

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRIELLE KARINE RIBEIRO MENDES

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A
DEGRADAÇÃO DE METILPARABENO NA FORMA PURA, MONOCLORADA E
DICLORADA**

CAMPO MOURÃO

2023

ANDRIELLE KARINE RIBEIRO MENDES

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A
DEGRADAÇÃO DE METILPARABENO NA FORMA PURA, MONOCLORADO E
DICLORADO**

**Evaluation of advanced oxidative processes for the degradation of
methylparaben in pure, monoclored and dichlored**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Vieira da Silva Medeiros.

CAMPO MOURÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANDRIELLE KARINE RIBEIRO MENDES

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A
DEGRADAÇÃO DE METILPARABENO NA FORMA PURA, MONOCLORADO E
DICLORADO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Ambiental da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 20/abril/2023

Ana Paula Peron
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Eudes José Arantes
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Flávia Vieira da Silva Medeiros
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2023

Dedico este trabalho aos meus pais, Fulvia Rosana e André, por todo amor e carinho e pelos momentos em que não pude estar com vocês.

AGRADECIMENTOS

Enfim finda-se um ciclo de grande importância na minha vida e não poderia deixar de agradecer primeiramente a Deus por ter me sustentado e me dado forças mesmo quando tudo saiu do controle e a realidade, com suas adversidades do cotidiano, me faziam questionar se realmente seria possível chegar ao final desta graduação.

A minha mãe, Fulvia Rosana, e meu pai, André, que se doaram inteiramente e não desistiram de mim, de onde nunca faltou incentivo de vossas partes nesse caminho, mesmo tendo que abdicar de muitas coisas, inclusive da minha presença ao longo desses anos, e, entretanto, me proporcionaram a minha maior herança, meus estudos, e espero honrá-los ao longo de minha vida. Exemplos de sabedoria!

Agradecimento especial a minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Flávia, que acreditou no meu trabalho e compartilhou comigo o seu conhecimento com todo o amor e compreensão possível. Agradeço a Prof^a Regiane que cedeu seu tempo para me ajudar nos experimentos deste trabalho; e agradeço também a minha banca, Prof^a. Dr^a. Ana Paula, por todo apoio, e ao Prof. Dr. Eudes pelas considerações. Gratidão eterna a vocês.

Aos meus colegas de graduação, especialmente Diego Espirito Santo, Carolina Dallabrida, Caroline Alves e Caroline Mendes, por partilharem das angústias e alegrias nesses 6 anos e pelas trocas de conhecimento. A vocês, desejo todo o sucesso do mundo.

As pessoas que direta e indiretamente estiveram ao meu lado e torceram por mim mesmo que de longe. Aos que chegaram do nada e tornaram-se família: Roger, Gabriel, Rhayara, Leticia, obrigada por tantos momentos. E por fim, a minha família e amigos de Santa Catarina, que compreenderam a minha ausência nos momentos importantes e especiais para eles. Obrigada!

RESUMO

Com o passar dos anos, a preocupação com a qualidade da água tem aumentado gradativamente e pesquisadores questionam-se se a grande maioria das doenças endócrinas e mutações que ocorrem no meio ambiente se dão pelo aumento de poluentes emergentes e/ou seus subprodutos, já que estações de tratamento de água não conseguem eliminá-los por completo, e então tornam-se cumulativos no sistema endócrino de vários organismos. Com isso, o trabalho teve por objetivo avaliar a efetividade dos processos oxidativos avançados na degradação do poluente emergente metilparabeno. O experimento foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus de Campo Mourão, nos meses de abril a julho de 2022, nas concentrações de 50 e 100 µg/L das formas pura, monoclorada e diclorada, dissolvidas em Tween® 20, e sua degradação foi realizada utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton, nos tempos de 5 e 20 minutos, com auxílio do espectrofotômetro UV-VIS para observar se houve a degradação deste poluente nas suas formas cloradas e a possível formação de subprodutos que poderiam ser tóxicos ou não. Para o teste de toxicidade, foram utilizados os organismos-teste *Allium cepa* L. e *Lactuca sativa* L., por seu rápido poder de resposta a toxicidade. As germinações foram medidas após 5 dias plaqueadas e armazenadas em estufa incubadora em quintuplicatas. Avaliou-se através das germinações que mesmo utilizando os processos, as plântulas de *A. cepa* apresentaram baixo desenvolvimento, com poucas sementes germinadas, manchas amarronzadas e fragilidade, enquanto que a *L. sativa* não obteve nenhuma germinação, o que implica que esse organismo é muito sensível, e mesmo que os processos tenham eliminado o metilparabeno em todas as suas formas, um subproduto mais tóxico se formou, o que inibiu o desenvolvimento das sementes, fator esse que foi confirmado através da espectrometria. Com este trabalho, pode-se observar a necessidade de mais estudos e testes de toxicidade, mesmo após a realização dos tratamentos, utilizando diferentes organismos-testes e concentrações, além da identificação dos subprodutos resultantes dos processos oxidativos avançados para a determinação dos riscos ambientais e a saúde humana.

Palavras-chave: poluente emergentes; processos oxidativos avançados; fenton e foto-fenton; metilparabeno; toxicidade; halogêneos.

ABSTRACT

Over the years, the concern with water quality has gradually increased and researchers question whether the vast majority of endocrine diseases and mutations that occur in the environment are due to the increase in emerging pollutants and/or their by-products, since water treatment plants cannot completely eliminate them, and so they become cumulative in the endocrine system of various organisms. Thus, the objective of this work was to evaluate the effectiveness of advanced oxidative processes in the degradation of the emerging pollutant methylparaben. The experiment was carried out at the Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão campus, from April to July 2022, at concentrations of 50 and 100 µg/L of the pure, monochlorinated and dichlorinated forms, dissolved in Tween® 20, and their The degradation was carried out using the Fenton and Foto-Fenton processes, at times of 5 and 20 minutes, with the aid of a UV-VIS spectrophotometer to observe if there was a degradation of this pollutant in its chlorinated forms and the possible formation of by-products that could be toxic or not. For the toxicity test, the test organisms *Allium cepa* L. and *Lactuca sativa* L. were used, due to their rapid response to toxicity. Germinations were measured after 5 days plated and stored in an incubator in quintuplicates. It was evaluated through the germinations that even using the processes, the *A. cepa* seedlings presented low development, with few germinated seeds, brown spots and fragility, while *L. sativa* did not obtain any germination, which implies that this organism is very sensitive, and even though the processes eliminated methylparaben in all its forms, a more toxic by-product was formed, which inhibited seed development, a factor that was confirmed by spectrometry. With this work, it is possible to observe the need for further studies and toxicity tests, even after the treatments have been carried out, using different test organisms and concentrations, in addition to the identification of the by-products resulting from advanced oxidative processes to determine the environmental and human health.

Keywords: emerging pollutant; advanced oxidative processes; fenton and photo-fenton; methylparaben; toxicity; halogens.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural do metilpabeno na forma pura, monoclorada e diclorada	22
Figura 2: Plaqueamento das sementes	31
Figura 3: Gráfico de degradação do MeP, ClMeP, DiClMeP com os processos Fenton e Foto-Fenton	33
Figura 4: Gráfico com avaliação de subproduto formado	35
Figura 5: Comprimento de onda do Benzeno	36
Figura 6: Inibição das sementes de <i>L. sativa</i> após 5 dias	38
Figura 7: Inibição de <i>L sativa</i> e radículas de <i>A. cepa</i>	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físicas e químicas do MeP	21
Tabela 2: Fitotoxicidade do poluente Metilparabeno a <i>Allium cepa</i> L., nas concentrações 50 e 100 ug/L em MeP s/Cl, Monoclorado e Biclorado, com base nos parâmetros germinação de sementes e alongamento de radículas do processo de tratamento Fenton no t= 5 e 20 min	37
Tabela 3: Fitotoxicidade do poluente Metilparabeno a <i>Allium cepa</i> L., nas concentrações 50 e 100 ug/L em MeP s/Cl, Monoclorado e Biclorado, com base nos parâmetros germinação de sementes e alongamento de radículas do processo de tratamento Foto-Fenton no t= 4 e 1	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	JUSTIFICATIVA	16
4	DESENVOLVIMENTO	18
4.1	Poluentes Emergentes: sua história e a problemática em recursos hídricos e seu risco potencial	18
4.1.1	Metilparabeno.....	20
4.1.1.1	<u>Interação do metilparabeno com halogênios no efluente</u>	22
4.2	Processos de tratamento de água	24
4.2.1	Processos Oxidativos Avançados	24
4.2.1.1	<u>Processos Fenton e Foto-Fenton</u>	26
4.3	Teste de toxicidade em modelos vegetais	27
4.3.1	Organismos testes <i>Allium cepa</i> L. e <i>Lactuca Sativa</i> L.....	28
5	MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1	Local e cronograma	29
5.2	Obtenção, cloração do MeP e preparo das soluções.....	29
5.3	Processos de Tratamentos Fenton e Foto-Fenton	29
5.4	Análise de fitotoxicidade utilizando organismo-teste.....	30
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1	Degradação do MeP puro, mono e diclorado.....	33
6.2	POAs e a toxicidade	36
7	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas à qualidade da água têm chamado atenção de pesquisadores de diversas áreas, já que a água considerada potável pode apresentar contaminação por diversas substâncias que podem ser potencialmente nocivas à saúde humana, mesmo que em baixas concentrações (IDE, 2014; SOARES; SOUZA, 2020).

A poluição de recursos hídricos incide em uma enorme e variada quantidade de produtos e compostos químicos sintéticos, orgânicos e naturais, que adentram o mercado consumidor todos os dias, então conhecidos como poluentes emergentes (PEs) (DEMBOGURSKI, 2019; HESPANHOL, 2015).

Os PEs são frutos do moderno padrão de produção e consumo e acabam contaminando o meio ambiente em pequenas concentrações e assim afetando a saúde de seres humanos e de animais, uma vez que não são legislados e não possuem monitoramento ambiental, o que exige tecnologias de alto nível de complexidade e sensibilidade para sua identificação e quantificação, e que por suas consequências pouco conhecidas, são alvos crescentes de estudos (OLIVEIRA, 2017; PETROVIC; BARCELÓ, 2006; SOARES; LEÃO, 2015; SOARES; SOUZA, 2020).

Como exemplo dos PEs, podem ser citados os corantes, hormônios, ftalatos, pesticidas, fármacos e produtos de higiene pessoal e de limpeza e diversos outros compostos que possuem alta toxicidade, sendo resistentes aos métodos convencionais de tratamento (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018; SABINO, 2019; SOARES; SOUZA, 2020). Na classe dos fármacos e produtos de higiene pessoal, os parabenos vêm sendo observados e estão em constante estudo, chamando atenção de diversos pesquisadores, sendo o metilparabeno (MeP), composto utilizado como objeto de estudo neste trabalho, presente em uma infinidade de produtos utilizados no dia a dia.

O MeP é um antimicrobiano e conservante pertencente ao grupo dos parabenos, de cadeia curta e fácil solubilização, amplamente utilizado na indústria em diferentes produtos de cuidado pessoal, presente em shampoos, desodorantes, cremes, além de alimentos (ARAÚJO, 2018). O grupo dos parabenos é muito reativo na presença de cloro, formando compostos halogenados que são ainda mais tóxicos

e persistentes (HAMAN et al, 2015); por isso, neste trabalho será empregado técnicas para degradar o MeP na forma pura, clorada e diclorada.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo empregados como uma técnica alternativa que se baseia na produção de radicais altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para atacar, mineralizar e diminuir a toxicidade dos PEs (RIBEIRO et al., 2015).

Entre os POAs, os processos que envolvem as reações de Fenton e Foto-Fenton têm se mostrado bastante eficientes na degradação dos PEs, gerando instabilidade nas moléculas, facilitando a quebra das ligações químicas e tendo como vantagem seu baixo custo (SABINO, 2019; COSTA et al., 2015; HOMEM; SANTOS, 2011; AY; KARGI, 2010).

Entretanto, faz-se necessário também a utilização de técnicas combinadas a toxicologia, devido a degradação dos compostos primários pelos POAs não ser suficiente para reduzir a toxicidade do efluente e também pela geração de subprodutos após a degradação, fazendo assim necessário a realização de testes para avaliar a sua toxicidade após o tratamento (ARAÚJO, 2018). A exemplo, tem-se a utilização de organismos testes como a cebola (*Allium cepa* L.) e a alface (*Lactuca sativa* L.), que também serão empregadas no trabalho, sendo utilizadas antes e depois dos tratamentos aplicados.

Estudos de degradação de PEs combinados com teste de toxicidade e detecção de subprodutos são de extrema importância para avaliar a cinética de transformação desses compostos formados e seu potencial tóxico ao meio ambiente (SILVA; COLLINS, 2011), principalmente por não haver legislação e tratamento empregados hoje para a remoção dos mesmos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação dos compostos metilparabeno na forma pura, monoclorado e diclorado, por processos oxidativos avançados.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de POAs, como Fenton e Foto-Fenton, na degradação dos compostos;
- Determinar a concentração de metilparabeno puro, monoclorado e biclorado antes e após os tratamentos aplicados;
- Determinar novas substâncias após a degradação do poluente nos tratamentos;
- Avaliar a fitotoxicidade das soluções preparadas antes e após os tratamentos aplicados.

3 JUSTIFICATIVA

O trabalho foi realizado sob a justificativa de que a expansão urbana, juntamente com uma política ambiental ineficiente e o aparecimento de PEs, principalmente encontrados em produtos de higiene pessoal, além de serem utilizados demasiadamente todos os dias e constantemente despejados nos corpos d'água, sejam eles de origem doméstica ou industrial, podem ser considerados uma ameaça por serem persistentes no meio ambiente (AGUIRRE, 2018; MORATO; ARRUDA JÚNIOR, 2021). Esses resíduos afetam a atividade endócrina tanto de seres humanos, animais e até mesmo de plantas.

Entre os PEs está o metilparabeno, um parabeno utilizado como conservante antimicrobiano em água, alimentos, formulações cosméticas e farmacêuticas, cremes dentais, dentre outras formas; apresentando-se como um pó cristalino, quase inodoro e insípido (DALLANORA et al., 2015). Os parabenos em geral são substância que possuem uma alta estabilidade química, em que sua meia-vida é estimada em 9,6 h a 35,2 h, em contra partida, o tempo de meia-vida dos parabenos halogenados é superior a 7 dias, ou ainda mais para parabenos com cadeias alquílicas mais longas (KLANČIČ; GOBEC; JAKOPIN, 2022; AGUIRRE, 2018,).

Devido à dificuldade de identificação desses PEs no meio ambiente, muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para detectar e quantificar essas substâncias em matrizes ambientais complexas (SILVA; COLLINS, 2011). Nas literaturas previamente publicadas, tem-se apresentado estudos dos efeitos tóxicos e de tecnologias de remoção e/ou degradação destes compostos separadamente, e entre eles estão os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), que carecem de avaliações de seus efeitos na degradação, considerando que podem apresentar maior potencial poluidor e gerar subprodutos ainda mais tóxicos.

Os POAs caracterizam-se como uma tecnologia limpa, aplicável ao tratamento de águas residuais, sendo necessária a adequação dos parâmetros experimentais ao tipo de efluente a ser tratado (FRAGA; HARTZ; SCHEEREN, 2021).

Ainda sim, é importante a avaliação de toxicidade do efluente antes e após os tratamentos propostos, sendo esses bioensaios capazes de identificar o efeito das substâncias tóxicas nos organismos por meio das alterações fenotípicas dos

bioindicadores (GUEVARA et al., 2019), onde os organismos testes utilizados neste trabalho foram *Allium cepa* L. (cebola) e *Lactuca sativa* L. (alface), que possuem uma resposta biológica sensível e eficaz na detecção de PEs.

4 DESENVOLVIMENTO

4.1 Poluentes Emergentes: sua história e a problemática em recursos hídricos e seu risco potencial

Na Segunda Guerra Mundial, compostos químicos como dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) eram utilizados como armas químicas para fins militares e amplamente utilizados em campo de batalha para combater os insetos transmissores de tifo, malária e febre amarela (BONZI, 2013). Após a Guerra, fazendeiros começaram a utilizar as sobras de DDT nos campos agrícolas para dispersar pragas e insetos.

A autora Rachel Carson, em sua obra *Primavera Silenciosa* de 1962, abordava o uso excessivo de pesticidas químicos, principalmente o DDT, e a poluição causada pelo mesmo no meio ambiente, alertando que: “os pesticidas sintéticos entram e se alojam no corpo de peixes, pássaros, répteis e animais domésticos e selvagens de forma universal”.

Baseado e inspirado nas observações de Carson, o livro *Nosso Futuro Roubado* publicado por Colborn, Dumanoski e Myers (1997), pela primeira vez reuniu evidências de que tais PEs atuavam como desreguladores endócrinos (DEs), dificultando a reprodução dos adultos e ameaçando com grave perigo seus descendentes em fase de desenvolvimento (SANTAMARTA, 2001).

Através do desenvolvimento de métodos mais sensíveis, substâncias químicas antes desconhecidas passaram a ser detectadas, identificadas e definidas quanto aos riscos que possam causar ao meio ambiente, o que é o caso dos chamados PEs (ABREU; BRANDÃO, 2013).

Em 1996, o departamento de pesquisa e desenvolvimento da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) começava a dar mais atenção nos estudos em relação às substâncias PEs e considerava importante a sua identificação e quantificação devido ao aumento expressivo desses compostos ao longo dos últimos anos (LIMA; STACHIW; MILITÃO, 2019); estima-se que há cerca de 81 milhões de substâncias químicas conhecidas registradas no Chemical Abstracts Service (CAS) (IDE, 2014).

Segundo documento publicado pelo Programa Internacional de Segurança Química da Organização Mundial da Saúde (2002), esses poluentes geralmente são definidos como substâncias ou mistura de substâncias exógenas que alteram as

funções de sistemas endócrinos, causando efeitos adversos sobre a saúde de organismos.

A detecção e preocupação ambiental são recentes e vêm aumentando cada vez mais a curiosidade de pesquisadores, uma vez que a maior parte deles ainda não é regulamentada em vários lugares do mundo e não são avaliados em programas de monitoramento ambiental e muito menos nas estações de tratamento (PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2013; TIJANI et al., 2016).

No Brasil, os parâmetros utilizados para que a água seja considerada potável estão dispostos na Portaria de Consolidação nº 5, Anexo XX, de 2017, que aborda os valores limites para pH, cor, turbidez, sólidos, entre outros parâmetros; entretanto, mesmo com a legislação em vigor elencando mais de 200 parâmetros químicos, ainda não há regulamentação para os PEs (MANFREDINI *et al.*, 2014). Em 2021, a Portaria da Consolidação nº 5 foi alterada para Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, e ainda sim, não houve inclusão de regulamentação para PEs.

Assim como para a água potável, os parâmetros de lançamento de efluentes também possuem sua regulamentação, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011, porém, assim como a Portaria GM/MS nº 888, não apresenta parâmetros para PEs.

Luo *et al.*, (2014) abordam que a ocorrência de PEs nas águas superficiais de diferentes países se dá pelo fato de a população fazer uso em abundância desses contaminantes, que acabam contaminando os corpos d'água. Esses poluentes tornam-se móveis e persistentes no ar, água, solo, sedimentos e receptores ecológicos, contudo faltam dados concretos sobre o seu comportamento no ambiente, bem como sobre as ameaças à saúde humana, e com isso a necessidade de pesquisas envolvidas nesse assunto (GAVRILESCU et al., 2015). Além disso, o desenvolvimento de tecnologias e alternativas para o tratamento dos corpos hídricos e águas contaminadas por esses poluentes vêm sendo de grande interesse pela comunidade científica.

Esses PEs são encontrados em baixos níveis de concentrações na ordem $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} , e pela sorção (ação absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente) em sólidos suspensos totais, colóides e matéria orgânica

dissolvida, presentes nas águas receptoras (MOMPELAT et al., 2009; HAMAN et al. 2015).

Algumas substâncias classificadas como emergentes, encontram-se em diversas classes de fármacos, como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos de uso humano e veterinário, hormônios, esteroides e produtos presentes em protetores solares, produtos de cuidado pessoal (PCPs), reguladores lipídicos, entre outros (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; RAIMUNDO, 2007).

Os compostos presentes na classe dos PCPs são predominantemente encontrados em recursos hídricos, pois são bioativos e em sua maioria polar, interagindo com as moléculas de água, também polares, e se solubilizando, facilitando a permanência e identificação dos compostos nas matrizes aquáticas, e assim, aparecendo no efluente final, com características tóxicas, irritantes e/ou corrosivas, que podem acometer diretamente o ecossistema aquático e a vida humana, principalmente afetando o sistema endócrino e multiplicação celular (GHISELLI, 2006; MELO; MOUNTEER, 2017).

Entre as diversas substâncias capazes de ocasionar reações indesejadas, os conservantes, de forma geral, foram relatados como as substâncias mais sensíveis, causadoras de alergia e dermatite de contato presente em formulações cosméticas, e entre estes, os parabenos. Dentre as substâncias que são comumente encontradas no ambiente e que fazem composição de produtos de cuidados pessoais está o metilparabeno, que possui sua utilização como conservante e antimicótico.

4.1.1 Metilparabeno

O metilparabeno (MeP), considerado o menos tóxico dos parabenos, é o que possui menor cadeia alquílica e por isso é mais facilmente solúvel em água, utilizado como conservante em medicamentos e cosméticos (MENDONÇA, 2015; CABRAL; GUIMARÃES, 2020). Na Tabela 1 estão as características físicas e químicas do MeP.

Tabela 1: Características físicas e químicas do MeP

Propriedades	Valores
CAS	99-76-3
Fórmula química	C ₈ H ₈ O ₃
Massa molar	152,15 g/mol
Densidade	1,12 g/cm ³
Ponto de fusão	131 °C
Ponto de ebulição	275 °C
Log do coeficiente de participação octonol-água	1,96 log Kow
Log da constante ácida de dissociação	8,17 pKa

Fonte: BLEDZKA, GROMADZINSKA, WASOWICZ (2014), p. 28 e HAMAN et al. (2015)

São ésteres derivados do ácido p-hidroxibenzóico, e apresentam um amplo espectro de ação antimicrobiana, sendo efetivo contra bactérias tanto gram-positivas quanto gram-negativas, leveduras e fungos (MEZZELANI; GORBI; REGOLI, 2018; ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA, 2020).

Esse composto é empregado em cremes, shampoos, loções, pastas, géis, desodorantes, maquiagem para a área dos olhos, condicionadores, produtos infantis, cremes dentais, entre outros (CLARIANT, 2010).

Dentre os parabenos, o MeP é o mais detectado em efluente bruto, tratado e recursos hídricos superficiais; por estar presente em produtos que são utilizados ao longo da vida, o risco de efeitos cumulativos deve ser levado em consideração (DAMBAL et al., 2017; HAMAN et al., 2015; STETER et al., 2014).

Penha (2020), em seu estudo de toxicidade e efeitos de diclofenaco e metilparabeno em zebrafish (*Danio rerio*), concluiu que os adultos desta espécie foram mais sensíveis ao MeP do que ao diclofenaco.

Em estudo realizado por Pedrouzo et al., (2009) em avaliação de águas superficiais da região da Catalunha – Espanha por cromatografia líquida de ultra-alto desempenho e ionização por eletrospray - espectrometria de massa em tandem (UHPLC-ESI-MS/MS), foi detectado a presença de quatro parabenos (metilparabeno, etilparabeno, benzilparabeno e propilparabeno), dois agentes microbianos (triclosano e triclocarbano) e três filtros UV do grupo das benzofenonas

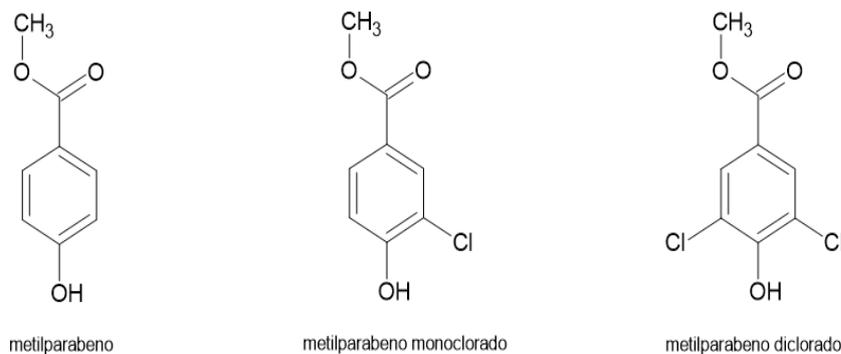
(2,4-di-hidróxibenzofenona, 2,2-di-hidróxi-4-metoxibenzofenona e 3-benzofenona), além de octocrileno e ácido octildimetil-p-aminobenzoico, outros dois filtros UV.

Koerich (2015) identificou no Rio Lontra, em Salto do Lontra – Paraná, nas duas amostragens realizadas, produtos de cuidados pessoais como avobenzona, benzofenona, cafeína, carbamazepina, diclofenaco sódico, mebendazol, metilparabeno, propilparabeno, triclocarban e triclosan, confirmando a contaminação emergente nesse ambiente.

4.1.1.1 Interação do metilparabeno com halogênios no efluente

Os métodos de tratamento de água podem converter os produtos químicos em subprodutos de transformação halogenados, que acabam no meio ambiente e representam uma ameaça potencial por serem mais tóxicos e persistentes, entretanto os parabenos estão sempre presentes em níveis baixos de concentração nos efluentes das estações de tratamento de águas residuais (GONZÁLEZ-MARIÑO et al, 2011; HAMAN et al. 2015).

Figura 1: Fórmula estrutural do metilparabeno na forma pura, monoclorada e diclorada



Fonte: Autoria própria (2023)

Dentre os parabenos, o metilparabeno e propilparabeno predominam, refletindo a composição das misturas em produtos de consumo comuns, liberando compostos contendo os grupos hidroxila e fenólicos, que podem reagir prontamente com o cloro livre, produzindo subprodutos halogenados, logo o hipoclorito de sódio é um dos desinfetantes mais utilizados no tratamento de água, podendo ser hidrolisado a ácido hipocloroso (HOCl), que em condições aquosas possui alta atividade clorante e oxidante, sendo muito rápida a conversão de derivados

monoclorados em diclorados (GACKOWSKA et al., 2016; HAMAN et al., 2015; AJIBOYE; OYEWO; ONWUDIWE, 2021).

À medida que o grau de halogenação aumenta, os compostos tornam-se mais lipofílicos e, portanto, estes subprodutos de transformação tornaram-se uma preocupação tanto para os seres humanos quanto para a vida selvagem, devido à sua persistência, tendência à bioacumulação e potencial de toxicidade multiorgânica (KLANČIČ et al., 2022).

Bolujoko et al., (2021) dizem que, dentre alguns dos efeitos adversos que esses parabenos halogenados trazem está o mau funcionamento do sistema nervoso central, inibição da glândula tireóide, excesso de peso na infância, indução do crescimento de células cancerosas, impedimento da reprodução, disfunção endócrina, bem como resistência a atividades antimicrobianas.

Em relação a parabenos mono ou diclorados, 44% dos parabenos nas águas de piscinas e rios são diclorados, com apenas 5% monoclorados, indicando assim que os derivados monoclorados são suscetíveis a reações de cloração adicionais (TERASAKI; TAKEMURA; MAKINO, 2012). Os parabenos diclorados, no entanto, não reagem mais com o cloro para formar derivados triclorados (CANOSA et al., 2006). Assim, TERASAKI et al., (2015) demonstraram que os parabenos tri/tetraclorados não podem se formar em meio aquoso. Portanto, os produtos de transformação diclorados são mais estáveis em ambientes aquáticos do que os monoclorados (CANOSA et al., 2006).

Haman et al. (2015) dizem em seu estudo que em duas de cinco amostras coletadas e analisadas possuíram áreas de pico maiores para DiCIMEP do que para MeP. Já Gonzalez-Marino et al. (2011) demonstraram a presença de MeP mono e diclorado em todos os afluentes de três estações de tratamento de água residual em diferentes níveis de 40 e 46 ng/L, e também em alguns efluentes mesmo que em concentrações baixas de 1,2 e 2,6 ng/L.

Os parabenos halogenados estão, portanto, presentes em diferentes corpos d'água, incluindo esgotos, águas superficiais e de piscinas, enquanto ainda não foram relatados para amostras bióticas.

4.2 Processos de tratamento de água

Os níveis mais altos de PEs nas águas podem ser explicados por sua elevada persistência no ambiente, e as técnicas convencionais têm se mostrado ineficientes para remoção destes compostos (SOARES; SOUZA, 2020).

Esses contaminantes, uma vez presentes nas águas, podem apresentar origem diversa e diferentes características físico-químicas que impactam o processo de tratamento (FERREIRA FILHO, 2017). Os processos dentro de uma estação de tratamento, tanto de água como de efluentes, são separados em processos biológicos, físicos e químicos.

Os processos biológicos possuem grande eficiência na remoção de matéria orgânica, além de baixo custo, sendo largamente empregados, porém não removem PEs (CLARA et al., 2005; RADJENOVIC; PETROVIC; BARCELÓ, 2007), enquanto que processos físicos são mais úteis como pré ou pós-tratamento dos processos biológicos, pois estes não degradam o poluente e apenas o transferem de fase (FREIRE et al., 2000; KUNZ et al., 2002).

Por fim, os processos químicos fazem a mineralização dos poluentes utilizando CO_2 através da oxidação, porém este tratamento também não é totalmente eficiente, gerando a formação de subprodutos de degradação que podem ser ainda mais tóxicos (VELLA; MUNDER, 1993).

Sendo assim, o atual sistema de tratamento não está preparado para detectar e eliminar estes elementos prejudiciais à qualidade da água, fazendo-se necessário desenvolver, investir e empregar técnicas de tratamento mais específicas e complexas (SOUZA; SOUZA, 2017).

4.2.1 Processos Oxidativos Avançados

Recentemente, os POAs foram introduzidos para o tratamento de diversos poluentes orgânicos emergentes e recalcitrantes, como herbicidas, corantes e fármacos, por possuírem altos rendimentos e simplicidade de operação, ganhando maior relevância sobre outras metodologias estudadas (ABDELRAHEEM et al., 2015).

Os POAs têm se apresentado como alternativa pelo aumento da biodegradabilidade e pela capacidade elevada de degradação da matéria orgânica por ação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), além do potencial de mineralização, ao contrário

de processos que somente transferem o poluente de fase, como a coagulação/floculação, precipitação, entre outros (ANDRADE, 2019).

Para Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), os POAs demonstraram-se eficazes em transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. Ainda assim, vale ressaltar que, em alguns casos, os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais (NAPOLEÃO et al., 2015).

Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir PEs, como fotólise, fotocatálise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica e biodegradação (VALLEJO et al., 2015).

Dentre eles, têm se destacado o processo Foto-Fenton, no qual os íons Fe^{3+} sofrem um processo de fotólise, no qual ocorre uma redução a Fe^{2+} devido à ação e radiação UV/visível (NAPOLEÃO et al., 2015). O Fe^{2+} formado reage com peróxido de hidrogênio promovendo a liberação de radicais hidroxilas que atuam na degradação dos poluentes persistentes, sendo que algumas variáveis podem interferir diretamente na eficácia deste método, tais como: pH, tempo de exposição a radiação, concentração de peróxido de hidrogênio e adição de um catalisador diferente do ferro (NOGUEIRA et al., 2007).

Napoleão et al. (2015) realizaram a degradação do PE paracetamol, utilizando POAs UV/H₂O₂ e Foto-Fenton em um reator de bancada. Neste estudo, o processo Foto-Fenton se mostrou eficiente na degradação do composto com radiação UV-C em 78,5%, todavia o processo UV/H₂O₂ mostrou-se mais eficiente, atingindo 100,00% de remoção do fármaco.

Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012) utilizaram um reator fotoquímico assistido por Foto-Fenton objetivando o tratamento de águas contaminadas por corante Azul QR 19, sulfametoxazol, 17 β -estradiol e microcistina-LR. O processo demonstrou capacidade elevada de degradação, sendo que para microcistina-LR foi alcançada remoção de 90% em poucos minutos de fotólise; a completa degradação foi atingida para o sulfametoxazol em aproximadamente 2,5 min; e para 17 β -estradiol, a degradação efetiva do substrato ocorreu nos primeiros 10 min de reação, com importante mineralização no tempo de 20 min.

4.2.1.1 Processos Fenton e Foto-Fenton

A reação química Fenton foi reportado pela primeira vez por H. J. H. Fenton, em 1894, enquanto estudoava sobre a oxidação do ácido tartárico na presença de ferro e peróxido de hidrogênio; por isso o processo recebeu o nome de reação de Fenton (FENTON, 1894). O processo Fenton baseia-se na formação do radical OH^\cdot por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisado por íons Fe^{2+} (MARTINS et al., 2011). Já o processo Foto-Fenton consiste na formação de radicais OH^\cdot por meio da degradação do peróxido de hidrogênio, catalisado pelos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com a presença de irradiação por meio da luz ultravioleta (SOUSA, 2019).

Na Equação 1, é mostrado como é a reação Fenton e a formação do radical hidroxila:



É muito importante que o pH do meio seja controlado nestes dois processos, pois para valores acima de 3, o Fe^{3+} precipita na forma de hidróxido insolúvel, e para valores abaixo de 2,5, haverá altas concentrações de H^+ que podem sequestrar os radicais hidroxila (MELO et al., 2009).

No que diz respeito a degradação de compostos, os íons férricos oxidam-se aos íons ferrosos e o H_2O_2 se reduz ao íon hidroxila OH^- e ao radical $\cdot\text{OH}$, que irá degradar os contaminantes orgânicos (MACHADO, 2020).

No processo Foto-Fenton é adicionado a radiação ultravioleta, onde o Fe^{3+} formado é reduzido a Fe^{2+} para que este possa reagir com o H_2O_2 ainda existente no meio, além de produzir radicais hidroxila adicionais (Equação 2 e 3) (MELO et al., 2009).



Além do pH inicial, a quantidade de H_2O_2 e Fe^{2+} são fatores que interferem na eficiência destes dois processos e há necessidade de estudos para melhoramento destes parâmetros para obter resultados satisfatórios (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010).

Portanto, Vedrenne et al. (2012) estabelecem que o processo Foto-Fenton é considerado uma das alternativas que permitem tratar uma ampla gama de poluentes de forma mais eficiente, com o objetivo de melhorar a biodegradabilidade das águas residuais.

Sousa (2019) também considera o processo Foto-Fenton mais eficaz que o Fenton na degradação de poluentes, pelo fato de ser controlada pela formação de radical hidroxila ao contrário de outros radicais menos reativos.

4.3 Teste de toxicidade em modelos vegetais

Os organismos vivos são capazes de produzir um conjunto de informações sobre biodisponibilidade de substâncias contaminantes assim como sobre sua transferência para a cadeia alimentar, o que faz dos biossensores ótimas referências para avaliação da toxicidade (ARRAES; LONGHIM, 2012).

Sendo assim, ecotoxicidade é o termo usado para avaliar a toxicidade de poluentes em laboratório e no meio ambiente e compreender os mecanismos de ação de substâncias tóxicas, avaliando o risco que substâncias ou compostos químicos tóxicos apresentam para o meio ambiente (BRENTANO, 2006).

Entretanto, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) define que a toxicidade é uma propriedade inerente à substância que produz efeitos danosos aos organismos expostos durante um determinado tempo, a uma concentração específica; esses efeitos adversos podem ser imobilidade, mortalidade, inibição da reprodução e redução do crescimento dos organismos teste.

De acordo com Silveira (2007), o teste de toxicidade ajuda a avaliar os efeitos causados ao organismo-teste, por meio da exposição de organismos representativos do ambiente às várias concentrações de uma ou mais substâncias, por período determinado.

As plantas têm sido consideradas bioindicadores eficientes, tornando-se um importante instrumento para o monitoramento de diversos poluentes (FRANCO et al., 2017). Com o avanço dos estudos na área da ecotoxicologia, diversos tipos de biomarcadores no organismo podem ser usados para evidenciar a presença de químicos e/ou os efeitos resultantes, sendo assim, biomarcadores e bioindicadores têm sido bastante usados como substitutos para estabelecer respostas em nível individual (CUNHA et al. 2020).

Conforme Bolonhesi et al. (2018), as plantas são bastante eficazes quando utilizados com biomarcadores para monitorar se há ou não a ocorrência de compostos tóxicos em corpos hídricos, tal como rios, lagos, entre outros. Por isso, utilizou-se neste estudo para os testes de toxicidade os organismos *Allium cepa* L. e *Lactuca sativa* L.

4.3.1 Organismos testes *Allium cepa* L. e *Lactuca Sativa* L.

O *A cepa* é um vegetal muito utilizado em ensaios toxicológicos através de parâmetros macroscópicos como alteração de cor, formato, tamanho da raiz e deformidade, e microscópicos como aberrações cromossômicas, pois são testes práticos, rápidos, eficientes e com um ótimo custo benefício (LONGHIN, 2008).

Além de *A. cepa*, a *L. sativa* também se mostra um ótimo indicador, pois as etapas de desenvolvimento da plântula são processos sensíveis a fatores externos devido à ocorrência de diversos processos fisiológicos, então quando exposta a um contaminante, pode interferir de forma decisiva no processo de germinação e no desenvolvimento durante os primeiros dias, que são fundamentais para a sobrevivência da espécie (ALMEIDA, 2019).

As vantagens de uso dessas plantas se deve pelo baixo custo, fácil cultivo, disponibilidade durante todo o ano e a possibilidade de utilizá-las tanto em testes de toxicidade aguda quanto crônica, em condições de laboratório e de campo.

Bolonhesi e Lopes (2018) utilizaram *A. cepa* e *L. sativa* como organismos-testes para avaliar a toxicidade de efluente gerado em uma cabine de pintura da indústria moveleira, antes e após o tratamento em um sistema composto por um lote de sequenciamento anaeróbio (ASBR) seguido de um reator aeróbio operado em modo SBR, e os organismos mostraram-se ótimos bioindicadores de toxicidade, já que houve efeito tóxico ao crescimento radicular de *A. cepa*, pois inibiu em 100% o crescimento radicular, e no teste em *L. sativa*, inibiu em 100% a germinação de sementes, com inibição parcial, entre 44% e 63%, para diluições do efluente.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Local e cronograma

O experimento foi desenvolvido parcialmente no Laboratório de Ecologia (C101), Núcleo de Pesquisas em Engenharia Ambiental (NUPEA) e as leituras em espectro foram realizadas no Laboratório de Apoio (C004) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus de Campo Mourão. As atividades foram realizadas no período de abril a julho.

5.2 Obtenção, cloração do MeP e preparo das soluções

O MeP (4-hidroxibenzoato de metila), CAS N^o 99-76-3, foi adquirido da Sigma–Aldrich em grau analítico, e foram preparadas concentrações de 50 e 100 na unidade µg/L.

A cloração do MeP foi realizada conforme Mao et al. (2016). Para obtenção do CIMEP, foi realizada a adição do MeP em solução tamponada (PBS/20 mM) de hipoclorito de sódio 2,5% (m/V). A mistura foi mantida por 30 minutos a temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação magnética constante. A reação de cloração foi cessada pela adição de 1:3 em volume de solução de tiosulfato de sódio a 0,1 M. A solução foi armazenada sob refrigeração de 10 °C por 24 horas e filtrada. O sólido obtido foi seco à temperatura ambiente e em seguida estocado a 10 °C.

Para obtenção do DiCIMEP, realizou-se o mesmo procedimento para obtenção do CIMEP, porém se usou solução saturada de cloro orgânico (dicloroisocianurato de sódio a 30%) em PBS (20 mM) como reagente clorante. A confirmação do teor de cloração do MeP foi obtida por crioscopia utilizando PEG.

As concentrações de MeP foram preparadas em água destilada. Soluções estoques de 100 µg/L de CIMEP e DiCIMEP foram preparadas em meio aquoso utilizando a mesma concentração de Tween 80 como surfactante e armazenadas a 10 °C no escuro.

5.3 Processos de Tratamentos Fenton e Foto-Fenton

Os processos Fenton e Foto-Fenton foram realizados conforme adaptação da metodologia proposta por Gamarra-Güerre et al. (2021). Os produtos químicos utilizados eram de grau analítico como: metilparabeno na forma pura, monoclorada e biclorada, ambos na concentração de 50 e 100 µg/L; sulfato de ferro (II) hepta-

hidratado; sulfato de sódio; peróxido de hidrogênio; hidróxido de sódio; ácido sulfúrico; sulfito de sódio. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Para o processo Fenton, o processo de degradação consistiu em um béquer com volume de 200 mL, sendo a solução antecipadamente aquecida em temperatura de 30° C, com monitoramento de pH e correção para 3, que é o ideal para esses processos. Foi utilizado um volume de 100 mL de solução sintética contendo 100 mg.L⁻¹ de MeP. O pH foi ajustado com 1,0 mol L de NaOH ou 1,0 mol L de H₂SO₄ com agitação constante.

Para o início da reação de Fenton foi adicionada uma dosagem adequada de sulfato de ferro e H₂O₂. Para a reação de Foto-Fenton, um béquer de 200 mL foi utilizado com uma lâmpada de mercúrio e foi determinada uma dosagem adequada de H₂O₂ pela adição de concentrações de Fe³⁺. No processo Fenton, foram coletadas amostras nos tempos de 5 e 20 minutos, e no processo Foto-Fenton, em 4 e 16 minutos.

Para extinguir a reação de Fenton após a degradação, foram adicionados 100 uL de solução de NaHSO₃ 0,01 mol L. Em seguida, amostras coletadas dos processos nos determinados tempos foram utilizadas para realizar testes de toxicidade em organismos-testes *Allium cepa* L. e *Lactuca sativa* L.

Após a degradação, as amostras coletadas foram levadas para o espectrofotômetro UV-VIS e realizada a varredura de compostos, utilizando o software MetaSpec Pro por absorvância, nos comprimentos de onda de 190 à 680, e então analisados e observados se realmente havia sido degradado e a possível formação de um subproduto mais tóxico ou não.

5.4 Análise de fitotoxicidade utilizando organismo-teste

A fitotoxicidade do MeP puro, mono e diclorado foi avaliada com base nos parâmetros de potencial germinativo e alongamento de raízes em sementes conforme recomendação da OECD (2006), com algumas modificações.

As sementes de *A. cepa* e *L. sativa* (marca comercial Feltrin®) foram adquiridas em casa agropecuária e estavam isentas de pesticidas e inibidores de crescimento. Sementes de tamanhos semelhantes foram selecionadas em lupa estereoscópica.

Figura 2: Plaqueamento das sementes

Fonte: A autoria própria (2023)

As sementes foram distribuídas em placas de Petri de 90 mm de diâmetro (previamente autoclavadas), sobre uma dupla folha de papel filtro. Cada placa recebeu 15 sementes que foram espaçadas entre si a distâncias semelhantes. O teste foi realizado em triplicata para cada tipo de tratamento (Fenton e Foto-Fenton), e também considerando as três formas do MeP que foram trabalhada, totalizando então 315 sementes para todo tratamento avaliado (controle e concentrações de MeP). Utilizou-se um controle negativo com água destilada (Co-).

Toda placa foi irrigada com 2,0 mL de seu respectivo tratamento, quantidade suficiente para umedecer o papel filtro sem encharcá-lo. Em seguida, as placas foram seladas com parafilme para evitar o ressecamento e incubadas em BOD (Biochemical Oxygen Demand), sem fotoperíodo, com temperatura controlada de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 120 horas. Durante a incubação, quando necessário, acrescentou-se 0,5 mL de solução nas placas que apresentavam leve ressecamento. Uma semente foi considerada germinada quando a aparência visível da radícula foi detectada.

Em cada placa, escolheu-se aleatoriamente 10 sementes germinadas para medição das raízes. Quando não haviam 10 sementes com radículas, mediam-se todas as sementes enraizadas. Os comprimentos de radícula foram medidos com paquímetro digital.

Os outros sinais de toxicidade considerados foram: alterações na consistência e cor das raízes, espessura de raízes e a presença de raízes em gancho ou torcidas.

As radículas as radículas do controle negativo foram medidos e adotados como referência, em seguida calculada a média, e considerado o resultado considerado como 100%. Para as demais placas com o processo, foi utilizada a relação regra de três para avaliar a porcentagem germinativa de cada organismo-teste sobre os processos trabalhados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

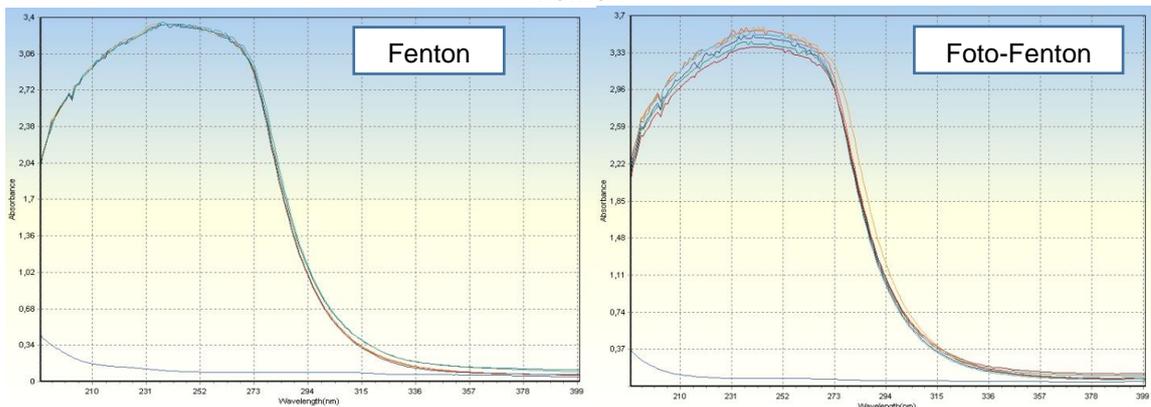
6.1 Degradação do MeP puro, mono e diclorado

O processo de degradação do MeP, CIMEP e DiCIMEP, utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton, foi realizado em duas faixas de concentrações desses compostos (50 e 100 µg/L).

No processo Fenton, foram retiradas 20 ml de amostras nos períodos de 5 e 20 minutos, e para Foto-Fenton, a mesma quantidade de amostra, mas nos tempos de 4 e 16 minutos, totalizando 24 amostras, todas elas corrigidas à pH 3 com ácido sulfúrico para se obter melhor resultado. Segundo Gamarra-Güerre et al. (2022), de onde foi adaptado este experimento, estes são tempos considerados suficientes para a degradação do composto MeP, utilizada por eles.

As amostras coletadas foram encaminhadas para o espectrofotômetro UV-VIS, e com o programa MetaSpec Pro realizada a varredura em comprimento de onda de 180 a 400, conforme a Figura 3, onde a curva azul menor é o MeP sem nenhum dos processos, e o restante é MeP, CIMEP e DiCIMEP após os processos, completamente degradados tanto nas concentrações de 50 como nas de 100 µg/L.

Figura 3: Gráfico de degradação do MeP, CIMEP, DiCIMEP com os processos Fenton e Foto-Fenton



Fonte: Autoria própria (2023)

Burgarelli, Fornazari e Azevedo (2017) concluíram que o processo Fenton realizou possível e/ou total remoção do metilparabeno tornando a solução próxima à neutralidade. Araújo (2018) mostrou que a utilização de um processo parecido com o Foto-Fenton, o processo Foto-Fenton solar, que utiliza um reator CPC, foi eficiente para a remoção simultânea de dois parabenos, o metilparabeno e propilparabeno.

Os resultados deste trabalho corroboram com os de Gamarra-Güerre (2014), onde usaram os POAs Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton, tendo esses processos degradado o metilparabeno com sucesso (99,5%).

Os processos Fenton e Foto-Fenton também foram estudados por outros autores na remoção/degradação de fármacos, agrotóxicos, e até mesmo outros tipos de parabenos, a exemplo de Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), que utilizaram Fenton e Foto-Fenton na degradação de corante padrão (azul QR 19), 17 β -estradiol, sulfametoxazol e microcistina-LR. Os autores demonstraram capacidade elevada do Fenton na degradação dessas substâncias, pois permitiu a remoção praticamente completa das espécies estudadas em tratamentos com duração de poucos minutos. Enquanto a reação assistida por radiação UVA (Foto-Fenton), o processo se mostra muito mais eficiente, permitindo não apenas a completa degradação destas espécies, mas também a efetiva degradação de intermediários de reação, possibilitando mineralização mais efetiva.

Li et al. (2012) mostraram que o processo Fenton é capaz de degradar diferentes classes de fármacos (anti-hipertensivos, antimicrobianos, estimulantes do sistema nervoso central), coletados em amostras de efluentes, chegando a 100% de remoção na maior parte dos casos.

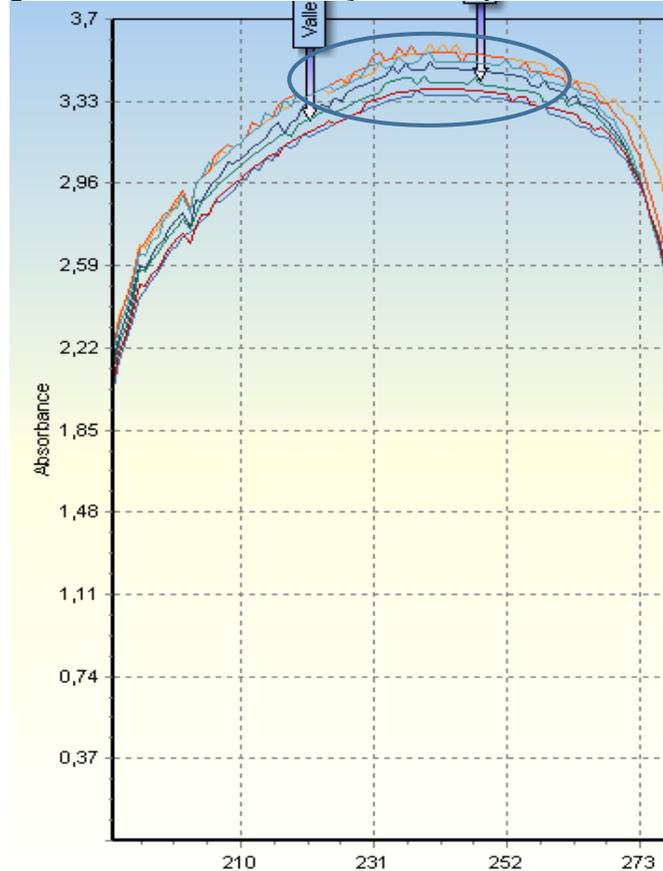
Apesar dos POAs serem hoje uma ótima opção na degradação de PEs, existem estudos sobre a formação de subprodutos mais tóxicos que o composto original. Santos (2019) realizou ensaios de investigação dos processos Fenton para benzeno, tolueno e p-xileno, que foram submetidos a degradação em três sistemas de processo Fenton: Fenton padrão (Fe^{2+} , H_2O_2 , pH 3,0), Fenton catalisado por óxido de ferro (ferrihidrita) e Fenton catalisado pelo solo (Latosolo). O autor concluiu a formação de subprodutos na degradação do benzeno, que foi o fenol em ambos os processos. Para o tolueno, foram identificados os cresóis no sistema de Fenton padrão, benzaldeído para Fenton catalisado por Fh e ácido benzoico para os solos. Para o p-xileno, foi identificado 2,5 dimetilfenol e ptolualdeído como principais subprodutos.

O mesmo fez Soares (2021), que utilizou os POAs UV/ H_2O_2 e Fenton para avaliar a possível formação de subprodutos da degradação da Microcistina-LR em diferentes concentrações. A autora observou que os primeiros subprodutos formados apresentavam estrutura molecular cíclica e intacta e ao decorrer da degradação foram linearizando. Em contra partida, outros fragmentos tiveram

toxicidade registrada, principalmente os gerados pelo processo UV/H₂O₂, que além de subprodutos tóxicos, também tiveram a formação de moléculas grandes. Por fim, concluiu que dentre os dois processos, o que melhor degrada a Microcistina-LR e que não gera subprodutos tóxicos é o Fenton, apenas compostos mais simples e moléculas menores.

Diante do exposto, neste trabalho, após a varredura realizada pelo espectrofotômetro UV-VIS nas amostras coletadas e após a confirmação da degradação dos compostos MeP, ClMeP e DiClMeP, observou-se os picos e vales formados nos comprimentos de onda, determinado um possível subproduto formado (Figura 4).

Figura 4: Gráfico com avaliação de subproduto formado



Fonte: Autoria própria (2023)

O benzeno possui vários comprimentos de onda em várias bandas, conforme observado na Figura 5. Pode-se ver que a banda B, que está entre os comprimentos 220 a 265, corresponde a mesma banda observada na figura acima. Vale salientar que o benzeno é um hidrocarboneto, composto orgânico volátil e que

possui um anel de aromático, e um composto completamente cancerígeno para os seres humanos.

Figura 5: Comprimento de onda do Benzeno



Fonte: Adaptado de Felli (2014)

Na literatura disponível não há estudos sobre a formação do subproduto benzeno após a degradação dos PEs, principalmente no que diz respeito aos parabenos. No que tange a quebra dessas cadeias, não se sabe ao certo o composto formado, e principalmente se o anel aromático é quebrado nesses processos, o que poderia facilmente acarretar na liberação do benzeno após as possíveis quebras.

Os POAs sendo operados de maneira contínua possuem uma eficiência elevada de degradação de PEs, sendo ótima opção de baixo custo. Porém, a formação de subprodutos necessita ser mais explorada e observada pelos pesquisadores.

6.2 POAs e a toxicidade

Os resultados do teste de toxicidade em relação ao processo Fenton frente ao organismo-teste *Allium cepa* estão descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Fitotoxicidade do poluente Metilparabeno a *Allium cepa* L., nas concentrações 50 e 100 ug/L em MeP s/Cl, Monoclorado e Biclorado, com base nos parâmetros germinação de sementes e alongamento de radículas do processo de tratamento Fenton no t= 5 e 20 min

TR	(%)/G	Tempo (min)
Co ⁻	100/8,53	-
50 ug/L s/Cl	7,38/0,63	5
50 ug/L Mono	8,08/0,69	5
50 ug/L Bi	7,97/0,68	5
100 ug/L s/Cl	10,08/0,86	5
100 ug/L Mono	6,91/0,59	5
100 ug/L Bi	7,62/0,65	5
50 ug/L s/Cl	5,50/0,47	20
50 ug/L Mono	6,21/0,53	20
50 ug/L Bi	6,44/0,55	20
100 ug/L s/Cl	9,96/0,85	20
100 ug/L Mono	7,26/0,62	20
100 ug/L Bi	8,67/0,74	20

TR: Tratamento, G: Germinação, Co: Controle negativo, t: tempo.
Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 3, são apresentados os resultados do teste de toxicidade para a reação Foto-Fenton para *A. cepa*.

Tabela 3: Fitotoxicidade do poluente Metilparabeno a *Allium cepa* L., nas concentrações 50 e 100 ug/L em MeP s/Cl, Monoclorado e Biclorado, com base nos parâmetros germinação de sementes e alongamento de radículas do processo de tratamento Foto-Fenton no t= 4 e 1

TR	(%)/G	t
Co ⁻	100/8,53	-
50 ug/L s/Cl	5,86/0,50	4
50 ug/L Mono	7,73/0,66	4
50 ug/L Bi	9,02/0,77	4
100 ug/L s/Cl	8,08/0,69	4
100 ug/L Mono	6,09/0,52	4
100 ug/L Bi	7,26/0,62	4
50 ug/L s/Cl	5,62/0,48	16
50 ug/L Mono	7,97/0,68	16
50 ug/L Bi	8,44/0,72	16
100 ug/L s/Cl	6,91/0,59	16
100 ug/L Mono	4,68/0,40	16
100 ug/L Bi	8,32/0,71	16

TR: Tratamento, G: Germinação, Co: Controle, t: tempo.
 Fonte: Aatoria própria (2023)

Para *L. sativa*, em ambas as reações, ocorreram poucas germinações ou a morte das radículas, mas em sua maioria, as sementes apenas embeberam as amostras e os poluentes inibiram as germinações.

Figura 6: Inibição das sementes de *L. sativa* após 5 dias



Fonte: Aatoria própria (2023)

As sementes que germinaram de *A. cepa* demonstraram fragilidade, cor nas radículas e desenvolvimento em forma espiral, o que demonstra que as amostras coletadas foram tóxicas, levando em consideração que *L. sativa* não obteve desenvolvimento de nenhuma radícula, provável reação ao subproduto benzeno.

Figura 7: Inibição de *L. sativa* e radículas de *A. cepa*



Fonte: Aatoria própria (2023)

Na literatura disponível, não há trabalhos publicados sobre o uso do MeP em teste de toxicidade com *A. cepa* e *L. sativa*, apenas com outros organismos-testes, que serão utilizados como base para corroborar os resultados obtidos.

Sanches (2020) testou concentrações de 0,05%, 0,15%, 0,40 % e 0,80% e constatou que o metilparabeno nas concentrações 0,40 e 0,80% apresentou toxicidade aos indivíduos da macrófita aquática flutuante *R. natans*, independentemente da temperatura de incubação. Já 0,15% interferiu no crescimento dos indivíduos, e que em concentração iguais ou menores que 0,05%, *R. natans* fazem fitorremediação.

Penha (2020) estudou os efeitos tóxicos de diclofenaco e metilparabeno em adultos e larvas do organismo-teste *Danio rerio*, nas concentrações de 30 µg/L de MeP considerado ambientalmente relevante. A autora relatou que as brânquias de adultos responderam mais que o fígado à presença de MeP, e que houve uma redução na atividade da EROD e aumento da lipoperoxidação (LPO) nas brânquias. Ainda, foi detectado um aumento na incidência de micronúcleos (MNs) e de outras anormalidades nucleares nos eritrócitos dos peixes. Já para larvas, o MeP não induziu LPO na concentração de CENO.

A utilização de *A. cepa* e *L. sativa* são bastante usais na determinação de toxicidade de vários poluentes, como é o caso de Santo (2022), que utilizou *A. cepa* para determinar a geno, cito e fitotoxicidade do filtro UV octocrileno, nas concentrações de 100, 200 e 300 µg/L, onde o autor conclui que afetou a germinação e crescimento de raízes, entretanto não foi citotóxico e nem genotóxico.

Estudo realizado por Frâncica (2020) utilizando *Lactuca sativa* e *Allium cepa* como bioindicadores de fitotoxicidade de corantes artificiais Azul Brilhante FCF e Verde Folha, nas concentrações de 10, 50 e 100mg/L, considerou que não houve a inibição na taxa de germinação de sementes, porém, promoveram inibição do crescimento radicular da espécie *L. sativa*, demonstrando potencial fitotóxico.

Os resultados de toxicidade de *L. sativa* e *A. cepa* destoaram entre si, já que a alface não apresentou desenvolvimento de radícula, que representa uma sensibilidade maior que a cebola.

7 CONCLUSÃO

As concentrações avaliadas de metilparabeno, metilparabeno monoclorado e diclorado, após os processos oxidativos avançados, foram completamente degradados, entretanto, utilizando o teste de fitotoxicidade em *A. cepa* e *L. sativa*, pode-se concluir que o subproduto formado nessas reações, benzeno, foi muito tóxico, pois nas sementes que germinaram de *A. cepa* e que formaram radícula, houve uma diminuição no desenvolvimento, formação de espiral, além de fragilidade, cor, e espessuras diferentes; lembrando que as sementes de *L. sativa* apenas embeberam as amostras, mas apresentaram inibição das germinações.

A partir dos resultados obtidos, salienta-se a importância de novos trabalhos que abranjam, avaliem e identifiquem a formação de subprodutos após as reações dos POAs, principalmente utilizando teste de fitotoxicidade com outros organismos-testes, em suas concentrações previamente encontradas nas águas residuais e lodos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. G.; BRANDÃO, J. L. B. Impactos e desafios futuros no monitoramento dos contaminantes emergentes. **Anais XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos** - Associação Brasileira de recursos Hídricos (ABRH), Bento Gonçalves - RS, p. 1-8, 2013. Disponível em: https://abrh.s3.sa-east-1.amazonaws.com/Sumarios/155/a8514ef31d822864a33bf9d119d91095_9148e05313c2aa67326457f676c03fbf.pdf. Acesso em: 20 jul. 2021.
- ABDELRAHEEM, W. H. M.; HE, X.; DUAN, X.; DIONYSIOU, D. D. Degradação e mineralização do composto absorvente de UV orgânico 2-fenilbenzimidazol-5-ácido sulfônico (PBSA) usando UV-254 nm / H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 233–240, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.041>. Acesso em: 22 jul. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 69, de 23 de março de 2016. **Dispõe sobre o regulamento técnico Mercosul sobre lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**. 2016. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2016/rdc0069_23_03_2016.pdf. Acesso em: 22 jul. 2021.
- AGUIRRE, I. C. Y. **Adsorção de metilparabeno presente em solução aquosa utilizando carvão ativado**. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/56557>. Acesso em: 15 ago. 2022.
- AJIBOYE, T. O.; OYEW, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Remoção fotocatalítica de parabenos e produtos halogenados em águas residuais: uma revisão. **Cartas de Química Ambiental**, v. 19, n. 5, pág. 3789-3819, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01263-2>. Acesso em: 20 set. 2022.
- ALMEIDA, Í. G. **Avaliação da toxicidade de efluente de aterro sanitário utilizando semente de alface *Lactuca sativa***. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Sinop, 2019. Disponível em: <https://bdm.ufmt.br/handle/1/2658>. Acesso em: 15 out. 2022.
- ANDRADE, P. M. **Tratamento químico de poluentes emergentes da indústria cosmética utilizando materiais de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/10068>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-4152201300030000>. Acesso em: 20 jul. 2021.

ARAÚJO, R. R. **Degradação de metilparabeno e propilparabeno pelo processo foto-Fenton solar**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-22052018-095014/en.php>. Acesso em: 25 jul. 2021.

ARRAES, A.; LONGHIN, S. R. Otimização de ensaio de toxicidade utilizando o bioindicador *Allium cepa* como organismo teste. **Enciclopédia Biosfera**, v. 8, n. 14, 2012. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2012a/engenharia/otimizacao.pdf>. Acesso em: 12 out. 2022.

AY, F.; KARGI, F. Oxidação avançada de amoxicilina pelo tratamento com reagente de Fenton. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1-3, p. 622-627, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.048>. Acesso em: 25 jul. 2021.

BARBOSA, T. M. **Contaminantes emergentes e poluentes orgânicos persistentes em sedimentos superficiais de áreas costeiras do Brasil**. Monografia (Graduação) – Curso de Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, Salvador- BA, 2020. Disponível em: http://www.oceanografia.ufba.br/TCC_Tamires_Matos_FINAL.pdf. Acesso em: 21 jul. 2021.

BLEDZKA, D.; GROMADZIŃSKA, J.; WAŚOWICZ, W. Parabenos. Dos estudos ambientais à saúde humana. **Environment international**, v. 67, p. 27-42, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014000579>. Acesso em: 07 set. 2022.

BLÜTHGEN, N.; MEILI, N.; CHEW, G.; ODERMATT, A.; FENT, K. Acúmulo e efeitos do octocrileno de filtro UV em peixes-zebra adultos e embrionários (*Danio rerio*). **Science of the Total Environment**, v. 476, p. 207-217, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.015>. Acesso em: 22 jul. 2021.

BOLONHESI, I. B. T. M.; LOPES, D. D. Análise da toxicidade do efluente gerado em cabine de pintura de uma indústria moveleira utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Allium cepa*. **Revista Ambiente & Água**, v. 13, n. 6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2246>. Acesso em: 12 out. 2022.

BOLUJOKO, Nathaniel B. et al. Toxicity and removal of parabens from water: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 792, p. 148092, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969721031636>. Acesso em: 20 set. 2022.

BONZI, R. S. Meio século de Primavera silenciosa: um livro que mudou o mundo. **Desenvolvimento e Meio ambiente**, v. 28, 2013. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/made/article/view/31007>. Acesso em: 18 ago. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do**

Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília – DF, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20 jul. 2021.

BRENTANO, D. M. **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/88729>. Acesso em: 12 out. 2022.

BUCHBERGER, W. W. Abordagens atuais para rastrear a análise de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais no meio ambiente. **Journal Of Chromatography A**, v. 1218, p. 603-618, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.040>. Acesso em 22 jul. 2021.

BURGARELLI, J. A. M.; FORNAZARI, A. L. T.; AZEVEDO, E. B. Acoplamento dos precessos ferro zero e fenton para a degradação do metilparabeno. **Anais**, 2017. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/bitstreams/55700920-d72c-4177-8064-9847e043a500>. Acesso em: 02 nov. 2022.

CABRAL, L. C.; GUIMARÃES, L. L. Predição de Toxicidade de Substâncias Utilizadas em Produtos de uso Pessoal: Metilparabeno e Propilparabeno. **Anais do Encontro Nacional de Pós Graduação**, v. 4, n. 1, p. 202-206, 2020. Disponível em: <https://periodicos.unisanta.br/index.php/ENPG/article/view/2575>. Acesso em: 20 jul. 2021.

CANOSA, P.; RODRÍGUEZ, I.; RUBI, E.; NEGREIRA, N.; CELA, R. Formação de subprodutos halogenados de parabenos em água clorada. **Analytica chimica acta**, v. 575, n. 1, pág. 106-113, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.068>. Acesso em: 20 set. 2022.

CARSON, R. Silent Spring. 1. ed. New York: Houghton Mifflin Company, 1962.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Remoção de produtos farmacêuticos, fragrâncias e compostos de desregulação endócrina selecionados em um biorreator de membrana e estações de tratamento de águas residuais convencionais. **Pesquisa da água**, v. 39, n. 19, pág. 4797-4807, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>. Acesso em: 22 jul. 2021.

CLARIANT. **Nipagin™ M. Conservante para a indústria cosmética.** Functional Chemicals Division. 2010. Disponível em: <https://www.clariant.com/pt/Business-Units/Industrial-and-Consumer-Specialties/Clariant-Essentials/Mercados-de-atuacao/Personal-Care/Criacao-de-Valor/Nipaguard>. Acesso em: 22 jul. 2021. Relatório técnico.

COLBORN, T.; MYERS, J. P.; DUMANOSKI, D. **O futuro roubado.** L&PM Editores, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Guia Técnico Ambiental da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos.** CETESB, São Paulo. Disponível em: <https://www.silvaporto.com.br/wp->

content/uploads/2017/09/GUIA_AMBIENTAL_HIGIENE_COSMETICOS_CETESB.pdf
f. Acesso em: 22 jul. 2021.

CONTO, J. C. **Avaliação da degradação de Benzofenona por *Trametes sp.*** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2019. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/12348>. Acesso em: 21 jul. 2021.

COSTA, F. M.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V.; BILA, D. M. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 1, pp. 107-116, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1483>. Acesso em: 25 jul. 2021.

CUNHA, D. P. R.; BARBOSA, D.M.; HENRIQUE, R.; SILVA, L. K. O.; OLIVEIRA, R. C.; LUZ, J. M. Q.; JUNIOR, R. J. O.; ARRUDA, A. S. Uso de bioindicadores na avaliação da qualidade da água do município de Ipameri –Goiás. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, nº. 12, p. 100812-100825, 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/21984/17551>. Acesso em: 12 out. 2022.

DALLANORA, L. M. F.; FILIPIN, J. A.; LANGER, J.; GHIGGI, L. D.; DALLANORA, F. J.; LUTHI, L. F. A efetividade do metilparabeno como conservante de dentes humanos. **Ação Odonto**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 41–50, 2016. Disponível em: <https://periodicos.unoesc.edu.br/acaodontologia/article/view/6097>. Acesso em: 15 nov. 2022.

DAMBAL, V. Y.; SELVAN, K. P.; LITE, C.; BARATHI, S.; SANTOSH, W. Toxicidade no desenvolvimento e indução de vitelogenina em estágios embrionários larvais de peixe-zebra (*Danio rerio*) exposto a metilparabeno. **Ecotoxicol. Environ. Saf**, v. 141, p.113-118, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.048>. Acesso em: 22 jul. 2021.

DE PAULA, V. C. S.; GOMES, M. F.; YAMAMOTO, F. Y.; MARTINS, L.; FREITAS, A. M. Avaliação da ecotoxicidade crônica dos fotoprotetores octocrileno e 2-etilhexil-4-metoxicinamato em *Daphnia magna*. **Anais: XV Congresso Brasileiro De Ecotoxicologia**, 1ª ed., p. 625, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Aline-Bernegossi/publication/331357554_Sublethal_effects_of_caffeine_in_Daphnia_magna_life_cycle_using_a_new-term_endpoint/links/5f567dc3a6fdcc9879d62356/Sublethal-effects-of-caffeine-in-Daphnia-magna-life-cycle-using-a-new-term-endpoint.pdf#page=625. Acesso em: 21 jul. 2021.

DEMBOGURSKI, L. S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200312#>. Acesso em: 15 jul. 2021.

DESTEFANI, M. **Avaliação da degradação de benzofenona-3 por processo UV/H₂O₂.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Bacharelado em Química.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9204>. Acesso em: 21 jul. 2021.

DOBASHI, Y.; YUYAMA, T.; OHKATSU, Y. Interação de absorvedores ultravioleta. **Polymer Degradation and Stability**, 92(7), 1227–1233, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.024>. Acesso em: 22 jul. 2021.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700018>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERREIRA FILHO, S. S. Tratamento de Água: Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento. 1ª ed., **Rio de Janeiro: Elsevier**, p. 11, 2017, *E-book*. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2018/08/Livro-Sidney-Seckler.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2021.

FRAGA, K. R.; HARTZ, T. P.; SCHEEREN, C. W. Processos oxidativos avançados eficientes na degradação de corantes alimentícios. **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 5, p. 50161-50171, 2021. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/30030>. Acesso em: 26 jul. 2021.

FRÂNCICA, L. S. **Ecotoxicidade dos corantes azul brilhante FCF e verde folha frente a Artemia salina Leach, Lactuca sativa L. e Allium cepa L.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/26104>. Acesso em: 15 set. 2022.

FRANCO, H. A.; MARTINS, G. M. O.; MUSSEL, Y. L.; MORENO, S. C.; THODE FILHO, S.; MARQUES, M. R. C. Ecotoxicidade de lixiviado de aterro sanitário na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) e pepino (*Cucumis sativus* L.). **Revista de Estudos Ambientais**, v. 19, n. 1, p. 36-43, 2017. Disponível em: <https://bu.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/6537>. Acesso em: 12 out. 2022.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, Campinas, SP, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FRIHA, I.; KARRAY, F.; FEKI, F.; JLAIEL, L.; SAYADI, S. Tratamento de águas residuais da indústria cosmética por biorreator de membrana submersa, considerando a dinâmica da comunidade microbiana. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 125- 133, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.015>. Acesso em: 22 jul. 2021.

GACKOWSKA, A.; PRZYBYŁEK, M.; STUDZIŃSKI, W.; GACA, J. Formação de produtos clorados durante a degradação do protetor solar, 2-etilhexil-4-

metoxicinamato na presença de hipoclorito de sódio. **Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição**, v. 23, n. 2, pág. 1886-1897, 2016. Disponível em:

GAGO-FERRERO, P.; ALONSO, M. B.; BERTOZZI, C.P.; MARIGO, J.; BARBOSA, L.; CREMER, M.; SECCHI, E. R.; AZEVEDO, A.; JÚNIOR, J. L-B.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; ELJARRAT, E.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Primeira determinação de filtros UV em mamíferos marinhos. Níveis de octocrileno em golfinhos Franciscana. **Environmental Science Technology**, v. 47, n. 11, p. 5619-5625, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es400675y>. Acesso em: 22 jul. 2021.

GAMARRA-GÜERE, C. D.. **Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-21112014-160153/en.php>. Acesso em: 15 out. 2022.

GAMARRA-GÜERE, C. D.; DIONISIO, D.; SANTOS, G. O. S.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Aplicação dos processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton na degradação de metilparabeno: Um estudo comparativo. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, pág. 106992, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721019692>. Acesso em: 15 out. 2022.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Poluentes emergentes no meio ambiente: desafios presentes e futuros em biomonitoramento, riscos ecológicos e biorremediação. **Nova biotecnologia**, v. 32, n. 1, pág. 147-156, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>. Acesso em: 21 jul. 2021.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Tese (Doutorado em química analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de química: Laboratório de química ambiental, Campinas - SP, 2006. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249644/1/Ghiselli_Gislaine_D.pdf. Acesso em: 21 jul. 2021.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p.695-706, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>. Acesso em: 21 jul. 2021.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Avaliação da ocorrência e biodegradação de parabeno e subprodutos halogenados em águas residuais por cromatografia líquida de massa-quadrupolo-tempo-de-voo-espectrometria de massa precisa (LC-QTOF-MS). **Pesquisa sobre água**, v. 45, n. 20, pág. 6770-6780, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.027>. Acesso em: 20 set. 2022.

GUERRA, M.; SOUZA, M. J. Como observar cromossomos: um guia de técnicas em citogenética vegetal, animal e humana. **Ribeirão Preto, SP, Brasil: FUNPEC**, p. 179, 2002.

- GUEVARA, M. D. F.; MELLO, A. G.; CORRÊA, É. K.; GUEDES, H. A. S.; CORRÊA, L. B.; NAZARI, M. T. Fitotoxicidade em águas residuárias domésticas utilizando sementes como bioindicadores. **Revista DAE**, v. 67, n. 216, p. 44-51, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Miguel-David-Guevara/publication/332338518_Fitotoxicidade_em_aguas_residuarias_domesticas_utilizando_sementes_como_bioindicadores_Phytotoxicity_in_domestic_wastewater_using_seeds_as_bioindicators/links/5d0b9603a6fdcc1178222733/Fitotoxicidade-em-aguas-residuarias-domesticas-utilizando-sementes-como-bioindicadores-Phytotoxicity-in-domestic-wastewater-using-seeds-as-bioindicators.pdf. Acesso em: 15 ago. 2022.
- HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Ocorrência, destino e comportamento de parabenos em ambientes aquáticos: uma revisão. **Water Research**, v. 68, p. 1-11, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.030>. Acesso em: 22 jul. 2021.
- HESPANHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, [S. l.], n. 106, p. 79-94, 2015. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/109120>. Acesso em: 15 jul. 2021.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Métodos de degradação e remoção de antibióticos de matrizes aquosas - uma revisão. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711001782>. Acesso em: 25 jul. 2021.
- HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the total environment**, v. 408, n. 24, p. 6272-6280, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969710009319>. Acesso em: 01 out. 2022.
- IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguazu e seus afluentes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2014. Disponível em: <http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/992>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Ocorrência, transporte, monitoramento e tratamento de micropoluentes emergentes em águas residuais - uma revisão de visões globais. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292-300, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.014>. Acesso em: 21 jul. 2021.
- KHAN, S.; YAOGUO, W.; XIAOYAN, Z.; YOUNING, X.; JIANGHUA, Z.; SIHAI, H. Estimativa da concentração de matéria orgânica dissolvida do sedimento usando espectrofotômetro UV-visível. **International Journal of Environmental Pollution and Remediation**, v. 2(1), p. 24-29, 2014. Disponível em: <https://ijep.avestia.com/2014/004.html>. Acesso em: 25 jul. 2021.
- KLANČIČ, V.; GOBEC, M.; JAKOPIN, Z. Ingredientes halogenados de produtos domésticos e de cuidados pessoais como desreguladores endócrinos emergentes. **Chemosphere**, pág. 134824, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134824>. Acesso em: 20 set. 2022.

KIM, J. Y. U. **Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada com ozonização**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara - SP, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/153461>. Acesso em: 22 jul. 2021.

KOERICH, P. **Contaminantes emergentes no Rio Lontra (Salto do Lontra-PR)**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, Realeza – PR, 2015. Disponível em: <https://rd.uffs.edu.br/handle/prefix/233>. Acesso em: 25 jul. 2021.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Sao Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/WZkZzZmz4JLhpmyxBq5GfPqB/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 22 jul. 2021.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G. V. Efeitos do tratamento Fenton nas propriedades da matéria orgânica efluente e suas relações com a degradação de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. **Water Research**, v. 46, n. 2, pág. 403-412, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135411006749>. Acesso em: 02 nov. 2022.

LIMA, J. A. V.; STACHIW, R.; MILITÃO, J. S. L. The environmental problem of emerging pollutants: possible impacts by sex hormones. **Nature and Conservation**, v. 12, n. 1, p. 66-74, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2019.001.0007>. Acesso em: 20 ago. 2022.

LONGHIN, S. R. **Estudo da degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade dos seus produtos**. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Doutorado em Química, do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2008. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/5154>. Acesso em: 15 out. 2022.

LÓPEZ, A. M. R. **Estudo do potencial efeito tóxico de dos filtros solares químicos Octocrileno e Benzofenona-3 sobre a microalga marinha *Tetraselmis suecica***. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Curso de Biologia, Universidade da Corunha, Corunha – Espanha, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2183/16027>. Acesso em: 21 jul. 2021.

LUCIANO, A. M.; FRANCIOSI, F.; MODINA, S. C.; LODDE, V. As comunicações mediadas pela junção gap regulam a remodelação da cromatina durante o crescimento e diferenciação de oócitos bovinos por meio de mecanismo (s) dependente (s) de cAMP. **Biologia da reprodução**, v. 85, n. 6, pág. 1252-1259, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1095/biolreprod.111.092858>. Acesso em: 22 jul. 2021.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. Uma revisão sobre a ocorrência de micropoluentes no ambiente

aquático e seu destino e remoção durante o tratamento de águas residuais. **Science of the Total Environment**, v.473- 474, p.619-641, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>. Acesso em: 22 jul. 2021.

MACHADO, F. **Potencialidades da aplicação do processo Fenton e foto-Fenton homogêneo no tratamento de águas residuárias em diferentes escalas operacionais: Uma revisão bibliográfica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020. Disponível: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13618>. Acesso em: 01 out. 2022.

MANASFI, T.; STORCK, V.; RAVIER, S.; DEMELAS, C.; COULOMB, B.; BOUDENNE, J-L. Produtos de degradação de benzofenona-3 em piscinas de água do mar clorada. **Water Research**, v. 46, p.3167–3176, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.5b00841>. Acesso em: 22 jul. 2021.

MANFREDINI, F. N.; FRACÁCIO, R.; GUANDIQUE, M. E. G.; MORAIS, L. C. Legislação aplicável aos interferentes endócrinos em relação à proteção dos ecossistemas aquáticos. **Revista de Direito Ambiental**, v. 76, p. 265 – 284, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Fabio-Manfredini/publication/317800079_Legislacao_aplicavel_aos_interferentes_endocri nos_em_relacao_a_protecao_dos_ecossistemas_aquaticos/links/5de15a6b299bf10bc3313c54/Legislacao-aplicavel-aos-interferentes-endocri nos-em-relacao-a-protecao-dos-ecossistemas-aquaticos.pdf. Acesso em: 22 jul. 2021.

MARTINS, L. M.; SILVA, C.E.D.; MOITA NETO, J.M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R.D. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 261-270, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/ZQfk9sG77Ss3qV67DKsY7qK/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 01 out. 2022.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v. 32, p. 188-197, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/jPZmdHmdYL9jcxfpZMq6Hcv/?lang=pt>. Acesso em: 01 out. 2022.

MELO, E. D.; MOUNTEER. A. H. Panorama da indústria de cosméticos e efluentes líquidos gerados. **Sustentare**, vol. 1, n. 1, p.131-151, 2017. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/230557128.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2021.

MENDONÇA, C. D. **Determinação eletroanalítica e cromatográfica de Metilparabeno. Uma comparação estatística**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-07102015-105005/en.php>. Acesso em: 22 jul. 2021.

MEZZELANI, M., GORBI, S., REGOLI, F. Produtos farmacêuticos em ambientes aquáticos: evidências de ameaças emergentes e desafios futuros para os organismos marinhos. **Pesquisa ambiental marinha**, v. 140, p. 41-60, 2018.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001>. Acesso em: 22 jul. 2021.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment international**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008002225>. Acesso em: 20 ago. 2022.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, pp. 1094-1110. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>. Acesso em: 21 jul. 2021.

MORATO, C. S. R.; ARRUDA JÚNIOR, P. J. F. Poluentes de interesse emergente (cafeína) no Rio Barigui. **Revista Processando o Saber**, v. 13, p. 01-16, 9 jun. 2021. Disponível em: <https://fatecpg.edu.br/revista/index.php/ps/article/view/136>. Acesso em: 26 jul. 2021.

NAPOLEÃO, C. D.; Z Aidan, C. M. E. L.; SALGADO, J. B. A.; SALES, L. V. R.; SILVA, L. V. Degradação do Contaminante Emergente Paracetamol Empregando Processos Oxidativos Avançados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 725-734, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/18577/pdf>. Acesso em: 20 jul. 2021.

NASCIMENTO, L.; SANTOS, E; AGUIAR, A. Fotoprotetores Orgânicos: Pesquisa, Inovação e a Importância da Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 190-223, 2014. Disponível em: <http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/352>. Acesso em: 22 jul. 2021.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Avanços recentes baseados no efeito sinérgico de adsorção para remoção de corantes de águas residuais usando processo fotocatalítico. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201-222, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074216313183>. Acesso em: 24 jul. 2021.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>. Acesso em: 22 jul. 2021.

OLIVEIRA, V. B. R. Poluição hídrica a ameaça dos desreguladores endócrinos à saúde ambiental. **Revista de Direitos Difusos**, v. 67, n. 1, p. 36-68, 2017. Disponível em: <http://ibap.emnuvens.com.br/rdd/article/view/191/101>. Acesso em: 12 jul. 2021.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **Relatório de Desenvolvimento Mundial da Água das Nações Unidas - Águas residuais - O recurso inexplorado**. p 12, 2020. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153_eng. Acesso em: 22 jul. 2021.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, INTERNACIONAL DE SEGURANÇA QUÍMICA, ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO TRABALHO. Programa internacional de segurança química. **Avaliação global sobre o estado da ciência dos desreguladores endócrinos**. Edited by Terri Damstra, Sue Barlow, Aake Bergman, Robert Kavlock, Glen Van Kraak, EHO/PCS/EDC/02.2. Geneva, Switzerland, 2002. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/67357>. Acesso em: 22 jul. 2021.

PEDROUZO, M.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M.; POCURULL, E.; J. Cromatografia líquida de ultra-alto desempenho - espectrometria de massa em tandem para determinar a presença de onze produtos de higiene pessoal em águas superficiais e residuais. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 42, pág. 6994-7000, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.039>. Acesso em: 22 jul. 2021.

PENHA, L. C. C. **Toxicidade e efeitos dos contaminantes emergentes diclofenaco e metilparabeno para o zebrafish Danio rerio: estudos em larvas e adultos**. Dissertação (Mestrado em Biologia de Ambientes Aquáticos Continentais) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2020. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/9252>. Acesso em: 22 jul. 2021.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Cromatografia líquida-espectrometria de massa na análise de contaminantes ambientais emergentes. **Anal Bioanal Chem**, v.385, p.422, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0450-1>. Acesso em: 12 jul. 2021.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Processos de oxidação avançados para destruição de contaminantes orgânicos com base na reação de Fenton e na química relacionada. **Revisões críticas em ciência e tecnologia ambiental**, v. 36, p. 1-84, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>. Acesso em: 22 jul. 2021.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Análise ambientalmente correta de contaminantes emergentes por extração com água quente pressurizada - extração sorptiva com barra de agitação - derivatização e cromatografia gasosa - espectrometria de massa. **Anal Bioanal Chem**. 405, 401–11, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-012-6453-1>. Acesso em: 21 jul. 2021.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Análise de produtos farmacêuticos em águas residuais e remoção usando um biorreator de membrana. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 387, p. 1365-1377, Barcelona, Espanha, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0883-6>. Acesso em: 25 jul. 2021.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2007. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249625>. Acesso em: 20 jul. 2021.

- REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R. ; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007. Disponível em: [https://ecotoxbrasil.org.br/upload/6a047732d936ee408a72cccaf550367e-revista%20completa%20jbsev2n31007\(final\).pdf#page=87](https://ecotoxbrasil.org.br/upload/6a047732d936ee408a72cccaf550367e-revista%20completa%20jbsev2n31007(final).pdf#page=87). Acesso em: 21 jul. 2021.
- RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Uma visão geral dos processos de oxidação avançada aplicados ao tratamento de poluentes da água definidos na Diretiva 2013/39 / UE recentemente lançada. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003213>. Acesso em: 25 jul. 2021.
- ROCHA, K. R.; SILVA, E. D.; PEREIRA, J. P. Q.; TORRES, L. K. N.; CARVALHO, F. A. Degradação de hidroxibenzeno em água usando o processo fenton e foto-fenton em reator agitado com/sem luz uv. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693**, v. 10, p. 69, 2018. Disponível em: <https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/revistapct/article/view/957>. Acesso em: 25 jul. 2021.
- RUIVO, P. C. P. F. G. C. **Toxicidade Reprodutiva em Compostos Cosméticos Potencial toxicidade do Octocrileno segundo o teste de Maturação In Vitro de Oócitos de Bovino**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biomédicas) – Universidade da Beira Interior, Covilhã - Portugal, 2014. Disponível em: <https://ubibliorum.ubi.pt/handle/10400.6/5566>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- SABINO, L. R. D. B. **Remoção de poluentes emergentes (Rifampicina e Azul Brillhante FCF) do meio aquoso usando tecnologias eletroquímicas: estudo dos efeitos dos principais parâmetros na descontaminação de efluentes**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/28505>. Acesso em: 22 jul. 2021.
- SANCHES, J. R. **Análise de toxicidade do metilparabeno no crescimento do Ricciocarpus natans sob diferentes concentrações e temperaturas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Gestão e Análise Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/15760/Monografia_Julia_Sanche_s.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 12 out. 2022.
- SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável, Porto Alegre**, v. 2, n. 3, p. 18-29, 2001. Disponível em: <https://acpo.org.br/arquivos/pagina-biblioteca/agenda-marrom/interferentes-hormonais/6-santamarta-interferentes-hormonais.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2022.
- SANTO, D. E. **Toxicidade em nível celular e fitotoxicidade do octocrileno em Allium cepa L**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2022. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/29378>. Acesso em: 20 set. 2022.

SANTOS, A. **Remediação de solos por processos Fenton: investigação da formação de radicais, de subprodutos formados e dos impactos causados.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/66321>. Acesso em: 05 nov. 2022.

SANTOS, V. M. **Preparação de Filtros Solares em Nanosistema Visando à Maior Ação Protetora.** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2007. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/59/teses/683057.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2021.

SILVA, M. G. N.; SANTOS, D. M.; BARBOSA, A. A.; AQUINO, R. V. S.; CARVALHO, R. F.; NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; SANTANA, I. L. S.; BENACHOUR, M.; ROCHA, O. R. S. Avaliação da toxicidade na degradação de corante alimentício por sistema fotocatalítico. *In*: 59º Congresso Brasileiro de Química. **Anais...** João Pessoa, Pernambuco, 2019. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/5/1304-27992.html>. Acesso em: 20 jul. 2021.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, pp. 665-676, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>. Acesso em: 20 jul. 2021.

SILVA, L.; AGUIAR, E.; LIMA, J.; ARAÚJO, R. Estudo da degradação do metilparabeno na solução aquosa por ozonização alcalina. **Jornada de Educação, Ciência e Tecnologia**, 2019. Disponível em: http://prpi.ifce.edu.br/nl/_lib/file/doc5681-Trabalho/Lucas_Modelo_SEPE_Metil.pdf. Acesso em: 25 jul. 2021.

SILVEIRA, R. M. **Bioensaios de toxicidade e organismos bioindicadores como instrumento para a caracterização ambiental do Rio Itajaí-Mirim, SC.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental. Ecossistemas Aquáticos) - Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2007. Disponível em: <https://siaiap39.univali.br/repositorio/handle/repositorio/1901>. Acesso em: 12 out.

SOARES, A. C. **Estudo da degradação do fármaco norfloxacino pela reação de foto-fenton.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, Areia – PB, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/14777>. Acesso em: 25 jul. 2021.

SOARES, J. K. N. C. **Identificação e efeitos toxicológicos dos subprodutos gerados na degradação de microcistina-LR por processos oxidativos avançados.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2021. Disponível em: <http://tede.bc.uepb.edu.br/jspui/handle/tede/3909>. Acesso em: 05 nov. 2022.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D. Contaminação dos mananciais por micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização. **De Jure | Ministério Público do Estado**

de Minas Gerais, [S. l.], v. 14, n. 24, p. 36-85, jan.-jun. 2015. Disponível em: <https://dejure.mpmg.mp.br/dejure/article/view/70>. Acesso em: 15 ago. 2022.

SOARES, A. F. S.; SOUZA, L. P. S. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista de Direito Sanitário**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 100-133, 2020. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rdisan/article/view/169658>. Acesso em: 15 jul. 2021.

SOUSA, L. N. **Degradação de glifosato por reação de fenton e foto-fenton usando como fonte de ferro solo do cerrado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2019. Disponível em: <https://bdm.unb.br/handle/10483/22458>. Acesso em: 01 out. 2022.

SOUZA, M. C. S. A.; SOUZA, G. K. A. Poluentes Emergentes: Um Perigo Silencioso Para O Meio Ambiente E Um Desafio Para As Novas Tecnologias De Informação E Comunicação. **Direito Público**, [S.l.], v. 13, n. 72, ago. 2017. ISSN 2236-1766. Disponível em: <https://portal.idp.emnuvens.com.br/direitopublico/article/view/2629>. Acesso em: 26 jul. 2021.

STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V; MOTHEO, A. J. Rota de oxidação eletroquímica de metil parabeno em um ânodo de diamante dopado com boro. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127–133, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.118>. Acesso em: 22 jul. 2021.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Revisão do risco de potenciais contaminantes emergentes nas águas subterrâneas do Reino Unido. **Sci. Total Environ**, v. 416, p.1-21, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969711013908>. Acesso em: 21 jul. 2021.

TERASAKI, M.; TAKEMURA, Y.; MAKINO, M.. Derivados clorados parabenos em águas fluviais. **Cartas de química ambiental** , v. 10, n. 4, pág. 401-406, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-012-0367-1>. Acesso em: 20 set. 2022.

TERASAKI, M.; YASUDA, M.; MAKINO, M.; SHIMOI, K. Potência do receptor de hidrocarboneto arílico de parabenos clorados no ambiente aquático. **Ciência Ambiental: Pesquisa e Tecnologia da Água** , v. 1, n. 3, pág. 375-382, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ew/c5ew00047e>. Acesso em: 20 set. 2022.

TIJANI, J.O., FATOBA, O.O., BABAJIDE, O.O.; PETRIK, L. F. Produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, produtos de higiene pessoal, nanomateriais e poluentes perfluorados: uma revisão. **Environmental Chemistry Lett**, v. 12, p. 27-49, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>. Acesso em: 21 jul. 2021.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; CANONICA, S.; MULLER, S. R. Fototransformação do triclosan em águas superficiais: um processo de eliminação relevante para estudos laboratoriais, medições de campo e modelagem deste biocida amplamente utilizado. **Environmental Science & technology**, v. 36, n. 16, p. 3482-3489, 2002.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es025647t>. Acesso em: 22 jul. 2021.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Visão geral do potencial de degradação de PCDD Fs e risco de formação na aplicação de processos de oxidação avançados (POAs) para tratamento de águas residuais. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.chemosphere.2014.05.077>. Acesso em: 22 jul. 2021.

VELLA, P. A.; MUNDER, J. A. Destruição de poluentes tóxicos: Comparação dos oxidantes permanganato de potássio, reagente de Fenton e dióxido de cloro na toxicidade de fenóis substituídos. 1993. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1993-0518.ch005>. Acesso em: 22 jul. 2021.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, B. A.; IBANEZ, J. G. Caracterização e desintoxicação de um chorume de aterro maduro usando um tratamento combinado de coagulação-floculação/foto Fenton. **Jornal de materiais perigosos**, v. 205, p. 208-215, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389411015652>. Acesso em: 12 out. 2021.

YAN, S.; LIANG, M.; CHEN, R.; HONG, X.; ZHA, J. Toxicidade reprodutiva e atividade estrogênica em medaka japonês (*Oryzias latipes*) exposto a concentrações ambientalmente relevantes de octocrileno. **Environmental Pollution**, v. 261, p.114104, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114104>. Acesso em: 22 jul. 2021.