

## Artigo

**Utilização de Biocarvão e Processos Oxidativos Avançados para Remoção do Propranolol de Efluentes Aquosos Simulados**

Costa, L. F.;\* de Oliveira, D. G.; Moreira, F. M. S.; de Urzedo, A. P. F. M.; Cestarolli, D. T.; Bernardes-Silva, A. C.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (2), 295-312. Data de publicação na Web: 23 de abril de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

**Use of Biochar and Advanced Oxidative Processes for the Removal of Propranolol from Simulated Aqueous Effluents**

**Abstract:** The present work evaluated the efficiency of the adsorption process using sawdust biochar associated to Advanced Oxidative Processes in the removal of the drug propranolol in simulated aqueous effluents. The biochar was activated chemically (washed with HCl) and physically (heating at 800 °C) to favor adsorption. The results suggested that the adsorption equilibrium followed the model of Lagmuir monolayers. The combination of the adsorption and degradation processes resulted in almost complete removal of the contaminant in aqueous medium. Ecotoxicity test with *Artemia salina* showed that the degradation products are not toxic to this microcrustacean.

**Keywords:** Sawdust biochar; adsorption; propranolol; advanced oxidative processes; emerging pollutant.

**Resumo**

O presente trabalho avaliou a eficiência do processo de adsorção usando biocarvão de serragem associado a Processos Oxidativos Avançados na remoção do fármaco propranolol em efluentes aquosos simulados. O biocarvão foi ativado quimicamente (lavado com HCl) e fisicamente (aquecimento à 800 °C) para favorecer a adsorção. Os resultados sugeriram que o equilíbrio de adsorção seguiu o modelo de monocamadas de Lagmuir. A combinação dos processos de adsorção e degradação resultou na remoção quase completa do contaminante em meio aquoso. Teste de ecotoxicidade com *Artemia salina* mostrou que os produtos de degradação não são tóxicos a este microcrustáceo.

**Palavras-chave:** Biocarvão de serragem; adsorção; propranolol; processos oxidativos avançados; contaminante emergente.

\* Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Campus Alto Paraopeba, Rod.: MG 443, KM 7, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG, Brasil.

✉ [larissafernandescosta@hotmail.com](mailto:larissafernandescosta@hotmail.com)

DOI: [10.21577/1984-6835.20180023](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180023)

## Utilização de Biocarvão e Processos Oxidativos Avançados para Remoção do Propranolol de Efluentes Aquosos Simulados

Larissa Fernandes Costa,<sup>a,\*</sup> Débora G. de Oliveira,<sup>b</sup> Felícia Maria S. Moreira,<sup>a</sup> Ana Paula F. M. de Urzedo,<sup>a</sup> Dane Tadeu Cestarolli,<sup>a,c</sup> Ana Cláudia Bernardes-Silva<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Campus Alto Paraopeba, Rod.: MG 443, KM 7, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Ubá, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Avenida Olegário Maciel, n. 1427, CEP 36500-000, Ubá-MG, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal de São João del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável, Campus Alto Paraopeba, Rod. MG 443, KM 7, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG, Brasil.

\* [larissafernandescosta@hotmail.com](mailto:larissafernandescosta@hotmail.com)

*Recebido em 26 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 15 de abril de 2018*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

- 2.1. Preparação do biocarvão de serragem
- 2.2. Ativação física e química do biocarvão
- 2.3. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção
- 2.4. Isotermas de adsorção
- 2.5. Processos oxidativos avançados utilizados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)
- 2.6. Análise de carbono orgânico total
- 2.7. Teste de ecotoxicidade por *Artemia salina*
- 2.8. Análise de área superficial BET

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Ensaios de adsorção e avaliação da área superficial (BET) dos biocarvões
- 3.2. Isotermas de adsorção
- 3.3. Degradação de propranolol por POA's (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)
- 3.4. Análise de carbono orgânico total (COT)
- 3.5. Indicação de Ecotoxicidade da solução de Propranolol

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido focados na investigação de métodos que sejam capazes de remover poluentes de soluções aquosas. Apesar de estarmos na era da alta tecnologia e as estações de tratamento de águas residuais terem evoluído no sentido de serem mais eficientes na remoção dos poluentes, alguns micropoluentes, como os compostos farmacêuticos, pesticidas, metais pesados e tensoativos, apresentam ainda uma resistência significativa aos tratamentos implementados nesses equipamentos, acabando por serem introduzidos no ambiente aquático.<sup>1</sup>

Como forma de tentar remover esses micropoluentes dos efluentes aquosos, os processos de adsorção tem se destacado dentro deste contexto, principalmente devido à possibilidade de se usarem materiais de baixo custo e ambientalmente sustentáveis para a produção de adsorventes com eficácia comparável ou superior aos carvões ativados utilizados comercialmente.<sup>2</sup> Dentre os adsorventes alternativos que têm emergido, destacam-se os biocarvões (carvões derivados de biomassa), que são subprodutos provenientes da degradação térmica, sob atmosfera inerte ou isenta em oxigênio, de biomassa ou resíduos de biomassa.<sup>3,4</sup>

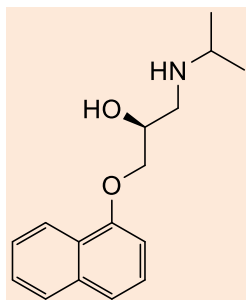
Para descrever o equilíbrio de adsorção entre os contaminantes e o adsorvente, diferentes modelos de isotermas têm sido empregados para analisar os dados experimentais. Os mais populares e amplamente utilizados são os modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas de Langmuir assumem a adsorção em monocamada em uma superfície homogênea de adsorvente. O valor limite de quantidade adsorvida depende essencialmente do

volume dos microporos acessíveis, correspondendo ao completo preenchimento desse volume. As isotermas de Freundlich são propostas para superfícies heterogêneas, podendo ocorrer em multicamadas. Neste caso, o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente.<sup>9</sup>

Além dos processos de adsorção utilizando biocarvões, os Processos Oxidativos Avançados (POA's), tais como o método físico-químico que envolve a radiação ultravioleta (UV) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) também tem sido usado como uma alternativa para tratamento de águas residuárias. Isso acontece porque os radicais  $OH\cdot$  gerados são muito reativos, pouco seletivos e podem oxidar diversas substâncias orgânicas que estejam presentes no meio aquoso.<sup>10</sup>

Os fármacos são considerados substâncias recalcitrantes ou contaminantes orgânicos persistentes, sendo de difícil remoção nas estações de tratamento de água. Portanto, uma associação entre os processos de adsorção (biocarvão) e degradação (POA's) constitui uma excelente alternativa para a remoção do fármaco propranolol em meio aquoso.<sup>11</sup>

O propranolol (Figura 1), é um receptor  $\beta$ -adrenérgico não-seletivo ( $\beta$ -bloqueador) usado extensivamente no Brasil e outros países para o tratamento da hipertensão arterial e arritmias cardíacas. Estudos mostram que dependendo da quantidade ingerida e do metabolismo dos indivíduos, a droga propranolol não é totalmente metabolizada pelo organismo e, portanto, é excretada.<sup>12</sup> Além disso, trabalhos realizados com peixes mostraram que a presença de propranolol, em ambientes aquáticos,<sup>13, 14</sup> pode afetar os hormônios sexuais destes animais, podendo influenciar a reprodução destas espécies.



**Figura 1.** Fórmula estrutural do propranolol [RS-(1-(isopropilamino)-3-(naftalen-1-iloxi)propan-2-ol)]

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de adsorção usando biocarvão de serragem associado com os processos oxidativos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na remoção do fármaco propranol em efluentes aquosos simulados. A utilização de resíduos de baixo valor como matéria-prima adsorvente representa uma vantagem competitiva em relação às empresas que hoje comercializam os tradicionais adsorventes provenientes de matérias-primas mais caras e menos sustentáveis. Portanto, este trabalho apresenta ideias que visam maior sustentabilidade econômica e ambiental em relação aos tradicionais processos de tratamento de contaminantes em efluentes aquosos.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Preparação do biocarvão de serragem

O biocarvão utilizado como adsorvente foi cedido pelo professor Ricardo Reis Soares, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O biocarvão foi preparado a partir da pirólise rápida da biomassa (resíduos da indústria moveleira) como coproduto da produção de bio-óleo, pelo grupo de pesquisa do professor Ricardo Reis.

### 2.2. Ativação química e física do biocarvão

A ativação química do biocarvão de serragem foi feita colocando-se 20g do biocarvão de serragem em 100 mL de HCl concentrado (P.A, marca Vetec) em um béquer de vidro de 250 mL. O sistema foi deixado em agitação em um agitador magnético (modelo LS, marca Logen), em temperatura ambiente por 24h. Após este tratamento, o excesso de ácido foi eliminado do biocarvão por lavagem extensiva com água destilada até que o pH desta se mantivesse entre 5 e 6. Depois da lavagem, o biocarvão tratado foi seco em estufa na temperatura de 120°C por 12h. Em seguida transferido e deixado para resfriar em dessecador para posteriores usos analíticos investigativos.

Para a ativação física ou térmica do material, porções de 2g do biocarvão tratado quimicamente foram colocadas em navículas de cerâmica, as quais foram aquecidas em forno tubular (Thermo Electron Corporation, modelo Lindberg/Blue M) sob uma atmosfera inerte (fluxo de N<sub>2(g)</sub> 30 mL min<sup>-1</sup>). A programação de temperatura utilizada foi: taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até 800°C e patamar de 2h. Ao término do tempo de 2h, o forno foi desligado e o material foi deixado para esfriar no fluxo de nitrogênio até que a temperatura ambiente fosse alcançada. O biocarvão ativado foi acondicionado em tubos Falcon de vidro de 50 mL, para posteriores usos nas análises de

adsorção (tempo de equilíbrio e isothermas) e de degradação com POA's.

### 2.3. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

O estudo do tempo de equilíbrio de adsorção foi feito em condições ambientes de laboratório (25°C). Para cada ensaio foram colocados 20 mg do adsorvente (biocarvão ativado, conforme tópico 2.2) em contato com 20 mL da solução de propranolol (50 mg.L<sup>-1</sup>) em béqueres de vidro de 50 mL vedados com parafilme em temperatura ambiente pelos seguintes tempos: 0,5, 1, 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12,0 e 24,0 horas e agitação em um agitador magnético (modelo LS, marca Logen), com velocidade de 110 rpm (em todos os ensaios foi utilizada a mesma velocidade). A solução de propranolol usada neste ensaio foi preparada com o fármaco em pó (grau analítico, laboratório EMS, 100% de pureza) adquirido na farmácia Freitas de Manipulação, da cidade de Conselheiro Lafaiete-MG, e água destilada.

*Curva de calibração dos padrões* - Uma curva de calibração foi construída usando 5 padrões preparados de concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>. As massas de propranolol foram pesadas em uma balança de alta precisão e foi utilizada água destilada no preparo das soluções. Estes padrões foram lidos no espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis. Uma curva de concentração (eixo x) versus absorvância (eixo y) foi construída e linearizada, dando origem a uma equação do tipo  $y = ax + b$ , onde y é a concentração da solução e x a absorvância. Após cada ensaio a solução final era lida no espectrofotômetro e o valor de sua absorvância era substituído na incógnita x da equação, encontrando o valor de y (concentração da solução).

*Ensaio do tempo de equilíbrio* - Decorrido o tempo de contato estabelecido em cada ensaio, alíquotas de 2 mL eram retiradas do sistema homogeneizado, filtradas (usando filtro de seringa de 0,45 µm) e lidas no espectrofotômetro. A determinação da

quantidade residual de propranolol no efluente simulado (filtrado obtido do contato do biocarvão ativado com a solução de propranolol 50 mg.L<sup>-1</sup>) foi feita em comprimento de onda 290 nm (máximo de absorção do propranolol) por espectroscopia UV-Vis.

### 2.4. Isothermas de adsorção

O estudo do ajuste dos dados experimentais a um modelo matemático de adsorção foi feito utilizando em cada ensaio, 20 mg de biocarvão como adsorvente (não tratado e tratado conforme 2.2) e como adsorvato 20 mL de solução de propranolol nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> em béqueres de vidro de 50 mL. As soluções de propranolol usadas neste ensaio foram preparadas separadamente, utilizando a massa de reagente puro em água destilada. O tempo de contato adsorvente/adsorvato em todos os experimentos foi de 1,5h, todos em agitação conforme foi descrito o ensaio em 2.3.

### 2.5. Processos oxidativos avançados utilizados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)

A Tabela 1 mostra as diferentes condições de degradação que foram aplicadas ao propranolol residual em solução (efluente simulado). Os tratamentos e as análises foram feitos em triplicata.

O reator usado neste estudo é mostrado na Figura 2. A parte interna (Fig. 2a) foi revestida com papel alumínio e equipado com lâmpada ultravioleta (modelo G5T8, Philips TUV, com emissão em 254 nm e potência máxima de emissão de 15W). Tubos de quartzo foram os recipientes usados para colocar as amostras a serem investigadas nos ensaios de degradação fotoquímica e fotoquímica/processo de oxidação avançado. A parte externa (Fig. 2b) foi construída de madeira (caixa com dimensões: 60 cm x 60 cm x 60 cm).

**Tabela 1.** Condições de degradação do propranolol e POA's utilizados

| Massa do adsorvente (biocarvão ativado) e Tempo de equilíbrio de adsorção | Tempos dos tratamentos aplicados | Condições experimentais   | Tratamentos aplicados de degradação  | Volume das amostras tratadas (efluente simulado)/ Quantidades de reagentes  |
|---|----------------------------------|---|--|---|
| 20 mg<br>e<br>1,5 h<br>Em todos os ensaios                                | 30 min.<br>e<br>1 h              | Temperatura ambiente e agitação constante a 110 rpm<br><br>As alíquotas das amostras foram filtradas usando filtro de seringa de 0,45µm | Radiação ultravioleta (UV)   | 20 mL de solução de propranolol 50 mgL <sup>-1</sup>  |
|   |                                  |   | Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )                            | 19 mL de solução de propranolol 50 mg L <sup>-1</sup> + 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio 0,2 mol L <sup>-1</sup> |
|   |                                  |   | Radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) | 19 mL de solução de propranolol 50 mg L <sup>-1</sup> + 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio 0,2 mol L <sup>-1</sup> |

**Figura 2.** Reator utilizado para os ensaios de degradação. (a) Imagem interna com destaque para o posicionamento da lâmpada UV, (b) Imagem externa do reator



## 2.6. Análise de carbono orgânico total

Para se verificar a taxa de mineralização da solução de propranolol após o processo de degradação, realizou-se a análise de carbono orgânico total (COT) das amostras, antes e depois dos processos de adsorção e degradação. As medidas foram realizadas num aparelho TOC-VCHP (Shimadzu), nas dependências do laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As análises são feitas pela simples leitura das amostras no equipamento. Até o momento da análise, as soluções foram mantidas resfriadas e em frascos âmbar para não ocorrer à fotodegradação.

## 2.7. Teste de ecotoxicidade por *Artemia salina*

Para se avaliar a toxicidade do propranolol e seus produtos de degradação foram feitos testes de ecotoxicidade com o

microcrustáceo *Artemia salina*.<sup>15</sup> Este teste é uma forma simples e econômica para avaliar a ecotoxicidade de óxidos em soluções.<sup>16</sup> Como por exemplo, do peróxido de hidrogênio utilizado.

### 2.7.1. Preparação da população da *Artemia salina*

Para a preparação do meio de cultura dos ovos de *Artemia salina*, foram utilizados 38 gramas de sal marinho (Coral Pro Salt, fabricante RedSea) para cada litro de água destilada. Este meio de cultura foi homogeneizado, filtrado e colocado em um pequeno tanque de plástico semi-aberto em temperatura ambiente. Uma pequena porção de ovos de *Artemia* foi colocada neste meio salino e este sistema (Fig. 3) ficou sob ação de luz artificial (lâmpada incandescente de bulbo transparente de 60 watts) presa num suporte próximo ao tanque. Após 24 horas (para eclosão dos ovos da *Artemia salina*) os bioensaios foram montados de forma análoga à descrita para a eclosão dos ovos.



**Figura 3.** Sistema montado para eclosão dos ovos da *Artemia Salina* e para os bioensaios de toxicidade

### 2.7.2. Avaliação das toxicidades do propranolol e seus metabólitos

Os sistemas montados para os bioensaios são mostrados na Tabela 2,<sup>17</sup> contendo solução isolada de propranolol ou com associação de processos oxidativos

avançados e biocarvão ativado (conforme 2.2) (sistemas avaliados). Os bioensaios foram realizados com diluições de 10, 25 e 50 % destes sistemas em contato com a preparação usada para esta avaliação (meio de cultura e população de *Artemia salina* eclodida).

**Tabela 2.** Sistemas usados para os testes de ecotoxicidade com microcrustáceo *Artemia salina*

| <b>Sistemas avaliados/<br/>Condições aplicadas</b>  | <b>Quantidades usadas<br/>para os bio-ensaios</b>   |
|---|---|
| <b>Solução de propranolol 50 mg L<sup>-1</sup><br/>(Sem nenhum tratamento)</b>  | 2, 5 ou 10 mL de<br>solução de propranolol<br>50 mg L <sup>-1</sup><br><br>+<br><br>18; 15 ou 10 mL do<br>meio de cultura para a<br><i>Artemia salina</i> |
| <b>Solução de propranolol 50 mg L<sup>-1</sup> (20 mL desta após exposição ao sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV por 30 min.)</b>  |   |
| <b>Solução de propranolol 50 mg L<sup>-1</sup> após 1,5 h de adsorção pelo biocarvão ativado (tratado com HCl e 800°C).</b>   |   |
| <b>Solução de propranolol 50 mg L<sup>-1</sup> após adsorção pelo biocarvão ativado com HCl e 800°C (20 mg deste biocarvão com 19 mL desta solução, 1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup>, tempo de adsorção de 1,5 h e exposição ao sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV por 30 min)</b> |   |

Foram utilizados 12 frascos de vidro transparente (tipo penicilina) de 5 mL para cada bio-ensaio, referentes às três concentrações (diluições usadas) feitas em triplicata e 3 frascos como controle (sistema representado pela solução de propranolol sem nenhum tratamento). Tendo em vista que o volume final em cada frasco seria 5 mL e necessitando fazer diluições de 50, 25 e 10% das soluções em estudo, foram pipetados 2,50, 1,25 e 0,50 mL, respectivamente, destas soluções e colocados nos frascos mencionados acima. Finalmente, a cada frasco foram adicionadas 10 unidades do microcrustáceo *Artemia salina* e o volume completado para 5 mL com a solução de sal marinho (meio de cultura, conforme 2.7.1.).

Uma vez montado o experimento, os frascos incubados com os 10 microcrustáceos foram deixados em repouso e novamente iluminados pela lâmpada fixada ao suporte por um período de 24 horas. Cessado este tempo, realizou-se a contagem do número de microcrustáceos mortos e sobreviventes.

### 2.8. Análise de área superficial BET

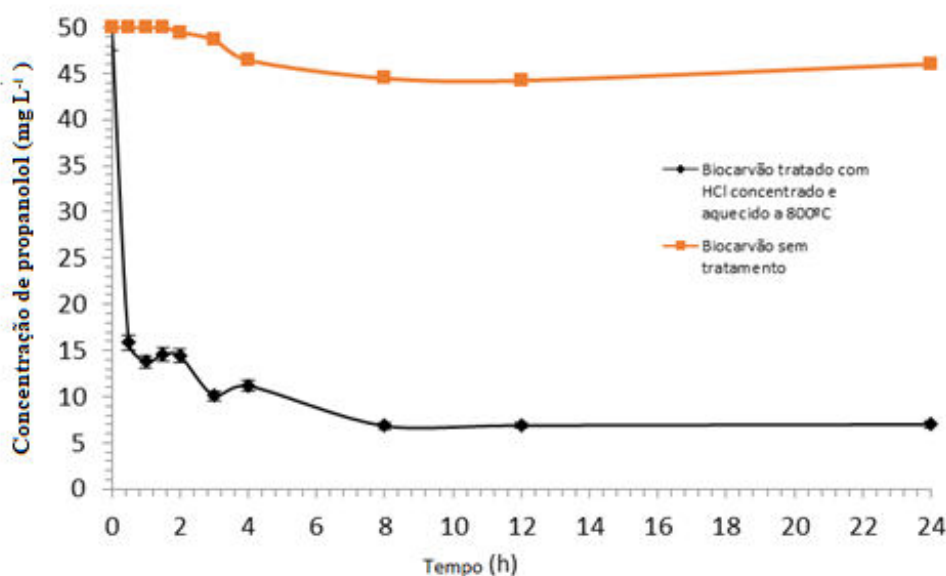
O ensaio de adsorção de nitrogênio-Técnica BET foi realizado no Laboratório de Bio&Hidrometalurgia da Escola de Minas da UFOP- DEMET, nas seguintes condições, BET: NOVA 1200E (*surfacearea* e *SizeAnalyzer*), tendo sido utilizados no ensaio nitrogênio líquido e gasoso.



### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Ensaios de adsorção e avaliação da área superficial (BET) dos biocarvões

A Figura 4 mostra a curva de adsorção do propranolol nos biocarvões sem tratamento e



**Figura 4.** Curva de adsorção versus Tempo de equilíbrio de adsorção de propranolol por biocarvão ativado e biocarvão sem tratamento

A Figura 4 mostra que o processo adsorção utilizando biocarvão ativado levou a concentração que inicialmente continha 50 mg L<sup>-1</sup> de propranolol para uma concentração final de aproximadamente 8 mg L<sup>-1</sup> de propranolol, em um tempo de 8 horas, ou seja, houve remoção de cerca de 84% do propranolol presente em solução. Enquanto que o biocarvão sem nenhum tratamento, levou a concentração que inicialmente continha 50 mg L<sup>-1</sup> de propranolol para uma concentração de aproximadamente 47,5 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, foi capaz de adsorver apenas aproximadamente 5% do propranolol.

Os experimentos de adsorção realizados foram feitos no pH natural da solução (entre 5 e 6). Estudos da adsorção de propranolol em óxido de grafeno mostraram uma

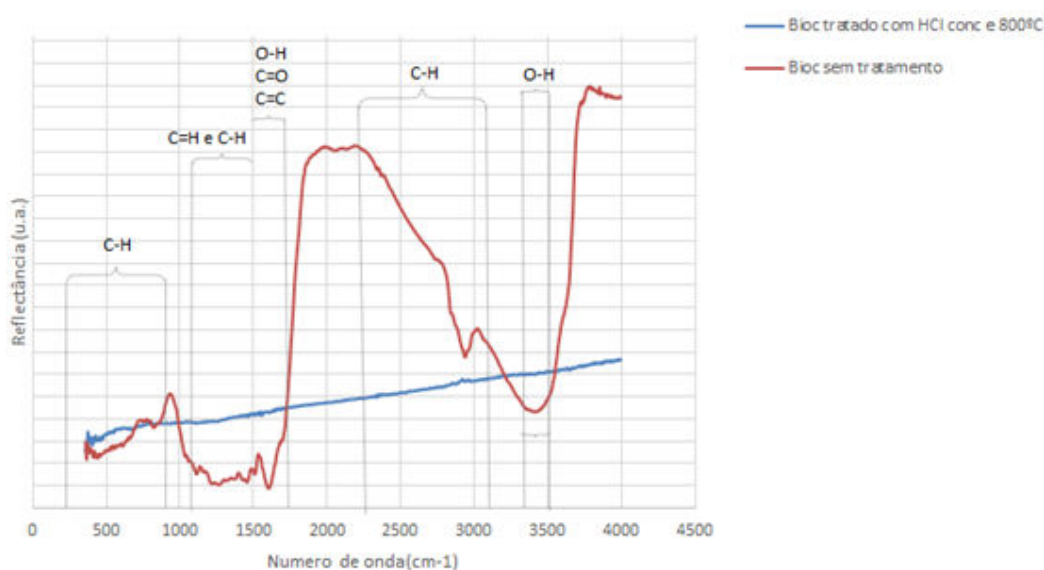
ativado (conforme 2.2). Neste gráfico de concentração final versus tempo, construído no equilíbrio de adsorção, observa-se que a partir de 1,5 h de adsorção, acontece adsorção de 75% do propranolol inicial. Os resultados mostram que o biocarvão ativado apresenta uma capacidade de adsorção muito maior que aquele que não foi tratado.

adsorção entre 55 e 60% no pH entre 5 e 6.<sup>18</sup> A eficiência da adsorção pelo biocarvão ativado provavelmente pode ser explicada pelo aumento do número de sítios de adsorção livres, uma vez que em temperaturas elevadas ocorre a remoção de alguns grupos funcionais, tornando a superfície deste mais hidrofóbica e favorecendo a adsorção de contaminantes com característica menos polar, como o propranolol.<sup>9</sup>

Possivelmente a superfície do biocarvão continha a presença de grupos que são pouco voláteis, e com o aumento da temperatura os poros foram desobstruídos, proporcionando aumento da área superficial deste material.<sup>11</sup> Os resultados determinados de área superficial BET mostraram que a área

superficial passou de  $65,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  no biocarvão sem tratamento para  $24,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  no biocarvão ativado (conforme 2.2). Assim, o aumento da capacidade adsorptiva está relacionado à modificação superficial introduzida pela ativação. O propranolol apesar de ter grupos polares em sua estrutura também possui anéis aromáticos de caráter apolar.<sup>20</sup>A baixa solubilidade deste

fármaco em água (cerca de  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pode reforçar a alta predominância deste caráter apolar para este composto.<sup>20</sup>O espectro de infravermelho (Fig.5) para os biocarvões deste estudo mostra que a ativação tornou a superfície mais apolar, o que favorece a adsorção de contaminantes com características menos polares, como o propranolol.<sup>19,22</sup>



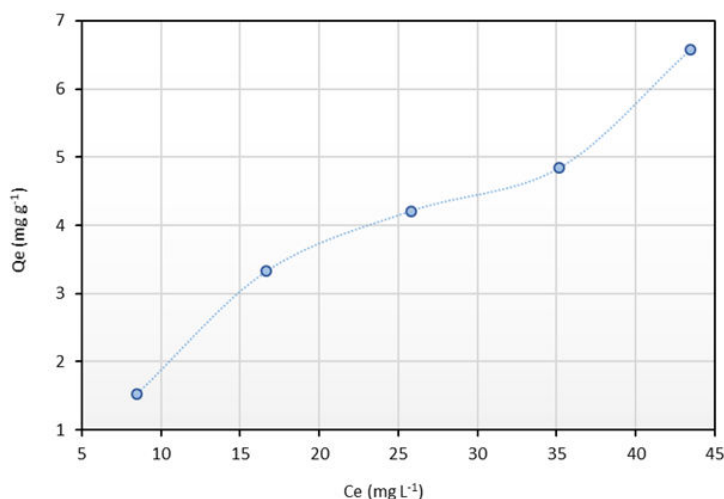
**Figura 5.** Espectros de infravermelho do biocarvão não tratado e ativado (conforme 2.2)

### 3.2. Isotermas de adsorção

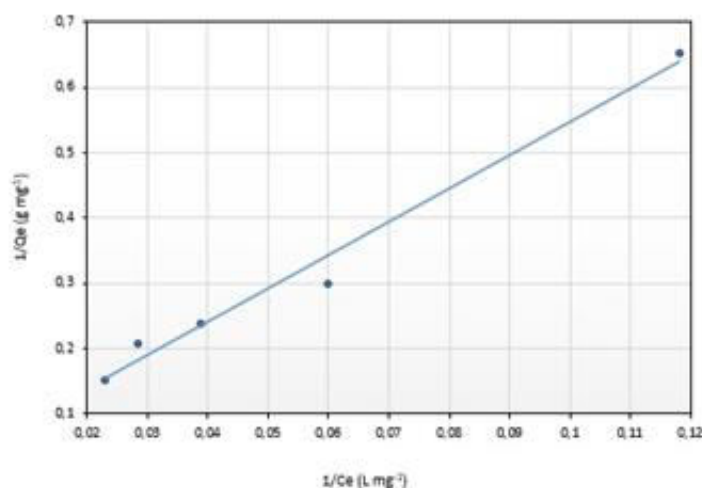
O ajuste dos dados experimentais foi feito de acordo com os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich, tanto para o biocarvão não tratado quanto para o carvão ativado (conforme 2.2). Como o melhor ajuste foi conseguido utilizando o modelo de Langmuir, este ajuste será apresentado.

A Figura 6 mostra a isoterma de adsorção obtida para o biocarvão ativado segundo o modelo de Langmuir, onde  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida pela fase sólida no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração do adsorbato presente na fase líquida no equilíbrio ( $C_e$ ).

A Figura 7 mostra os ajustes ao modelo de Langmuir para o biocarvão ativado (tratado em HCl concentrado (PA) e aquecido à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{N}_{2(g)}$ )).



**Figura 6.** Isoterma de adsorção de propranolol por biocarvão ativado (conforme 2.2)



**Figura 7.** Forma linearizada da isoterma de adsorção de propranolol pelo modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ). Experimento utilizando biocarvão ativado (conforme 2.2)

Os parâmetros resultantes da linearização relativa ao modelo aplicado aos dados de adsorção de propranolol para os biocarvões sem tratamento e ativado são apresentados na Tabela 3.

A quantidade máxima de adsorção para o biocarvão ativado é muito maior que aquela obtida para o biocarvão sem tratamento, sendo de  $27,93 \text{ mg g}^{-1}$ . Segundo a literatura já foram alcançados valores de aproximadamente  $2 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ , o que corresponde a  $0,51 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 9 e utilizando com adsorvente o  $\text{TiO}_2$ <sup>23</sup>, e valores de  $67 \text{ mg.g}^{-1}$  utilizando como adsorvente como óxido de grafeno<sup>18</sup>. Nos dois casos

existentes os adsorventes possuem valores de obtenção altos, ao contrário do adsorvente utilizado que se trata de um subproduto de um processo, mostrando que sua utilização pode ser vantajosa. O alto valor de  $K_L$  para o biocarvão ativado mostra que a afinidade adsorvente/adsorvato é alta.<sup>21-28</sup> O parâmetro  $R_L$  indica se a adsorção é favorável ou não e os valores obtidos mostram que a adsorção do propranolol em biocarvão ativado é favorável ( $R_L < 1$ ). Os resultados obtidos mostram que a adsorção do propranolol em biocarvão ativado (conforme 2.2) ocorreu em sítios homogêneos e específicos do biocarvão.<sup>27, 28</sup>

**Tabela 3.** Resultados a partir da linearização dos modelos de Langmuir para adsorção do propranolol utilizando o biocarvão sem tratamento e tratado em HCl e 800 °C ( $N_{2(g)}$ )

| Amostra                  | * $Q_{\text{máximo}}$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | ** $K_L$<br>( $\text{L.mg}^{-1}$ ) | $R^2$ | $R_L$ |
|--------------------------|---|------------------------------------|-------|-------|
| Biocarvão ativado        | 27,93   | 5,46                               | 0,98  | 0,80  |
| Biocarvão sem tratamento | 1,09  | $1,97 \times 10^{-2}$              | 0,99  | 1,00  |

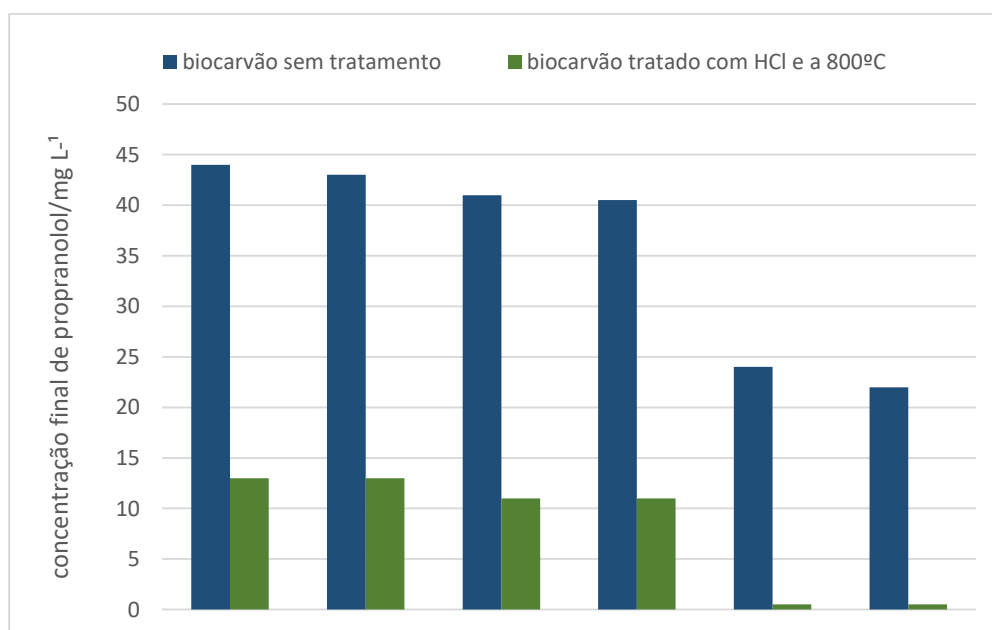
\* $Q_{\text{máximo}}$  - quantidade máxima de adsorbato que o adsorvente pode adsorver ( $\text{mg. g}^{-1}$ );

\*\* $K_L$  - constante relacionada com a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### 3.3. Degradação de propranolol por POA's ( $H_2O_2$ , UV, $H_2O_2$ / UV)

A Figura 8 mostra os resultados da remoção do propranolol residual em solução com a utilização dos diferentes POA's (conforme Tabela 1). Após a realização de cada experimento, as amostras eram lidas em espectrofotômetro, e os resultados encontrados foram interpolados na curva de calibração, para que se pudesse calcular exatamente a quantidade residual de propranolol presente em solução. Na Tabela

4 os valores foram calculados em porcentagem de remoção, de acordo com os valores da Figura 8, mostrando que a associação da radiação UV com o peróxido de hidrogênio é mais eficiente que a utilização de cada um dos processos oxidativos individualmente, com remoção de aproximadamente 100% quando se utilizava o carvão ativado. Além disso, em todos os casos, a remoção do propranolol do sistema que utilizava o biocarvão ativado (conforme 2.2) foi maior que no sistema com o biocarvão sem tratamento.



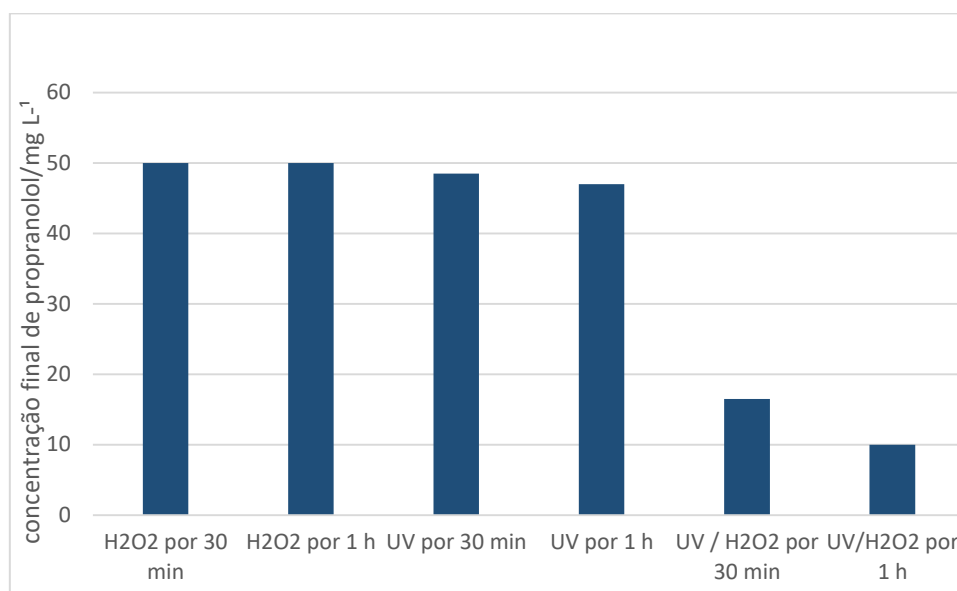
**Figura 8.** Propranolol frente aos POA's em tempos de exposição de 30 min e 1 h após tempo de adsorção de 1,5 h para biocarvão

**Tabela 4.** Porcentagem de remoção do propranolol frente a diferentes POA's e após o tempo de equilíbrio de adsorção de 1,5h

|                          | UV         |      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV |        |
|--------------------------|------------|------|-------------------------------|------|-----------------------------------|--------|
|                          | t = 30 min | t=1h | t = 30 min                    | t=1h | t = 30 min                        | t=1h   |
| Biocarvão sem tratamento | 14%        | 18%  | 20%                           | 20%  | 54%                               | 58%    |
| Biocarvão ativado        | 76%        | 76%  | 80%                           | 80%  | ≅ 100%                            | ≅ 100% |

A Figura 9 mostra as concentrações finais dos testes de POA's sem a adsorção. Nesses experimentos, só a solução preparada de 50 mg L<sup>-1</sup> de propranolol foi submetida aos

POA's. Na Tabela 5 são apresentados os dados da Figura 9 em forma de porcentagem de propranolol removido.



**Figura 9.** Degradação de propranolol frente aos POA's (tempos de exposição de 30 min e 1 h sem a adsorção)

**Tabela 5.** Porcentagem de degradação de propranolol frente aos POA's sem a adsorção

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |      | UV         |      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV |      |
|-------------------------------|------|------------|------|-----------------------------------|------|
| t = 30 min                    | t=1h | t = 30 min | t=1h | t = 30 min                        | t=1h |
| 0%                            | 0%   | 3%         | 6%   | 67%                               | 80%  |

Os resultados mostrados na Tabela 5 evidenciam que nenhum dos processos oxidativos foi capaz de remover totalmente o propranolol do meio. Como visto

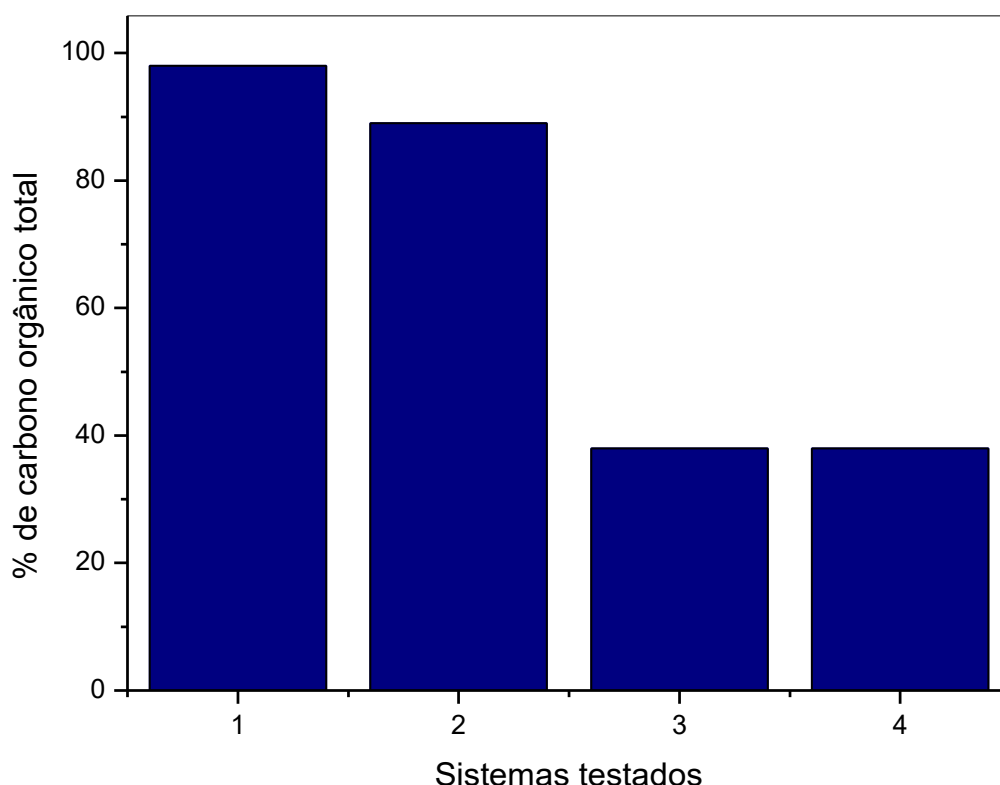
anteriormente (Tabela 4), novamente a associação da radiação UV ao uso do peróxido de hidrogênio é mais eficiente,

reduzindo até 80% do propranolol presente com o tempo de reação de 1h.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5 mostram que a combinação dos processos de adsorção e degradação por POA's é bastante eficiente para a remoção do propranolol presente em solução.

### 3.4. Análise de carbono orgânico total (COT)

A análise de COT foi realizada para determinar a quantidade de carbono orgânico total em solução após adsorção. Os resultados são mostrados na Figura 10.



**Figura 10.** Representação da porcentagem de carbono orgânico total nas soluções de 1) Propranolol ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), 2) Propranolol após a degradação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV 30 min, 3) Propranolol após adsorção em biocarvão tratado com HCl concentrado e tratado à  $800^\circ\text{C}$  e 4) Propranolol após adsorção em biocarvão tratado com HCl concentrado e tratado à  $800^\circ\text{C}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV 30 min

O teor de carbono orgânico total obtido para os sistemas onde ocorreu o processo de adsorção está relacionado com o propranolol residual ainda em solução. Os altos valores de COT encontrados nos experimentos onde se utilizou a radiação UV combinada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 30 min sugerem que não ocorreu a mineralização do propranolol em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$

sim sua degradação em outros produtos que contenham carbono, que foram detectados pelo equipamento. Isto pode ser concluído devido na Tabela 5 mostrar que para este experimento, onde se utilizou a radiação UV combinada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 30 min., havia ocorrido 67% de remoção do propranolol em meio aquoso, entretanto, a Figura 10, mostra



que ainda há a presença de 89% de matéria orgânica presente. Da mesma forma, no experimento em que ocorre a adsorção com carvão ativado associado aos POAs  $H_2O_2/UV$ , a Tabela 5 mostra 100% de remoção do fármaco, enquanto a Figura 10 mostra que ainda há 35% de carbono orgânico presente na solução. A literatura apresenta trabalhos que mostram que a degradação do propranolol por radicais hidroxila pode levar, por exemplo, à formação do  $\alpha$ -hidroxinaftaleno e de um amino-diol,<sup>31,33</sup> ou seja, subprodutos de degradação, que é detectado na leitura de COT.

### 3.5. Indicação de ecotoxicidade do propranolol

A Tabela 6 apresenta os resultados dos ensaios de ecotoxicidade do propranolol e de seus produtos de degradação. Os testes foram realizados usando como indicador o microcrustáceo *Artemia salina* (conforme tópico 2.7 e Tabela 2). Os sistemas que foram avaliados apresentaram os melhores resultados de remoção do fármaco em solução. Optou-se pelo tempo de adsorção de 1,5 h pois, com o mesmo, se alcançou remoção de 75% do propranolol do meio aquoso, e por ser viável em uma possível aplicação industrial. O tempo de 30 minutos de exposição aos POA's foi escolhido, entre os tempos de exposição estudados, porque a exposição por mais tempo não acarretava aumento da degradação do fármaco.

**Tabela 6.** Resultados dos ensaios de ecotoxicidade de propranolol e seus produtos de degradação

| DILUIÇÃO | Solução de propranolol<br>50 mg L <sup>-1</sup> |        | Solução de propranolol<br>50 mg/ L + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV<br>30 min |        | Solução de propranolol<br>após adsorção por bioc.<br>tratado HCl<br>concentrado e 800°C |        | Solução de propranolol<br>após adsorção por bioc.<br>tratado HCl [ ] e 800°C<br>+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV 30 min |        |
|----------|---|--------|--|--------|---|--------|--|--------|
|          | Vivas   | Mortas | Vivas  | Mortas | Vivas   | Mortas | Vivas  | Mortas |
| 50%      | 10  | 0      | 7  | 3      | 10  | 0      | 8  | 2      |
| 50%      | 10  | 0      | 7  | 3      | 10  | 0      | 9  | 1      |
| 50%      | 10  | 0      | 7  | 3      | 10  | 0      | 9  | 1      |
| 25%      | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| 25%      | 10  | 0      | 9  | 1      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| 25%      | 10  | 0      | 8  | 2      | 10  | 0      | 9  | 1      |
| 10%      | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| 10%      | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| 10%      | 10  | 0      | 9  | 1      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| Controle | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| Controle | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |
| Controle | 10  | 0      | 10   | 0      | 10  | 0      | 10   | 0      |

Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que a solução de propranolol não é tóxica para o microcrustáceo *Artemia salina* em nenhuma das concentrações estudadas,

mas existem estudos que demonstram sua toxicidade frente a outros organismos.<sup>33-35</sup> A utilização da radiação UV associada ao peróxido de hidrogênio por 30 minutos

aplicados à solução de propranolol e estas ensaiadas com a *Artemia salina* se mostraram tóxicas em todas as concentrações estudadas, chegando a 30% de mortes para a concentração de 50% (diluição). Estes resultados mostram que os produtos de degradação do propranolol apresentam alguma toxicidade. Esta é uma questão a que se deve ficar atento. A não mineralização da molécula-alvo pode levar a produtos mais tóxicos.<sup>35-37</sup>

É importante salientar que a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usada não apresenta toxicidade para a *Artemia salina*, pois foram realizados experimentos prévios de toxicidade, usando-se apenas a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e ovos de *Artemia salina*. A não toxicidade para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era esperada, devido à baixa concentração de peróxido, que segundo a literatura a concentração letal de peróxido para *Artemia salina* é de 918 mg.L<sup>-1</sup> com exposição de 24 h.<sup>38</sup> A concentração utilizada no presente trabalho de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> corresponde a 0,34 mg.L<sup>-1</sup>. Isto mostra que a *Artemia salina* é um microcrustáceo bastante resistente à ação do peróxido.<sup>38</sup>

#### 4. Conclusões

O tratamento químico e térmico do biocarvão de serragem modificou a superfície do material, tornando-a mais apolar e transformando-o num possível adsorvente efetivo para o fármaco propranolol, conforme mostrou o valor da adsorção máxima em monocamada de 27,93 mg g<sup>-1</sup>, obtido a partir do ajuste para o modelo de Langmuir. A combinação da adsorção como processo oxidativo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV se mostrou eficaz na remoção do propranolol presente em solução, alcançando 100%, para um tempo de reação de 30 min. Os testes de ecotoxicidade realizados com *Artemia salina* mostraram que a solução de propranolol não é ecotóxica na concentração utilizada (50 mg.L<sup>-1</sup>), mas os produtos gerados em sua

degradação são tóxicos quando a radiação UV é combinada com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Yao, Y.; Gao, B.; Chen, H.; Jiang, L.; Inyang, M.; Zimmerman, A. R.; Cao, X.; Yang, L.; Xue, Y.; Li, H. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *43*, 408. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>2</sup> Allwar, A. Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, FTIR And Boehm Methods. *IOSR Journal of Applied Chemistry* **2012**, *2*, 9. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Adib, M.; Al-qodah, Z.; Ngah, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *46*, 218. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 1055. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 590. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Shen, Y. S.; Wang, S. L.; Tzou, Y. M.; Yan, Y. Y.; Kuan, W. H. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - the effect of surface functionality. *Bioresource Technology* **2012**, *104*, 165. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Dong, X.; Ma, L. Q.; Zhu, Y.; Li, Y.; Gu, B. Mechanistic investigation of mercury sorption by Brazilian pepper biochars of different pyrolytic temperatures based on X-ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47*, 12156 [CrossRef]
- <sup>8</sup> Tan, X.; Liu, Y.; Zeng, G.; Wang, X.; Hu, X.; Gu, Y.; Yang, Z. Review: Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* **2015**, *125*, 70. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Hu, X. J.; Wang, J. S.; Liu, Y. G.; Li, X.; Zeng, G. M.; Bao, Z. L.; Zeng, X. X.; Chen, A. W.;

- Long, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified crosslinked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 306. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Fioreze, M.; dos Santos, E. P.; Schmachtenberg, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **2014**, *18*, 79. [Link]
- <sup>11</sup> Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova* **2009**, *32*, 188. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Kruopienė, J.; Dvarionienė, J. Management of Environmental Risks in the Life Cycle of Human Pharmaceuticals in Lithuania. *Environmental Research, Engineering and Management* **2010**, *52*, 41. [Link]
- <sup>13</sup> Rosa, G. R. B.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, 2008. [Link]
- <sup>14</sup> Hugget, D. B.; Brooks, B. W.; Peterson, B.; Foran, C. M.; Schlenk, D. Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2002**, *43*, 229. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>15</sup> de Urzedo, A. P. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal e Minas Gerais, 2008. [Link].
- <sup>16</sup> Matthews, R. S. Artemiasalina as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. *Free Radical Biology and Medicine* **1995**, *18*, 919. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>17</sup> Arcanjo, D. D. R. Bioactivity evaluation against *Artemiasalina* Leach of medicinal plants used in Brazilian Northeastern folk medicine. *Brazilian Journal of Biology* **2012**, *72*, 505. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Kyzas, G. D., Koltsakidou, A., Nanaki, S. G., Bikiaris, D. N., Lambropoulou, D. A. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Science of The Total Environment* **2015**, *537*, 411. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Wang, F.; Sun, H.; Ren, X.; Sun, H.; Ma, L.; Zhu, H.; Xu, J. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. *Bioresource Technology* **2016**, *219*, 458. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Ribeiro, A. R.; Afonso, C. M.; Castro, P. M. L.; Tiritan, M. E. Enantioselective biodegradation of pharmaceuticals, alprenolol and propranolol, by an activated sludge inoculum. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2013**, *87*, 108. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Liu, T.; Li, Y.; Du, Q.; Sun, J.; Jioa, H.; Yang, G.; Wang, Z.; Xia, Y.; Zhang, W.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2012**, *90*, 197. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>22</sup> Fernandes, K. R. S.; dos Santos, F. A.; Brun, G. W. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco sem tratamento de água. *Resumos XI Salão de Iniciação Científica-PUCRS*, Brasil 2010. [Link]
- <sup>23</sup> Ye, S.; Hu, S.; Yan, W.; Duan, J.; Jing, C. Insights into Propranolol Adsorption on TiO<sub>2</sub>: Spectroscopic and Molecular Modeling Study. *Journal Physical Chemistry* **2013**, *11*, 5785. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Guimarães, I. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2006. [Link]
- <sup>25</sup> Nunes, D. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. [Link]
- <sup>26</sup> Schneider, E. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. [Link]
- <sup>27</sup> Resende, S. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João Del-Rei, 2013. [Link]
- <sup>28</sup> Schwanke, R. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. [Link]
- <sup>29</sup> Tran, H. N.; You, S.-J.. Hosseini-Bandegharaei, A.; Chao, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research* **2017**, *120*, 88. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Calisto, V.; Jaria, G.; Silva, C. P.; Ferreira, C. I. A.; Otero, M.; Esteves, V. I. Single and multi-component adsorption of psychiatric

- pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons, *Journal of Environmental Management* **2017**, *192*, 15. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Song, W.; Cooper, W. J.; Mezyk, S. P.; Greaves, J.; Peake, B. M. Free Radical Destruction of  $\beta$ -Blockers in Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 1256 [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Yang, H.; An, T.; Li, G.; Song, W.; Cooper, W. J.; Luo, H.; Guo, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of  $\beta$ -blockers. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 834. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>33</sup> Maszkowska, M.; Stolte, S.; Kumirska, J.; Puckowski, A.; Caban, M.; Waqil, M.; Stepnowski, P.; Bialk-Bielinska, A. Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. *Science of the Total Environment* **2014**, *493*, 1122. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>34</sup> Godoy, A. A.; Kummrow, F.; Pamplin, P. A. Z. Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride and losartan potassium to *Lemna minor* L. (1753) individually and in binary mixtures. *Ecotoxicology* **2015**, *24*, 1112. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>35</sup> Godoy, A. A.; Kummrow, F.; Pamplin, P. A. Z. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review. *Chemosphere* **2015**, *138*, 281. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>36</sup> Kawabata, K.; Sugihara, K.; Sanoh, S.; Kitamura, S.; Ohta, S. Ultraviolet-photoproduct of acetaminophen: Structure determination and evaluation of ecotoxicological effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *249*, 29. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup> Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. São Paulo: Campinas, UNICAMP, 2004, 3. [[Link](#)]
- <sup>38</sup> Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; Leal, E. S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova* **2005**, *28*, 61. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup> Smit, M. G. D.; Ebbens, E.; Jak, R. G.; Huijbregts, M. A. J. Time and concentration dependency in the potentially affected fraction of species: The case of hydrogen peroxide treatment of ballast water. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2008**, *27*, 746. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]