

USO DO BASALTO COMO CATALISADOR FOTO-FENTON PARA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA: Subprodutos e Ecotoxicidade

Ecologia ambiental

Vinícius Santos Moura¹
Matheus Henrique B. Oliveira²
Amanda Carmelo da Rocha³
Jussara Maria M. de A. Afonso⁴
Igor Romeiro dos Santos⁵
Miriam Maria de Resende⁶
Vicelma Luiz Cardoso⁷

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. O pó de basalto 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 g L⁻¹ (UV-C) e 0,75 g L⁻¹ (vis), concentração inicial de H₂O₂ de 1,6 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.

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

¹ Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, vinicius.moura2@ufu.br

² Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, matheushenriquezc@gmail.com

³ Pós-doutoranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, amanda.rocha@ufu.br

⁴ Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, jussara.martins@ufu.br

⁵ Pós-doutorando em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, igor.dos@ufu.br

⁶ Prof^a. Dr^a. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, mresende@ufu.br

⁷ Prof^a. Dr^a. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO/FEQ/UFU, vicelma@ufu.br

INTRODUÇÃO

O basalto, um material argiloso derivado de rochas vulcânicas, é encontrado em abundância na crosta terrestre, sendo sua principal ocorrência no território sudeste do Brasil (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). 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 (SALEH et al., 2021). 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). 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).

O processo foto-Fenton heterogêneo é amplamente estudado para o tratamento de contaminantes na água, incluindo o pesticida atrazina (ATZ) (SHI 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). 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 (SHI 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 teve como objetivo a degradação de ATZ pelo processo foto-Fenton usando pó de basalto como catalisador sob irradiação UV-C e visível. Foi avaliado a formação de

subprodutoa e bioensaios de toxicidade aguda, ou seja, a atividade antibacteriana de *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* e a fitotoxicidade de *Lactuca sativa*.

METODOLOGIA

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 01. 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), esta abordagem se resumiu na aplicação do pó de basalto sinterizado como catalisador foto-Fenton visível e UV-C sob parâmetros operacionais otimizados estimados por Rocha et al. (2023). As repostas investigadas neste estudo foram: perfil de concentração da atrazina e seus metabólitos, e a toxicidade aguda antes e após os tratamentos.

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 na concentração de 5 mg L⁻¹ e o montante de pó de basalto na concentração de 0,50 g L⁻¹ sob UVC e 0,75 g L⁻¹ sob UV-vis. 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 1,6 mM de H₂O₂, 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 250 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.

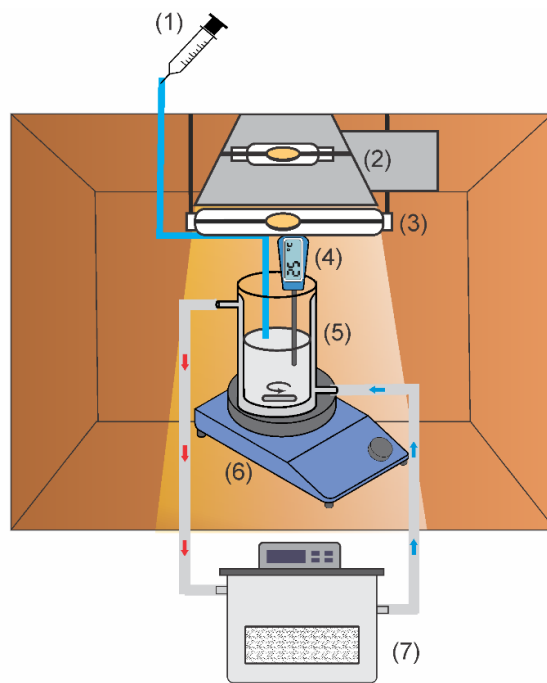
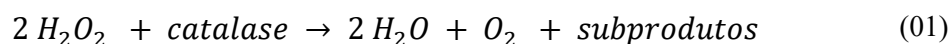


Figura 01: Aparato com lâmpadas. (1) Amostrador, (2) fonte de luz visível, (3) fonte de luz UV-C, (4) termopar, (5) reator, (6) agitação magnética e (7) banho termostático.

Visando eliminar os interferentes das análises foi adicionado excesso de solução de catalase de fígado bovino 1 g L^{-1} , tendo a finalidade de remover o H_2O_2 residual conforme a Equações (01) encerrando a reação oxidativa em questão e garantindo a representatividade da alíquota no tempo específico de amostragem. Após a extinção de H_2O_2 , as amostras foram mantidas no escuro por aproximadamente 12 horas para decantação total do catalisador.



A identificação quantitativa da ATZ e seus metabólitos DEA, DIA e HA nas amostras foi realizada pelo do método de cromatografia líquida de alta eficiência ou mais comumente chamado HPLC, do inglês *High Performance Liquide Chromatography*. As alíquotas foram filtradas em membrana $\text{Ø } 0,45 \text{ }\mu\text{m}$ 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. A fase móvel empregada foi composta de acetonitrila (ACN) e água (W) 35:65, com modo de de eluição isocrático e fluxo da fase móvel de 0,8 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi de 30 °C e o volume de injeção de 10 µL.

A atividade antibacteriana foi avaliada com as bactérias *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* como organismos modelos. 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. (2020) 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 e os tubos foram incubados a 37 °C sob agitação contínua a 120 rpm por 24 h. O crescimento da cultura foi monitorado medindo a densidade óptica a 595 nm corrigida pelo meio CN puro, sendo expressa como turbidez relativa. O índice de inibição do crescimento (IC) em comparação com um ensaio controle foi calculado conforme a Equação (02) em que T₀ representa o valor de turbidez corrigido do controle; T_i o valor de turbidez corrigido do crescimento bacteriano no CN inoculado.

$$IC (\%) = \left(\frac{T_0 - T_i}{T_0} \right) \times 100 \quad (02)$$

O ensaio de toxicidade aguda com sementes avaliou, ao mesmo tempo, o efeito fitotóxico da germinação e do desenvolvimento da raiz das sementes expostas às amostras em estudo durante os primeiros dias de crescimento. Foram adotadas 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 resultando na determinação do índice de germinação (IG) conforme a Equação (03) 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.

$$IG (\%) = \left(\frac{GSS}{GSC} \right) \times \left(\frac{RLS}{RLC} \right) \times 100 \quad (05)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 02. O processo foto-Fenton empregando o basalto apresentou remoções de 96,0% quando realizado sob UV-C e 55,8% quando realizado sob luz visível.

Foi possível identificar a formação dos metabólitos deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA) e hidroxiatraxina (HA) com perfil de formação 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 sob UV-C (Figura 02B) e sob luz visível (Figura 02D). 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. Após a 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).

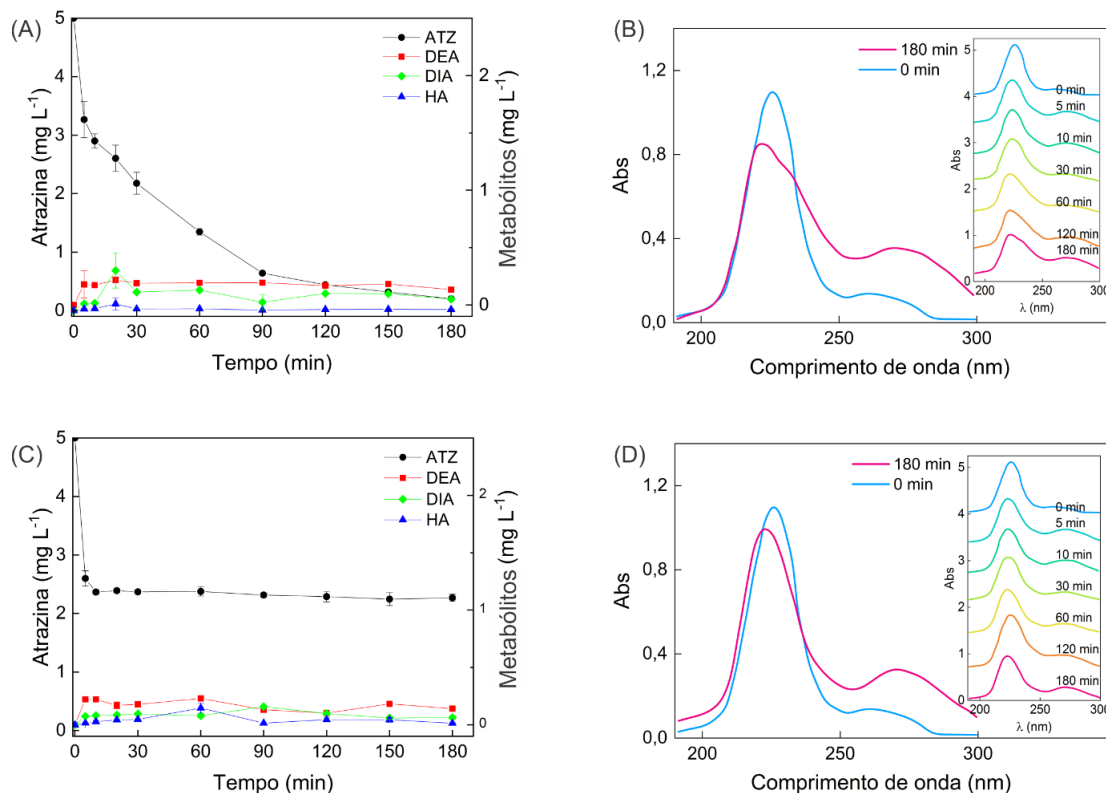


Figura 02: Concentração e varredura espectral UV da ATZ e metabólitos durante foto-Fenton com basalto sinterizado sob irradiação de luz (A e B) UV-C e (C e D) visível. ATZ: atrazina; DEA: deetilatrazina; DIA: deisopropilatrazina; HA: hidroxiatrazina.

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: *E. coli* e *P. aeruginosa* e os resultados de IC, assim como o teste de Tukey, foram apresentados na Figura 03. 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%. 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.

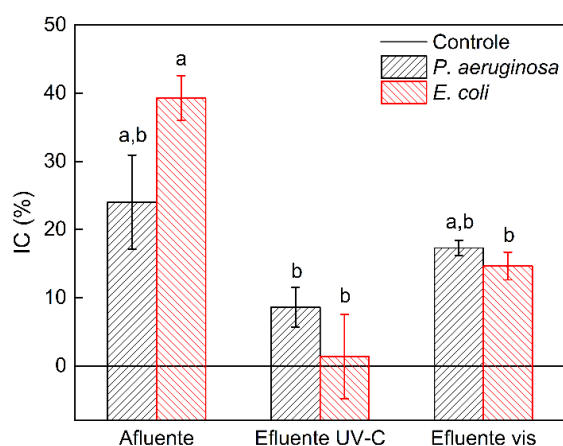


Figura 03: Atividade antibacteriana para as bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa*. As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.

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 foto-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). 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 *L. sativa* avaliada em pré-emergência. Na Figura 04 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%.

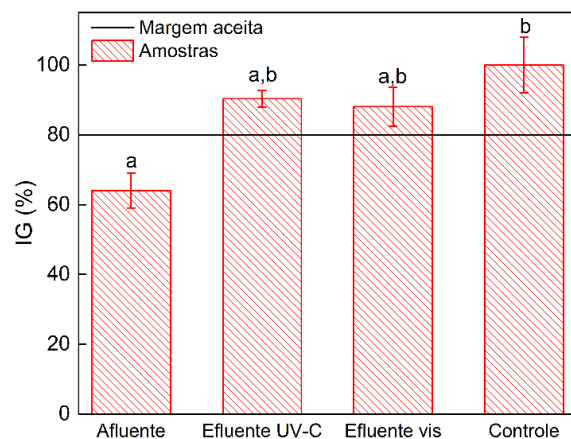


Figura 04: Fitotoxicidade para as sementes de *L. sativa*.

As letras “a,b” indicam médias estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.

CONCLUSÕES

A atrazina é considerada um herbida 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 contaminada com atrazina previamente ao tratamento de foto-Fenton heterogêneo. Foi observada a degradação da ATZ em seus metabólitos pelo mecanismo de adsorção na superfície do catalisador e, conseqüentemente, ataque dos radicais e do H_2O_2 . 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 de trabalho é muito próximo da neutralidade, o que significa que o uso de ácido/base não se faz necessário. 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.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

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.

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.

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.

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.

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.

DRUMM, Fernanda C.; GRASSI, Patrícia; GEORGIN, Jordana; FRANCO, Dison S. P.; TONATO, Denise; FOLETTTO, 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.

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.

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. DOI: 10.1002/ps.5587.

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.

LUCHESE, Augusto Vaghetti; 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.

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.

ROCHA, Amanda Carmelo da; DANTAS, Ádila de Oliveira Sampaio; VIEIRA, Patrícia Angélica; CARDOSO, Vicelma Luiz. Evaluation of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in photo-Fenton like treatment of atrazine. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 446, p. 115149, jan. 2024. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.115149.

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.

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.

SOUSA, Thiago Sousa e.; FERREIRA, Eduardo de Paulo; VIEIRA, Patrícia Angélica; REIS, Miria Hespanhol 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.

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.