock exploitation: An overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106441.

RESTIVO, João; ÓRFÃO, José J. M.; PEREIRA, Manuel F. R.; GARCIA-BORDEJÉ, Enrique; ROCHE, Pascal; BOURDIN, Delphine; HOUSSAIS, Béatrice; COSTE, Marielle; DERROUCHE, Salim. Catalytic ozonation of organic micropollutants using carbon nanofibers supported on monoliths. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 230, p. 115–123, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.064.

REZAEI, Fatemeh; VIONE, Davide. Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-like processes: A review. **Molecules**, [S. l.], v. 23, n. 12, 2018. DOI: 10.3390/molecules23123127.

RIBEIRO, Bruno Teixeira; SILVA, Sérgio Henrique Godinho; SILVA, Elen Alvarenga; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 245–254, 2017. DOI: 10.1590/1413-70542017413000117.

ROCCAMANTE, M.; MIRALLES-CUEVAS, S.; CABRERA-REINA, A.; OLLER, I.; MALATO, S. Evaluation of commercial zerovalent iron sources in combination with solar energy to remove microcontaminants from natural water at circumneutral pH. **Chemosphere**, [S. l.], v. 286, p. 131557, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131557. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521020294>.

RODRÍGUEZ, Mayra; BUSSI, Juan; DE LEÓN, María A. Application of pillared raw clay-base catalysts and natural solar radiation for water decontamination by the photo-Fenton process. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 259, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118167.

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.

ROMERO, Romina; CONTRERAS, David; SEPÚLVEDA, Mónica; MORENO, Nataly; SEGURA, Cristina; MELIN, Victoria. Assessment of a Fenton reaction driven by insoluble tannins from pine bark in treating an emergent contaminant. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 382, n. July 2019, p. 120982, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120982. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120982>.

ROZAS, Oscar; BAEZA, Carolina; NÚÑEZ, Katherine; ROSSNER, Alfred; URRUTIA, Roberto; MANSILLA, Héctor D. Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 590–591, p. 430–439, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.120. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.120>.

RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; BENSIMON, M.; VÉLEZ-COLMENARES, J.; BENÍTEZ, N.; PULGARÍN, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 166–167, p. 497–508, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.007.

SACCO, Olga; VAIANO, Vincenzo; HAN, Changseok; SANNINO, Diana; DIONYSIOU, Dionysios D. Photocatalytic removal of atrazine using N-doped TiO₂ supported on phosphors. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 164, p. 462–474, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.062.

SALEH, Mohammed; BILICI, Zeynep; KAYA, Merve; YALVAC, Mutlu; ARSLAN, Hudaverdi; YATMAZ, H. Cengiz; DIZGE, Nadir. The use of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in the Fenton and Photo-Fenton oxidation of cationic dyes. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 1264–1275, 2021. DOI: 10.1016/j.appt.2021.02.025.

SALEH, Mohammed; YALVAC, Mutlu; ARSLAN, Hudaverdi; DIZGE, Nadir. Investigation of Basalt Properties as Heterogeneous Catalyst for Fenton Oxidation of Textile Wastewater. **Clean - Soil, Air, Water**, [S. l.], v. 50, n. 1, 2022. DOI: 10.1002/clen.202000432.

SÁNCHEZ, Virtudes; LÓPEZ-BELLIDO, Francisco Javier; RODRIGO, Manuel A.; FERNÁNDEZ, Francisco Jesús; RODRÍGUEZ, Luis. A mesocosm study of electrokinetic-assisted phytoremediation of atrazine-polluted soils. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 233, p. 116044, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116044.

SANG, Yuanhua; LIU, Hong; UMAR, Ahmad. Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. **ChemCatChem**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 559–573, 2015. DOI: 10.1002/cctc.201402812.

SANTACRUZ-CHÁVEZ, J. A.; OROS-RUIZ, S.; PRADO, B.; ZANELLA, R. Photocatalytic degradation of atrazine using TiO₂ super ficially modified with metallic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 638, p. 1–7, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.04.025.

SANTANA, Rayany M. R.; NAPOLEÃO, Daniella C.; DOS SANTOS JÚNIOR, Sérgio G.; GOMES, Rayssa K. M.; DE MORAES, Nathália F. S.; ZAIDAN, Léa E. M. C.; ELIHIMAS, Diego Rafael M.; DO NASCIMENTO, Grazielle E.; DUARTE, Marta M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Papers**, [S. l.], v. 75, n. 6, p. 2305–2316, 2021. DOI: 10.1007/s11696-020-01449-y.

SAQUIB, M.; VINCKIER, C.; VAN DER BRUGGEN, B. The effect of UF on the efficiency of O₃/H₂O₂ for the removal of organics from surface water. **Desalination**, [S. l.], v. 260, n. 1–3, p. 39–42, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.003.

SAYED, Murtaza; HADI, Fazal; KHAN, Javed Ali; SHAH, Noor S.; SHAH, Luqman Ali; KHAN, Hasan M. Degradation of Acetaminophen in Aqueous Media by H₂O₂ Assisted

Gamma Irradiation Process. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [S. l.], v. 232, n. 4, p. 545–558, 2018. DOI: 10.1515/zpch-2017-1071.

SCHNEIDER, Jenny; MATSUOKA, Masaya; TAKEUCHI, Masato; ZHANG, Jinlong; HORIUCHI, Yu; ANPO, Masakazu; BAHNEMANN, Detlef W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014. DOI: 10.1021/cr5001892.

SEMREN, Tanja Živković; ŽUNEC, Suzana; PIZENT, Alica. Oxidative stress in triazine pesticide toxicity: a review of the main biomarker findings. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, [S. l.], v. 69, n. 2, p. 109–125, 2018. DOI: 10.2478/aiht-2018-69-3118. Disponível em: <https://www.sciendo.com/article/10.2478/aiht-2018-69-3118>.

SGM, Secretaria de Geologia Mineração e Transformação Mineral. **Boletim do Setor Mineral 2021**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/boletim-do-setor-mineral/boletim_sgm_dez2021_digital_7-edicao.pdf/view. Acesso em: 6 jun. 2023.

SHARMA, Abha; AHMAD, Javed; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, [S. l.], v. 167, p. 223–233, 2018. DOI: 10.1016/j.envres.2018.07.010.

SHI, Yanbiao; WANG, Xiaobing; LIU, Xiufan; LING, Cancan; SHEN, Wenjuan; ZHANG, Lizhi. Visible light promoted Fe₃S₄ Fenton oxidation of atrazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 277, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119229.

SILVA, Renato F. Da. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, [S. l.], v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020. DOI: 10.19142/rpq.v14i27.577.

SINGH, Simranjeet; KUMAR, Vijay; CHAUHAN, Arun; DATTA, Shivika; WANI, Abdul Basit; SINGH, Nasib; SINGH, Joginder. Toxicity , degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 211–237, 2017. DOI: 10.1007/s10311-017-0665-8.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). Em: **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas**. [s.l.: s.n.]. p. 71–79. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-70350547088&partnerID=40&md5=2a72a370d07a3240f7b2d2eaa9b2b2ef>. Acesso em: 11 jun. 2023.

SOUSA, Thiago Sousa e.; FERREIRA, Eduardo de Paulo; VIEIRA, Patrícia Angélica; REIS, Miria Hespagnol Miranda. Decoration of alumina hollow fibers with zinc oxide: improvement of the photocatalytic system for methylene blue degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 29, n. 44, p. 66741–66756, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-20397-6.

SOUZA, Patrícia Moraes Sinohara; LOBO, Fabiana Aparecida; ROSA, André Henrique; FRACETO, Leonardo Fernandes. Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-ε-caprolactona

contendo o herbicida atrazina. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 132–137, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012000100024.

SPOSITO, Juliana C. V.; MONTAGNER, Cassiana C.; CASADO, Marta; NAVARRO-MARTÍN, Laia; JUT SOLÓRZANO, Julio César; PIÑA, Benjamin; GRISOLIA, Alexeia B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, [S. l.], v. 209, p. 696–704, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.046.

SUDHAIAK, Anita et al. Synergistic photocatalytic mitigation of imidacloprid pesticide and antibacterial activity using carbon nanotube decorated phosphorus doped graphitic carbon nitride photocatalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 113, p. 142–154, 2020. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.08.003.

SZCZEPANIK, Beata. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 141, p. 227–239, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.029.

TAVARES, Marcela G. R.; SANTOS, Danilo H. S.; TAVARES, Mariana G.; DUARTE, José L. S.; MEILI, Lucas; PIMENTEL, Wagner R. O.; TONHOLO, Josealdo; ZANTA, Carmem L. P. S. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 231, n. 2, 2020. DOI: 10.1007/s11270-020-4465-6.

THOMAS, Nishanth; DIONYSIOU, Dionysios D.; PILLAI, Suresh C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 404, p. 124082, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124082.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

USEPA. **Atrazine - Chemical Summary**. 2007. Disponível em: https://archive.epa.gov/region5/teach/web/pdf/atrazine_summary.pdf.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations**. 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>. Acesso em: 10 jun. 2023.

USMAN, Muhammad; HO, Yuh-Shan. A bibliometric study of the Fenton oxidation for soil and water remediation. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 270, p. 110886, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110886.

VON SONNTAG, C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 58, n. 5, p. 1015–1021, 2008. DOI: 10.2166/wst.2008.467.

WANG, Da; XU, Haodan; MA, Jun; LU, Xiaohui; QI, Jingyao; SONG, Shuang. Strong promoted catalytic ozonation of atrazine at low temperature using tourmaline as catalyst: Influencing factors, reaction mechanisms and pathways. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 354, p. 113–125, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.032.

WANG, Luyao; JIANG, Hongru; WANG, Hui; SHOW, Pau Loke; IVANETS, Andrei; LUO, Dan; WANG, Chongqing. MXenes as heterogeneous Fenton-like catalysts for removal of organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 6, 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108954.

WHO, World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 2017. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950eng.pdf;jsessionid=%20FCA37069207D6A3E9B5117CCD3A1AE9?sequence=1>. Acesso em: 10 jun. 2023.

WOJNÁROVITS, László; TAKÁCS, Erzsébet. Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 96, p. 120–134, 2014. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.09.003.

WU, Bin; ARNOLD, William A.; MA, Limin. Photolysis of atrazine: Role of triplet dissolved organic matter and limitations of sensitizers and quenchers. **Water Research**, [S. l.], v. 190, p. 116659, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116659.

WU, Qiangshun; YANG, Hanpei; KANG, Li; GAO, Zhao; REN, Feifan. Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: Acceleration of Fe(II)/ Fe(III) cycle under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 263, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118282.

XIE, Junkai; LIN, Li; SÁNCHEZ, Oscar F.; BRYAN, Chris; FREEMAN, Jennifer L.; YUAN, Chongli. Pre-differentiation exposure to low-dose of atrazine results in persistent phenotypic changes in human neuronal cell lines. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 271, p. 116379, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116379.

XU, Hang; YU, Tianlong; GUO, Xiaoxi; WANG, Jianxu. Fe³⁺/H₂O₂ Fenton degradation of wastewater containing dye under UV irradiation. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 57, n. 38, p. 18028–18037, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2015.1088804.

XU, Ximeng; CHEN, Weiming; ZONG, Shaoyan; REN, Xu; LIU, Dan. Atrazine degradation using Fe₃O₄-sepiolite catalyzed persulfate: Reactivity, mechanism and stability. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 377, p. 62–69, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.029.

YAN, Deng-hua; HE, Yan; WANG, Hao. Environmental characteristics of the atrazine in the waters in East Liaohe River Basin. **Huan jing ke xue= Huanjing kexue**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 203–8, 2005.

YANG, Hui; JIANG, Yinan; LU, Kaiyuan; XIONG, Haoran; ZHANG, Yingying; WEI, Wenzhi. Herbicide atrazine exposure induce oxidative stress, immune dysfunction and WSSV

proliferation in red swamp crayfish *Procambarus clarkii*. **Chemosphere**, [S. l.], v. 283, p. 131227, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131227.

YANG, Jingxin; LI, Ji; DONG, Wenyi; MA, Jun; CAO, Jie; LI, Tingting; LI, Jiayin; GU, Jia; LIU, Pingxin. Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 316, p. 110–121, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.078.

YANG, Nan; LIU, Yanping; ZHU, Jia; WANG, Zhongqiang; LI, Jinwei. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine. **Chemosphere**, [S. l.], v. 252, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126333.

YIXIN, Yang; HONGBIN, Cao; PAI, Peng; HONGMIAO, Bo. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO₂ as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 279, p. 444–451, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.035>.

YOLA, Mehmet Lütüf; EREN, Tanju; ATAR, Necip. A novel efficient photocatalyst based on TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 250, p. 288–294, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.116.

YUE, Lin; GE, ChengJun; FENG, Dan; YU, Huamei; DENG, Hui; FU, Bomin. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 57, p. 180–189, 2017. DOI: 10.1016/j.jes.2016.11.002.

ZENG, Qiang; DONG, Hailiang; WANG, Xi; YU, Tian; CUI, Weihua. Degradation of 1, 4-dioxane by hydroxyl radicals produced from clay minerals. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 331, p. 88–98, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.040.

ZHANG, Yiqing; XIAO, Yongjun; ZHONG, Yang; LIM, Teik Thye. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 372, p. 420–428, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.160.

ZHANQI, G.; SHAOGUI, Y.; NA, T.; CHENG, S. Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 145, n. 3, p. 424–430, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.042.

ZHOU, Feng; WANG, Hongquan; ZHOU, Sen; LIU, Yi; YAN, Chunjie. Fabrication of europium-nitrogen co-doped TiO₂/Sepiolite nanocomposites and its improved photocatalytic activity in real wastewater treatment. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 197, 2020. a. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105791.

ZHOU, Yiming; SHEN, Juanli; BAI, Yong; LI, Te; XUE, Guoxin. Enhanced degradation of Acid Red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like

catalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 152, p. 242–249, 2020. b. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.200.

ZHU, Xuexia; SUN, Yunfei; ZHANG, Xingxing; HENG, Hailu; NAN, Haihong; ZHANG, Lu; HUANG, Yuan; YANG, Zhou. Herbicides interfere with antigrazer defenses in *Scenedesmus obliquus*. **Chemosphere**, [S. l.], v. 162, p. 243–251, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.087.

ZYOUND, Ahed H.; ASAAD, Sara; ZYOUND, Samer H.; ZYOUND, Shaher H.; HELAL, Muath H.; QAMHIEH, Naser; HAJAMOHIDEEN, Abdul Razack; HILAL, Hikmat S. Raw clay supported ZnO nanoparticles in photodegradation of 2-chlorophenol under direct solar radiations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 5, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104227.