

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**MARÍLIA DESTEFANI**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE BENZOFENONA-3 POR  
PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2019**

**MARÍLIA DESTEFANI**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE BENZOFENONA-3 POR  
PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – como requisito parcial para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Regina Rocha Martins

CURITIBA  
2019

**MARÍLIA DESTEFANI**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE BENZOFENONA-3 POR  
PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Adriane Martins de Freitas  
UTFPR-CT

---

Suelen Angeli  
UTFPR-CT

---

Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz (orientador)  
UTFPR-CT

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucia Regina Rocha Martins (coorientadora)  
UTFPR-CT

---

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria  
(coordenador de curso)

Curitiba, 12 de Julho de 2019.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo ensino público de qualidade, além da oportunidade de utilizar suas dependências e recursos, e agradeço à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro ao projeto, possibilitando a concretização deste trabalho.

Agradeço imensamente ao professor Marcus Liz por ter aceitado me orientar, por toda a experiência e aprendizado repassado e, principalmente, pela paciência durante esse tempo. Agradeço também a professora Lucia Regina Rocha Martins pela coorientação e contribuições feitas no decorrer da pesquisa.

Aos laboratórios multiusuários LAMEAA e LAMAQ, pela infraestrutura que possibilitaram a realização de análises instrumentais apresentadas nesse trabalho.

À Suelen Angeli e a professora Adriane Martins de Freitas, por aceitarem participar da banca de avaliação, contribuindo, assim, com meu trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, que custearam meu sonho, sempre me apoiando e incentivando, e por compreenderem minha ausência em comemorações especiais.

À Rafaela Imoski, por ter me aguentado todos esses anos, por me ajudar mesmo que não precisasse, por sempre me esperar pra ir embora ou almoçar, por ter paciência com minha falta de pontualidade e pelas inúmeras conversas, conselhos e risadas que trocamos enquanto fazíamos nossos experimentos.

Aos meus colegas de laboratório, Fernando Rodrigues, Suelen Angeli, Luana Moreira e Beatriz Bonk, que muito me ensinaram e auxiliaram durante as análises. Obrigada pelas dicas, correções e conselhos essenciais para a conclusão do meu projeto.

Aos amigos da Atlético e Bateria Maléficoz por me proporcionarem momentos de distração e alívio toda semana. Aos meus queridos amigos, Amanda Silvestre, Laiza Marinho, Luciano Artigas e Bruno Galvão pela companhia nos momentos de angústia. Ao Alex Cordeiro pelo carinho, parceria e conforto durante essa fase. E ao Anderson Carvalho, que mesmo com todas as adversidades da vida, sempre me apoiou e incentivou a realizar esse sonho.

Muito obrigada a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte dessa jornada e puderam contribuir à sua maneira para que eu chegasse ao fim desse processo.



(Alexandre Beck)



(Alexandre Beck)

## RESUMO

DESTEFANI, Marília. **Avaliação da degradação de benzofenona-3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 62f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Os fotoprotetores químicos são um grupo de compostos que atuam absorvendo os raios UV e, por isso, são amplamente empregados em formulações de cosméticos e produtos de higiene pessoal. Estudos recentes classificam esses compostos como poluentes emergentes devido ao seu potencial como desreguladores endócrinos, sua persistência no ambiente e bioacumulação em organismos aquáticos. Sistemas convencionais de tratamento de efluentes não têm se mostrado efetivos na remoção desses compostos e, por isso, torna-se necessário a aplicação de tecnologias alternativas. Este projeto teve como objetivo avaliar a eficiência do Processo Avançado de Oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de um composto modelo de fotoprotetor químico, a benzofenona-3 (BP3). A solução de BP3 1 mg L<sup>-1</sup> foi preparada com 0,2% (v/v) de etanol devido à baixa solubilidade do composto em água. Sua concentração foi monitorada por HPLC-DAD e parâmetros de mérito do método foram avaliados. Ensaios de estabilidade foram preparados e avaliados nos dias 01, 03, 06, 07, 14, 21 e 28. Os experimentos de tratamento foram administrados em reatores de bancada, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo, por um período de 5 minutos. As quantidades iniciais e finais do peróxido de hidrogênio foram determinadas por metodologias espectrofotométricas (UV-Vis). O método cromatográfico se apresentou seletivo, linear e com limite de detecção e quantificação de 0,014 mg L<sup>-1</sup> e 0,050 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A solução de estudo apresentou uma redução de 10% na concentração de BP3 nos primeiros 7 dias, mantendo-se estável nas semanas seguintes. O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou-se eficiente na degradação do padrão de BP3, com remoção maior que 90%. Para concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 75 mg L<sup>-1</sup>, o processo apresentou uma degradação máxima na ordem de 95%. Duas metodologias de extração em fase sólida (SPE) foram testadas para diferentes cartuchos não obtendo resultados satisfatórios, impossibilitando a quantificação das amostras.

**Palavras-chave:** Processo avançado de oxidação. Fotoprotetores. Filtro solar. Cromatografia. SPE.

## ABSTRACT

DESTEFANI, Marília. **Evaluation of benzophenone-3 degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.** 62f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Chemical photoprotectors are a group of compounds that act in the absorption of UV-rays, and therefore are widely used in cosmetic formulations and personal care products. Recent studies classify these compounds as emergent pollutants due to their potential as endocrine disruptors, their persistence in the environment and bioaccumulation in aquatic organisms. The conventional effluent treatment systems do not have shown effectiveness in the removal of these compounds and, therefore, it's necessary the use of alternative technologies. This project had as objective to evaluate the Advanced Oxidation Process UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiency in the degradation of a model compound of a chemical photoprotector, the benzophenone-3 (BP3). The BP3 solution 1 mg L<sup>-1</sup> was prepared with 0.2% (v/v) of ethanol due to the low solubility of the compound in water. Its concentration was monitored by HPLC-DAD and the merit parameters of the method were evaluated. Stability tests were elaborated and evaluated on days 01, 03, 06, 07, 14, 21 and 28. Treatment trials were administered in bench reactors, using as a radiation source a high pressure 125 W mercury vapor lamp inserted into the solution by a quartz bulb, during a 5 minutes period. The initial and final amounts of the hydrogen peroxide were determined by spectrophotometric (UV-Vis) methodologies. The chromatographic method was selective, linear and with limits of detection and quantification of 0.014 mg L<sup>-1</sup> and 0.050 mg L<sup>-1</sup>, respectively. The study solution showed a 10% reduction in BP3 concentration in the first 7 days, remaining stable in the following weeks. The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process proved to be efficient in degradation of the BP3 sample, with a removal greater than 90%. For H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations of 75 mg L<sup>-1</sup>, the process presented a maximum degradation in the order of 95%. Two solid phase extraction methodologies (SPE) were tested for different cartridges and did not obtain satisfactory results, making it impossible to quantify the samples.

**Keywords:** Advanced oxidation process. Photoprotectors. Sunblock. Chromatography. SPE.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de radiação solar.....	17
Figura 2. Fórmula estrutural da benzofenona.....	20
Figura 3. Fórmula estrutural dos derivados de benzofenona. A) BP1. B) BP2. C) BP3. D) BP4. E) BP6. F) BP9.....	20
Figura 4. Representação esquemática da estratégia de trabalho adotada. ....	35
Figura 5. Representação do reator fotoquímico de bancada.....	39
Figura 6. Cromatograma (A), Espectro de absorbância (B) e Curva de Pureza (C) para uma amostra de BP3 1 mg L <sup>-1</sup> .....	43
Figura 7. Curvas de calibração para BP3 de 0,05 à 0,50 mg L <sup>-1</sup> (A) e 0,35 à 1,25 mg L <sup>-1</sup> (B).....	44
Figura 8. Cromatogramas do teste de estabilidade de amostras de benzofenona-3 de concentração nominal de 1 mg L <sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) etanol, dos dias 1, 3 e 6. ....	47
Figura 9. Cromatogramas do teste de estabilidade de amostras de benzofenona-3 de concentração nominal de 1 mg L <sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) etanol, dos dias 1, 7, 14, 21 e 28.....	48
Figura 10. Cromatogramas para amostras de BP3 extraídas em cartuchos de SPE Oasis® HLB 500 mg (A) e Chromabond® C18 500 mg (B). (C <sub>i</sub> = 100 ng L <sup>-1</sup> ; FC = 1000x).....	51
Figura 11. Cromatogramas para amostras de BP3 extraídas em cartuchos de SPE Oasis® HLB 500 mg (A) e Chromabond® C18 500 mg (B). (C <sub>i</sub> = 200 ng L <sup>-1</sup> ; FC = 250x).....	52



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas de Processos Avançados de Oxidação. ....	25
Tabela 2. Variáveis do tratamento por processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	39
Tabela 3. Valores de precisão (CV) para as amostras de controle de qualidade do método. ....	45
Tabela 4. Valores de exatidão para as amostras de controle de qualidade do método. ....	46
Tabela 5. Concentrações das amostras de benzofenona-3 antes e após filtração com membrana de fibra de vidro. ....	47
Tabela 6. Variáveis do tratamento por processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e suas degradações. ....	49

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOP	Processos Avançados de Oxidação (do inglês <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
BP3	Benzofenona-3
CV	Coeficiente de variação
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DP	Desvio Padrão
FC	Fator de concentração
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SPE	Extração em fase sólida (do inglês <i>Solid Phase Extraction</i> )
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
UV-Vis	Ultravioleta visível

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro III
g	grama
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
kg	quilograma
L	litro
m <sup>3</sup>	metro cúbico
mAU	mili unidades de absorvância
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
m/m	massa por massa
m/v	massa por volume
ng	nanograma
nm	nanometros
pH	potencial hidrogeniônico
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlação
s	segundo
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
W	watts
µg	micrograma
µL	microlitro
λ	comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Radiações Solares</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2 Compostos fotoprotetores</b> .....	<b>18</b>
3.1.1 Benzofenona .....	19
<b>3.2 Impacto dos fotoprotetores orgânicos à saúde e ambiente</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3 Processos Avançados de Oxidação</b> .....	<b>24</b>
3.3.1 Processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	25
3.3.2 Degradação de fotoprotetores orgânicos por Processos Avançados de Oxidação .....	26
<b>3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência para análise de fotoprotetores químicos</b> .....	<b>28</b>
3.4.1 Avaliação de parâmetros de mérito .....	29
<b>3.5 Técnicas de pré-concentração de amostras</b> .....	<b>31</b>
3.5.1 Extração em fase sólida para determinação de fotoprotetores químicos .....	32
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1 Estratégia de trabalho</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2 Reagentes, materiais e equipamentos</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3 Testes de solubilidade</b> .....	<b>36</b>
<b>4.4 Curva de calibração e controle de qualidade</b> .....	<b>37</b>
<b>4.5 Teste de estabilidade e avaliação do efeito da filtração</b> .....	<b>38</b>
<b>4.6 Degradação por processo avançado de oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	<b>38</b>
4.6.1 Determinação de peróxido de hidrogênio residual .....	40
<b>4.7 Extração em fase sólida</b> .....	<b>40</b>

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Teste de solubilidade .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Curva de calibração e controle de qualidade .....</b>	<b>43</b>
<b>5.3 Teste de estabilidade e avaliação do efeito da filtração .....</b>	<b>46</b>
<b>5.4 Degradação da benzofenona-3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>	<b>49</b>
<b>5.5 Extração em fase sólida (SPE) .....</b>	<b>50</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>61</b>
<b>Apêndice B .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o cuidado com a pele deixou de ser uma questão apenas estética e dermatológica, e passou a ser considerado um fator de saúde e bem-estar, influenciando diretamente nas relações pessoais e profissionais dos indivíduos. Isso tem intensificado a produção e procura por produtos que buscam minimizar os efeitos danosos causados à pele pela exposição as radiações solares (DUTRA, 2000).

Os fotoprotetores, substâncias que absorvem ou refletem a radiação UV, são adicionados em formulações de cremes, loções, sprays de cabelo, xampus, fragrâncias e maquiagens com o intuito de proteger contra essas radiações, prevenindo o fotoenvelhecimento e câncer de pele (HOPKINGS; BLANEY, 2016; NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2013; RAMOS; HOMEM; ARMINDA ALVES, 2015).

Em contra partida, os fotoprotetores não são removidos ou eliminados nos processos convencionais de tratamento de água e esgoto, uma vez que estudos constataram a presença em concentrações baixas no meio aquático ( $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (BALMER et al., 2005; GAGO-FERRERO et al., 2013; POIGER et al., 2004). Tendo em vista sua capacidade de persistência, bioacumulação e potencial como desregulador endócrino, essas substâncias são classificadas como poluentes emergentes (GAGO-FERREIRO et al, 2015; GHAZIPURA et al, 2017; SÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015; SUSUKI et al, 2005).

Os Processos Avançados de Oxidação (AOPs, do inglês Advanced Oxidation Processes), tecnologia alternativa de tratamento, têm se destacado na remoção de micropoluentes persistentes. Esses processos são caracterizados pela capacidade de degradar diversos compostos orgânicos e inorgânicos através da reação com o radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) – espécie altamente reativa e pouco seletiva – que são formados a partir de oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e ozônio, compostos semicondutores (dióxido de titânio ou óxido de zinco) e por irradiação ultravioleta (ABDELRAHEEM et al, 2016; IKEHATA; EL-DIN, 2006; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Considerando a ineficácia dos processos convencionais de tratamento para a remoção desses resíduos (BALMER et al., 2005), faz-se necessário o estudo da

aplicação de novas tecnologias que busquem degradar esses filtros. Porém, o estudo da aplicação do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação dessas substâncias, em especial a benzofenona-3, têm sido pouco relatado na literatura.

Desta forma, o presente trabalho buscou avaliar o potencial do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento do fotoprotetor químico benzofenona-3.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de soluções aquosas contendo o padrão do fotoprotetor químico benzofenona-3.

### 2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver curva analítica e avaliar parâmetros de mérito do método cromatográfico estabelecido para determinação da benzofenona-3;
- Determinar a concentração da benzofenona-3 antes e após o tratamento por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Avaliar processo de pré-concentração em diferentes tipos de cartuchos de extração em fase sólida.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Radiações Solares

A emissão solar é uma mistura de radiações eletromagnéticas não ionizantes com diferentes comprimentos de onda, composta de radiação ultravioleta (200-400 nm), luz visível (400-780 nm) e infravermelho (780-5000 nm). A radiação ultravioleta (UV) é a mais preocupante com relação a saúde da pele e classifica-se em três zonas fundamentais: UVC (200-290 nm), UVB (290-320 nm) e UVA (320-400 nm) (RODRÍGUEZ GÓMEZ et al, 2018). A Figura 1 representa o espectro de radiação solar e suas divisões.

Figura 1. Espectro de radiação solar.



Fonte: ISIC<sup>1</sup>.

A penetração da radiação no tecido humano não é regular e depende de fatores como raça, genética e distância do sol à Terra. Além da ação direta, a pele pode entrar em contato com os raios ultravioleta (UV) através da difusão e reflexão proporcionada por materiais, como vidros e areia (CABRAL; PEREIRA; PARTATA, 2011).

Essas radiações podem ser benéficas ou maléficas para o ser humano, uma vez que a exposição moderada proporciona o aumento da produção de vitamina D no organismo, favorecendo a absorção de cálcio e fósforo, e também diminuindo o risco de depressão e desenvolvimento de doenças autoimunes. Entretanto, uma

<sup>1</sup>Disponível em: <<http://isic.net.br/artigo-32>>. Acesso em jun. 2019.

exposição em excesso pode ser extremamente prejudicial de maneira crônica e aguda (DUTRA, 2000).

A radiação UVA é mais penetrante e, portanto, atinge camadas mais profundas da derme, sendo responsável pelo fotoenvelhecimento, formação de rugas e flacidez. Os raios UVB provocam vermelhidão, queimaduras e a longo prazo, o câncer de pele. E o raios UVC, apesar de serem majoritariamente absorvidos pela camada de ozônio, acarretam em danos ao DNA (CABRAL; PEREIRA; PARTATA, 2011; NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2013).

Os efeitos nocivos relacionados a exposição à radiação solar vêm gerando um crescimento da preocupação na população e com isso, têm aumentado a produção e consumo de produtos com proteção solar (HOPKINS; BLANEY, 2016; NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2013; RAMOS, HOMEM; ARMINDA ALVES, 2015).

### **3.2 Compostos fotoprotetores**

Os fotoprotetores são substâncias químicas de uso tópico que possuem a capacidade de refletir ou absorver as radiações ultravioleta, minimizando seus efeitos nocivos à saúde humana (SÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os protetores solares são classificados como “qualquer preparação cosmética destinada a entrar em contato com a pele e lábios, com a finalidade exclusiva ou principal de protegê-la contra a radiação UVB e UVA, absorvendo, dispersando ou refletindo a radiação”. (ANVISA, 2012).

O primeiro relato de pesquisa científica sobre proteção solar ocorreu no final do século XIX. No período de 1887 a 1934, diversos compostos com propriedades fotoprotetoras foram descobertos, mas somente em 1944 que o americano Benjamin Greene conseguiu produzir o primeiro filtro solar eficiente (SÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015). Desde então, com o aumento da preocupação e a conscientização da população em relação a exposição excessiva à radiação ultravioleta e seus efeitos, como câncer de pele e fotoenvelhecimento, vários

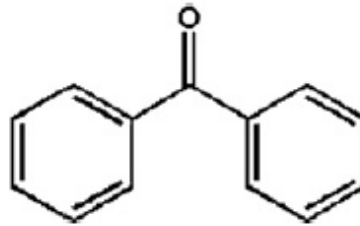
produtos com proteção solar foram inseridos no mercado (RAMOS; HOMEM; ARMINDA ALVES, 2015).

Os fotoprotetores podem ser divididos em dois grupos: filtros físicos e filtros químicos. O primeiro é composto por substâncias inorgânicas que espalham e refletem a radiação funcionando como barreira, possuem baixo potencial alergênico e normalmente são incorporados às formulações em pequenas partículas para se evitar que a pele fique esbranquiçada. Os filtros físicos mais utilizados são o óxido de zinco e o dióxido de titânio. O segundo grupo compreende as moléculas orgânicas compostas por anéis aromáticos contendo dois grupos substituintes na posição orto ou para, sendo um doador de elétrons, como aminas e metoxilas, e outro receptor. Essas substâncias funcionam como absorvedores de radiação ultravioleta. Os filtros químicos comumente usados são os ácidos para-aminobenzóicos (PABA), cinamatos, salicilatos e as benzofenonas (CABRAL; PEREIRA; PARTATA, 2011). A combinação desses filtros proporciona uma proteção de amplo espectro (SÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015).

### 3.1.1 Benzofenona

A benzofenona (BP) é um dos fotoprotetores químicos mais usados em formulações de produtos para cuidados pessoais por oferecer boa proteção contra os raios UVA e UVB e boa estabilidade química. É um composto lipossolúvel e sua estrutura é formada por uma cetona aromática (Figura 2) que pode ser sintetizada através de reações de alquilação de Friedel-Crafts entre benzeno e cloreto de benzoíla, na presença de  $AlCl_3$  como catalisador, com posterior hidratação (NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2013).

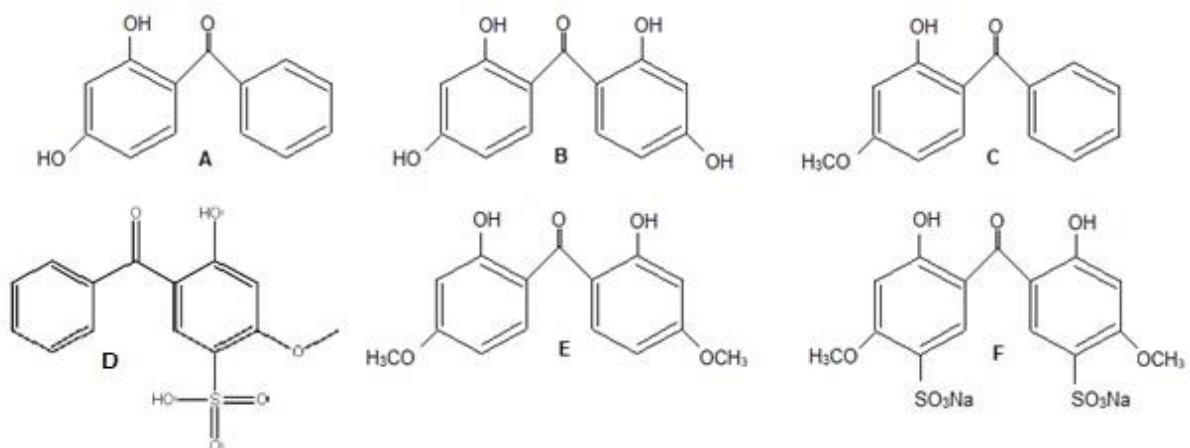
Figura 2. Fórmula estrutural da benzofenona.



Fonte: ZHANG; LEE, 2013.

Seu uso foi proibido devido à alta capacidade de irritação dos olhos e da pele, fazendo com que uma variedade de derivados fossem criados. Grupos cromóforos, isto é, grupos com elétrons capazes de absorver energia ou luz visível, foram inseridos formando novas moléculas com características melhores a inicial, como perda do poder irritante, não mutagenicidade e aumento do peso molecular. São exemplos de derivados da benzofenona: BP1 (2,4-dihidróxibenzofenona), BP2 (2,2,4,4-tetrahidróxibenzofenona), BP3 (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona), BP4 (5-benzoil-4-hidróxi-2-metóxi-benzenossulfenona), BP6 (2,2-dihidróxi-4,4-dimetóxi-benzofenona) e BP9 (3,3-carbonil-bis[4-hidróxi-6-metóxi-benzenossulfonato] de sódio) (NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2013). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular desses compostos.

Figura 3. Fórmula estrutural dos derivados de benzofenona. A) BP1. B) BP2. C) BP3. D) BP4. E) BP6. F) BP9.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR (2013).

A benzofenona-3 (BP3) é o derivado mais utilizado por possuir a melhor estabilidade fotoquímica. Possui massa molar de  $228,2 \text{ g mol}^{-1}$ , ponto de fusão entre  $62$  e  $64 \text{ }^\circ\text{C}$  e absorção em comprimento de onda de  $240$  a  $360 \text{ nm}$ . Também é conhecida por oxibenzona, Eusolex® 4360 e difenilcetona (ROGGIA et al., 2014).

A BP3 é uma substância encontrada naturalmente em flores e, além do uso como filtro solar em cosméticos, também pode ser usada como fotoiniciador em reações poliméricas, aditivo alimentar e como fixador de perfumes (KIM, 2018).

No Brasil, a legislação regulamentada pelo Ministério da Saúde conforme RDC N° 69/2016, permite a concentração máxima de 10% de BP3 na formulação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (ANVISA, 2016; KIM, 2018).

### **3.2 Impacto dos fotoprotetores orgânicos à saúde e ambiente**

O avanço nas metodologias analíticas de quantificação de compostos em baixos limites de detecção permitiu constatar a presença das substâncias fotoprotetoras no meio ambiente. Os filtros solares têm sido alvo de crescente preocupação ambiental, pois suas propriedades físico-químicas permitem a persistência no ecossistema, trazendo riscos à saúde humana, sendo assim considerados poluentes emergentes (KIM, 2018; RAMOS; HOMEM; ARMINDA ALVES, 2015).

Os fotoprotetores alcançam o ambiente marinho de maneira direta, pelo uso de protetores solares em atividades de recreação, e de maneira indireta através do esgoto doméstico pelas atividades diárias, como lavar às mãos e tomar banho (SHÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015). Estudos demonstraram a presença destes produtos em águas superficiais e acredita-se que cerca de 50% desses compostos são liberados para a água logo após o primeiro mergulho (MANASFI et al, 2015).

A benzofenona-3 possui propriedades físico-químicas que explicam sua ocorrência em vários meios. É fotoquimicamente estável e lipofílica ( $\log KOW = 3,8$ ;  $pK_a = 7,56$ ) e, portanto, possui a capacidade de se acumular em peixes, sedimentos, lodos de esgoto e em solos. Embora seja difícil decompor-se em ambientes naturais, degrada-se com a cloração, levando à formação de subprodutos

que podem ser mais tóxicos do que seus compostos de origem (MANASFI et al, 2015).

Um estudo realizado por Poiger et al. (2004) investigou a presença de 5 fotoprotetores químicos (metoxicinamato de etilhexil, octocrileno, 4-metilbenzilideno cânfora, butil metoxidibenzoilmetano e benzofenona-3) em águas superficiais de dois lagos suíços (Huttnersee e Zúrique), localizados em área urbana e com intensa atividade recreativa, e constatou a ocorrência desses poluentes em concentrações da ordem de  $125 \text{ ng L}^{-1}$ .

Balmer et al. (2005) estudaram o comportamento ambiental e a ocorrência de quatro filtros orgânicos (benzofenona-3, 4-metilbenzilideno cânfora (4MBC), etilhexil metoxicinamato (EHMC) e octocrileno (OC)) em amostras de águas residuais não tratadas e tratadas, em águas superficiais de vários lagos suíços e em peixes de alguns desses lagos. Todos os compostos absorvedores de radiação UV foram observados em todas as matrizes estudadas, comprovando a persistência e propriedades bioacumulativas.

Gago-Ferrero et al. (2013) analisaram a presença de nove compostos fotoprotetores químicos em amostras de águas de rios, subterrâneas, afluentes e efluentes de diferentes regiões da Espanha. Resíduos de benzofenona-1, benzofenona-3, benzofenona-4, 4-metilbenzilideno cânfora (4MBC) e etil-PABA foram detectados em todas as matrizes, sendo as maiores concentrações observadas nas águas residuais e para a benzofenona-4 ( $738\text{-}1548 \text{ ng L}^{-1}$ ). Os resultados demonstraram que o esgoto doméstico é a principal fonte de contaminação do ambiente aquático e que as estações de tratamento de efluentes são ineficientes na remoção desses micropoluentes.

Tsui et al. (2014) relataram a ocorrência de doze filtros UV orgânicos – entre eles a benzofenona-3, benzofenona-4, etilhexil metoxicinamato (EHMC), 4-metilbenzilideno cânfora (4MBC) e octocrileno (OC) – em águas superficiais coletadas em oito cidades de quatro países (China, Estados Unidos, Japão e Tailândia) e no norte-americano do Ártico. O número de compostos detectados aumentou com a densidade populacional e as concentrações médias de todos os filtros UV detectáveis foram menores que  $250 \text{ ng L}^{-1}$ .

Os peixes são considerados excelentes espécimes para o monitoramento de contaminação em ecossistemas aquáticos. Em outro estudo apresentado por Gago-Ferrero et al. (2015) foi avaliado a ocorrência de oito filtros orgânicos em peixes de

quatro bacias ibéricas, e observou-se a presença de benzofenona-3, etilhexil metoxicinamato (EHMC), 4-metilbenzilideno cânfora (4MBC) e octocrileno (OC) nesses organismos. Também foram observadas maiores concentrações dos contaminantes em espécies predadoras sugerindo a bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

A presença de benzofenona-3 em tecidos do fígado, músculos e guelras de espécimes de tainha (*Mugil liza*) em áreas urbanizadas da Baía de Guanabara na cidade do Rio de Janeiro, foi abordada por Molins-Delgado et al (2018). Além da BP3 também foi observado a ocorrência de 4-hidroxibenzofenona e a 4,4-dihidroxibenzofenona, dois conhecidos metabólitos de degradação da BP3. Os compostos foram detectados em concentrações médias de 0,08 mg g<sup>-1</sup> e 0,10 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O órgão de maior exposição, o fígado, apresentou uma concentração média de 0,02 mg kg<sup>-1</sup> de BP3. E o estudo ainda estima que a ingestão diária média de filtros solares a partir do consumo desses peixes seria de 4,8 µg por quilograma de peso corporal.

Pesquisas anteriores já haviam relatado os fotoprotetores químicos como substâncias desreguladoras endócrinas. Segundo Suzuki et al. (2005), a benzofenona e 16 derivados apresentaram efeitos inibitórios significativos da atividade androgênica em células de fibroblastos de ratos NIH3T3. As benzofenonas hidroxiladas também apresentaram atividade estrogênica sobre as células cancerígenas mamárias MCF-7.

Em humanos, estudos mostraram que altos níveis de exposição à BP3 poderiam estar ligados a um aumento no peso ao nascer do sexo masculino, mas um declínio no peso ao nascer do sexo feminino (PHILIPPAT et al., 2011; PHILIPPAT et al., 2012) e idade gestacional masculina (TANG; CHEN; DING, 2013).

Em peixes, a exposição à BP3 resultou em um declínio na produção de ovos (KIM et al., 2014), eclosão e testosterona (CORONADO et al., 2008), juntamente com uma regulação negativa de genes esteroidogênicos (INSELMAN et al, 2012).

Os possíveis efeitos toxicológicos dos protetores solares em matrizes ambientais também podem ser associados a potencialização dos efeitos entre diferentes filtros solares em decorrência do uso conjunto em formulações (KIM, 2018).

Estações de tratamento de água e efluentes tradicionais, que utilizam biodegradação e sorção em sólidos, são capazes de remover cerca de 64% da concentração de benzofenonas presentes (BALMER et al., 2005) e, por isso, tecnologias alternativas vêm sendo estudadas. Recentemente, os Processos Avançados de Oxidação 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 destaque sobre outras metodologias estudadas (ABDELRAHEEM et al., 2015).

### 3.3 Processos Avançados de Oxidação

O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é um agente oxidante extremamente forte ( $E^0 = +2,80 \text{ V}$ ), capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos em diferentes matrizes. Os Processos Avançados de Oxidação (AOPs) baseiam-se na formação deste radical através da combinação de oxidantes químicos ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sais de ferro, semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ) e/ou radiação ultravioleta (UV) (IKEHATA; EL-DIN, 2006; RIZZO et al., 2019). Os sistemas que utilizam catalisadores sólidos são classificados como heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Tabela 1 apresenta os principais sistemas de geração do radical hidroxila nos Processos Avançados de Oxidação.

Os radicais gerados não são seletivos e a degradação proporcionada por esses processos transforma a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, ou em subprodutos (CABRITA, 2013; RIZZO et al., 2019; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os AOPs apresentam inúmeras vantagens, entre elas: a destruição do poluente ao invés da sua transferência de fase, a possibilidade de aplicação combinada com outras técnicas de tratamento, o melhoramento organoléptico da água, e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (ARAÚJO et al., 2016; CABRITA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Tabela 1. Sistemas de Processos Avançados de Oxidação.

	Sistema homogêneo	Sistema heterogêneo
<b>Com irradiação</b>	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Fe <sup>+2</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Foto-Fenton) Feixe de elétron	TiO <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Fotoeletrocatalise
<b>Sem irradiação</b>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe <sup>+2</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)	Eletro-Fenton Processos eletroquímicos

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA; JARDIM (2004).

Entre os diferentes sistemas de AOPs existentes, o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem se destacado devido a sua simplicidade, necessitando apenas de irradiação e peróxido de hidrogênio, sua fácil aplicabilidade e estabilidade térmica (ARAÚJO et al, 2016; IKEHATA; EL-DIN, 2006; RIZZO et a., 2019).

### 3.3.1 Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

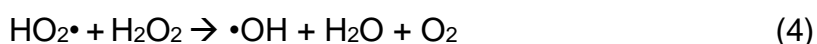
Embora o peróxido de hidrogênio seja um forte oxidante, com potencial de oxidação 1,8 V, combinado com a radiação ultravioleta gera radicais hidroxila com poder oxidativo ainda maior (2,8 V) (CABRITA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Equação 1 demonstra o mecanismo de reação.



A fotólise quebra a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> transformando-a em dois radicais, estes, por sua vez, podem se recombinar, transformando-se novamente em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como mostra a Equação 2.



O excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional pode levar a uma série de reações competitivas, com efeito inibitório na degradação dos poluentes (RUAS, 2018). As reações 3 à 6 apresentam as possibilidades de recombinação dos radicais:



A inibição é causada pelo consumo de radicais  $\bullet\text{OH}$ . Assim, para se ter um melhor rendimento do processo, deve-se otimizar as condições aplicadas.

### 3.3.2 Degradação de fotoprotetores orgânicos por Processos Avançados de Oxidação

Devido à alta fotoestabilidade, a fotólise direta da benzonfenona-3 pela luz solar artificial não é eficiente (GONG et al., 2015). Alguns trabalhos têm demonstrado uma boa capacidade de degradação de compostos fotoprotetores químicos através dos Processos Avançados de Oxidação.

Abdelraheem et al (2015) realizaram estudos cinéticos de degradação e mineralização do ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfônico (PBSA) por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O experimento foi conduzido em um reator fotoquímico de bancada composto por uma placa de Petri de vidro Pyrex com cobertura de quartzo, contendo 10 mL de solução de PBSA 40 μmol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4,0 mmol L<sup>-1</sup>, utilizando irradiação artificial proporcionada por duas lâmpadas UV de baixa pressão de vapor de mercúrio (15 W) com emissão monocromática a 254 nm, sob condições de temperatura e agitação constantes. Após 190 minutos de reação, alcançou-se uma remoção completa da concentração inicial de PBSA e uma diminuição de 25% do carbono orgânico total.

Zúñiga-Benítez, Aristizábal-Ciro e Peñula (2016) avaliaram a fotodegradação de benzofenona-3 (BP3) e metilparabeno (MPB) por processo foto-Fenton. Um

reator Suntest CPS/CPS+ contendo 200 mL de solução  $1 \text{ mg L}^{-1}$  do substrato, pH 3, equipado com uma lâmpada de xenônio (300-800 nm), foi otimizado em relação as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em condições ótimas, os compostos foram removidos completamente após 120 minutos de tratamento e análises de carbono orgânico dissolvido comprovaram a mineralização de mais de 60% dos contaminantes.

Celeiro et al. (2018) verificaram a eficiência de diferentes AOPs para remoção de PBSA, BP3 e BP4 em águas sintéticas e reais de piscina. O estudo foi realizado em escala de bancada com um fotoreator tubular, irradiado por luz UVA (360 nm) ou UVC (254 nm), contendo 1 L de solução dos substratos misturados e em diferentes concentrações molares iniciais. Os processos empregados foram a fotocatalise heterogênea UVA utilizando estruturas monolíticas de acetato de celulose revestidas com filmes finos de nanopartículas comerciais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , e sistema UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições ótimas foram obtidas otimizando as variáveis em água de piscinas sintéticas. Para a primeira técnica, os maiores valores de remoção foram obtidos após 30 minutos de reação com  $\text{TiO}_2$ , e para a segunda,  $0,59 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 6 minutos de irradiação. A degradação dos compostos em águas reais de piscinas, sob as condições favoráveis, resultou numa remoção parcial de 50% para PBSA e uma remoção completa para BP3 e BP4.

Kim (2018) investigou uma alternativa para o tratamento de água de piscinas usando a fotoeletrocatalise combinada à ozonização (FEC+ $\text{O}_3$ ) para a benzofenona-3. A melhor configuração do reator foi utilizando fotoânodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , lâmpada UVB de 36 W, borbulhador de vidro sinterizado e aplicação de 2,0 V no sistema fotoeletrocatalítico. A utilização deste reator promoveu a remoção de 100% de BP3 após 20 min de tratamento de solução contendo  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$  em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sódio. Os resultados indicam que a remoção de carbono orgânico total atinge 90% após 120 min de tratamento.

### 3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência para análise de fotoprotetores químicos

A cromatografia é fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido as diferentes interações entre duas fases miscíveis, sendo uma fase estacionária e outra móvel. A velocidade de migração das substâncias depende diretamente dessas interações e, portanto, são diferentes para cada uma, permitindo o desenvolvimento da separação cromatográfica (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC - *high performance liquid chromatography*) é uma técnica de separação de compostos químicos em solução, onde a fase estacionária é um sólido que reveste a coluna, e a fase móvel é um solvente líquido que flui continuamente através dela, arrastando a amostra até o detector. É amplamente utilizada devido sua versatilidade, sensibilidade e por sua capacidade de separação de espécies não voláteis e termicamente instáveis (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Alguns estudos comprovam a possibilidade de detecção da benzofenona e seus derivados por cromatografia líquida de alta eficiência.

Para quantificar a benzofenona-3 em solução aquosa, Pan et al. (2018) utilizaram um HPLC Agilent 1200 contendo uma bomba quaternária e um detector de UV no comprimento de onda de 239 nm. Uma coluna Zorbax 300SB-C18 (4,6 x 150 mm, 5  $\mu$ m) foi utilizada para a separação cromatográfica a 30 °C. Como fase móvel, utilizou-se solução de ácido fórmico 0,3% em água Milli-Q e metanol, na proporção 30:70. A taxa de fluxo foi de 1 mL min<sup>-1</sup>. Um volume de 20  $\mu$ L de amostras foram injetadas e o tempo total de análise foi de 5,5 minutos.

Na separação e determinação de filtros químicos em amostras de água de piscinas e água corrente, Zhang e Lee (2013) utilizaram um sistema de HPLC Waters, composto de um injetor 7725i Rheodyne equipado com um alça de amostra de 20  $\mu$ L, uma bomba binária Waters 1525  $\mu$  e um Waters 2487 Dual  $\lambda$  Absorbance Detector. Foi usada uma coluna Phenomenex BDS RP-C18 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m) para as separações. A fase móvel consistiu de acetonitrila e água, aplicada em modo gradiente, com volume de injeção de 10  $\mu$ L para cada análise.

Gago-Ferrero et al. (2012) procederam a análise de benzofenona-3 e seus metabolitos conhecidos, em amostras de biodegradação e fotodegradação por HPLC usando um espectrômetro de massa de tração iônica linear triplo quadripolo híbrido (HPLC-QqLIT-MS/MS) da Applied Biosystems-Sciex (Foster City, Califórnia, EUA). A separação cromatográfica foi realizada em um Hibar Purospher® STAR® HR R-18 ec. Coluna LC de 50 mm x 2,0 mm, 5 µm (Merck). No método otimizado, a fase móvel consistiu de uma mistura de água e acetonitrila, ambas com 0,15% de ácido fórmico. A eluição do analito foi conseguida aumentando a composição orgânica da fase móvel de 5% para 25% em 7 min e depois para 100% nos 3 min seguintes. O volume de injeção e a taxa de fluxo da fase móvel foram ajustados para 10 µL e 0,3 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 3.4.1 Avaliação de parâmetros de mérito

O desenvolvimento de metodologias analíticas para identificação e quantificação de amostras exige a avaliação e otimização de parâmetros para garantia da confiabilidade dos resultados. Alguns parâmetros analíticos para a validação de métodos, também conhecidos por figuras de mérito, são: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação e limite de detecção (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

A seletividade é o parâmetro que demonstra a capacidade de um método em identificar ou quantificar o composto de interesse em uma matriz complexa. No caso de métodos cromatográficos, deve ser comprovada pela pureza do sinal cromatográfico do analito (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

Linearidade é a capacidade de uma metodologia obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra em um intervalo especificado. É expressa por uma equação de reta chamada de curva analítica, formada por no mínimo 5 concentrações diferentes distribuídas próximas à concentração teste (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

A precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra, ou seja, é a medida dos erros aleatórios da análise e representa a dispersão dos dados obtidos em uma série de medidas. A precisão deve ser avaliada por meio da repetibilidade (mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação, em uma única corrida analítica), da precisão intermediária (mesmo laboratório, em pelo menos dois dias diferentes, realizada por operadores distintos ou dias não consecutivos para um mesmo operador) ou da reprodutibilidade (laboratórios diferentes). É expressa como estimativa do desvio padrão relativo, ou coeficiente de variação (CV), que pode ser calculado através da Equação 7 (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

$$CV(\%) = \frac{\text{Desvio padrão}}{\text{Concentração média}} \times 100 \quad (7)$$

A exatidão é a proximidade do resultados obtidos em relação ao valor esperado, e é calculado pela razão entre concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica, como na Equação 8 (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

$$\text{Exatidão (\%)} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (8)$$

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por determinado procedimento. Pode ser estabelecido através do método visual, razão sinal-ruído, na determinação do branco ou em parâmetros da curva de calibração. O método baseado em parâmetros da curva analítica é o mais adequado por ser estatisticamente mais confiável, sendo assim, o LD é a razão da estimativa do erro do coeficiente linear e a inclinação da curva multiplicada por três, como mostra a Equação 9 (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

$$LD = \frac{\text{erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 3 \quad (9)$$

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que por ser quantificada com precisão e exatidão por determinado procedimento. Para cálculo do LQ, pode-se usar a mesma razão do limite de detecção, porém multiplicada por dez (Equação 10), o desvio padrão residual da linha de regressão ou ainda a estimativa de ruído proveniente da análise de um apropriado número de amostras do branco (ANVISA, 2017; BUENO, 2007; RIBANI et al., 2004; ROGGIA et al., 2014).

$$LQ = \frac{\text{erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 10 \quad (10)$$

### 3.5 Técnicas de pré-concentração de amostras

Os fotoprotetores químicos, assim como outros contaminantes emergentes, são detectados no ambiente aquático em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Embora existam equipamentos que permitam a determinação de analitos em baixas concentrações, em muitos casos a instrumentação disponível não apresenta sensibilidade analítica suficiente para a determinação em níveis de traços. Conseqüentemente, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis, que permitam uma determinação rápida, sensível e seletiva desses poluentes (KOTNIK et al, 2014; NEGREIRA et al, 2009; RODIL et al., 2009).

A extração e pré-concentração de amostras são utilizadas antecedendo a análise cromatográfica, tornando possível a determinação qualitativa e quantitativa. Seu procedimento é baseado na obtenção de uma fração da amostra original, que pode ou não ser enriquecida com as substâncias de interesse, de forma que se consiga uma separação cromatográfica livre de interferentes e com detecção adequada. As técnicas mais comumente empregadas são: extração líquido-líquido, extração em fase sólida e microextração em fase sólida ou líquida (CALDAS; GONÇALVES; PRIMEL, 2011; CARASEK; TONJES; SCHARF, 2002; QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

A extração líquido-líquido é frequentemente utilizada como técnica de separação, mas apesar de sua eficiência, o processo gera grandes volumes de

resíduos de solventes orgânicos. A extração em fase sólida se destaca pela simplicidade de operação, acentuados fatores de enriquecimento obtidos, disponibilidade do uso de vários solventes e baixo consumo dos mesmos. Em comparação, a microextração se caracteriza por piores recuperações do analito (CARASEK; TONJES; SCHARF, 2002; QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de concentração baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida, e que normalmente é empregada para isolar substâncias presentes em uma matriz complexa. O procedimento consiste em passar uma amostra líquida contendo o composto de interesse através de um cartucho com o sorvente apropriado para reter o analito nos sítios ativos, e uma posterior eluição com uma pequena quantidade de solvente orgânico. As etapas da extração são: ativação do sorvente, percolação da amostra e adsorção dos analitos no sorvente, eluição dos analitos e reconstituição (ALVES, 2010; CALDAS; GONÇALVES; PRIMEL, 2011).

O sorvente pode ser carvão ativado, alumina, sílica gel, silicato de magnésio (Florisil), fases quimicamente ligadas e polímeros. A determinação do tipo e quantidade de sorvente, volume de amostra e de solvente para ativação dos cartuchos e para a eluição dos analitos são parâmetros que devem ser ajustados de acordo com a matriz e o composto estudado (ALVES, 2010; CALDAS; GONÇALVES; PRIMEL, 2011; QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

### 3.5.1 Extração em fase sólida para determinação de fotoprotetores químicos

A extração em fase sólida tem sido amplamente utilizada na pré-concentração de amostras para identificação e quantificação de filtros químicos e diversos outros poluentes emergentes.

Giokas, Sakkas e Albanis (2004) determinaram a presença de quatro filtros UV (BP3, Eusolex 6300, Eusolex 2292 e Eusolex 9020) por meio de extração em discos C18 500 mg (47 mm) e cromatografia líquida de fase reversa, ou cromatografia gasosa. O método foi aplicado para o monitoramento desses compostos em águas balneares propensas ao acúmulo de filtro UV devido a atividades recreativas. As recuperações de amostras reais foram de 86 a 99%, com



LQs próximos a  $0,5 \text{ ng L}^{-1}$ , dependendo do volume da amostra e do procedimento analítico.

Rodil et al. (2009) desenvolveram um método para a determinação simultânea de 53 poluentes orgânicos emergentes – entre eles herbicidas, filtros UV, repelentes de insetos, retardadores de chama organofosforados, um bactericida, fármacos e metabolitos – usando a extração em fase sólida (SPE) seguida por cromatografia líquida - espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). Uma única SPE consistindo no carregamento de 200-500 mL de amostra ajustada para pH 7 nos cartuchos Oasis<sup>®</sup> HLB de 200 mg e eluição com metanol, permitiu obter boas recuperações: mais de 60%. Os limites de detecção (LDs) variaram entre 0,3 e  $30 \text{ ng L}^{-1}$ . O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de analitos alvo em várias amostras, incluindo água de torneira, águas superficiais e águas residuais. Entre os poluentes emergentes testados, 31 foram encontrados em águas residuais em concentrações que chegam até  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Além disso, 13 espécies foram detectadas em água da torneira com concentrações de até  $0,13 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Negreira et al (2009) validaram um procedimento para a determinação de seis derivados de 2-hidroxibenzofenona, usados como absorvedores de UV, em amostras de água, utilizando um cartucho de extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida - espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). Sob condições otimizadas, o método proposto forneceu limites de quantificação de 1 a  $32 \text{ ng L}^{-1}$ , dependendo do composto e do tipo de amostra de água, e as recuperações da etapa da SPE (83–105%) permaneceram inalteradas pela natureza da matriz. A análise de amostras reais refletiu a presença de três das seis espécies investigadas (BP4, BP3 e BP1) no ambiente aquático, particularmente em amostras de águas residuais.

Kotnik et al. (2014) descreveram um procedimento para determinar oito compostos derivados da benzofenona em águas superficiais e sedimentos. Estes incluem o cetoprofeno farmacêutico, seus produtos de fototransformação 3-etilbenzofenona e 3-acetilbenzofenona, e cinco filtros ultravioleta do tipo benzofenona. O método analítico proposto envolveu a pré-concentração de amostras de água por extração em fase sólida (SPE) e extração assistida por microondas (MAE) de amostras de sedimento, seguida de derivatização e análise por cromatografia gasosa - espectrometria de massas. A otimização do procedimento forneceu recuperações de 91 a 96% das amostras de água usando os

cartuchos Oasis<sup>®</sup> HLB, enquanto o MAE dos sedimentos (30 min a 150 °C) resultou em recuperações de 80 a 99%. O método desenvolvido foi aplicado a amostras ambientais e revelou a presença de filtros UV na maioria das águas superficiais, com até 690 ng L<sup>-1</sup> de 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona. A análise de sedimentos revelou que a benzofenona estava presente em concentrações de até 650 ng g<sup>-1</sup>, enquanto as concentrações de outros compostos eram consideravelmente menores ( $\leq 32$  ng L<sup>-1</sup>).

## 4 METODOLOGIA

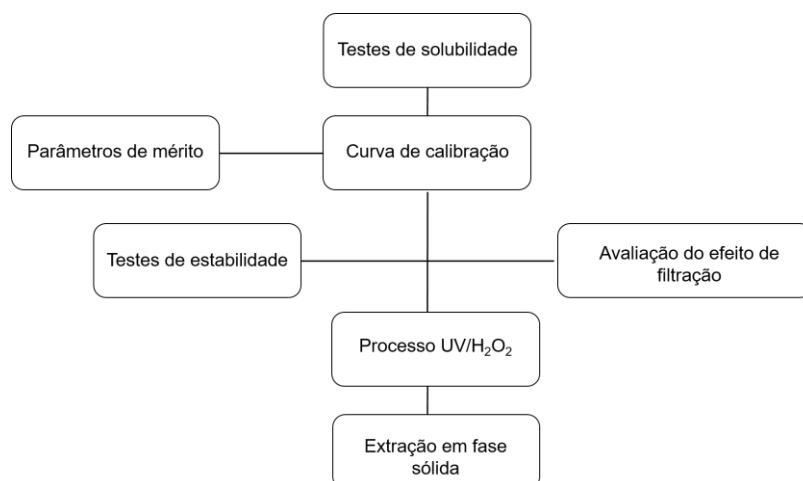
### 4.1 Estratégia de trabalho

Testes anteriormente desenvolvidos no grupo de pesquisa mostraram a necessidade do uso de solventes orgânicos para melhor solubilização da benzofenona-3. Sendo assim, o presente trabalho iniciou-se com a realização de um estudo de solubilidade do analito em diferentes concentrações e em diferentes solventes. Após a definição da concentração de trabalho e do solvente orgânico a ser utilizado, foi preparada uma curva de calibração e seu controle de qualidade para avaliação dos parâmetros de mérito. Em paralelo, iniciou-se um teste de estabilidade da solução em geladeira e avaliou-se o efeito da filtração.

Seguindo com o estudo, foram realizados tratamentos por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando o pH das soluções aquosa e a concentração de peróxido de hidrogênio. Também foram testados métodos de extração e pré-concentração em fase sólida que permitissem realizar a determinação quantitativa da benzofenona-3 após o tratamento, por HPLC-DAD (cromatografia líquida acoplada a detector de arranjo de diodos).

Uma representação esquemática da estratégia de trabalho é mostrada na Figura 4.

Figura 4. Representação esquemática da estratégia de trabalho adotada.



Fonte: Autoria própria.

## 4.2 Reagentes, materiais e equipamentos

O padrão de benzofenona-3 (Galena, Brasil), pureza 99,96%, foi empregado no preparo da solução estoque com concentração definida de acordo com a necessidade. Para filtração das soluções de estudo foi utilizado membrana de fibra de vidro Macherey-Nagel® GF-3 (47 mm).

Para a realização dos ensaios de degradação foi utilizado peróxido de hidrogênio diluído a partir de uma solução 30% m/v (Peróxidos do Brasil), lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (125 W), reator fotoquímico de vidro (500 mL) com refrigeração circular periférica, espectrofotômetro Varian® – Cary 50 Bio, e um cromatógrafo modelo Prominence® (Shimadzu, Japão), equipado com coluna analítica hexil-fenil (Luna®, Phenomenex) e detector de arranjo de diodos.

Os solventes orgânicos, acetonitrila, metanol, acetato de etila, acetona e diclometano (J.T. Backer), foram de grau HPLC. O etanol e demais reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico. Para ajuste de pH foram usadas soluções de ácido clorídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, em grau analítico, e um pHmetro Phox® modelo P1000.

Para os experimentos de extração em fase sólida foram utilizados os cartuchos Chromabond® C18 ec 6 mL/500 mg e Oasis® HLB 6 mL/500 mg e bomba a vácuo Tecnal modelo TE 0581.

## 4.3 Testes de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado variando a concentração da benzofenona-3 e também a concentração dos solventes orgânicos. As soluções foram preparadas com água purificada em sistema de osmose reversa (Quimis).

Solução 1: pesou-se 0,001 g de BP3 e adicionou-se um volume de 100 mL de água, a fim de se obter uma concentração final de 10 mg L<sup>-1</sup>. A solução foi deixada sob agitação constante a 40 °C por um período de 30 horas.

Solução 2: pesou-se 0,001 g de BP3 e adicionou-se um volume de uma solução 0,01% (v/v) de etanol, a fim de se obter uma concentração final de 10mg L<sup>-1</sup>.

Solução 3: pesou-se 0,001 g de BP3 e adicionou-se um volume de uma solução 0,01% (v/v) de acetona, a fim de se obter uma concentração final de 10 mg L<sup>-1</sup>.

Solução 4: pesou-se 0,001 g de BP3 e adicionou-se um volume de uma solução 0,2% (v/v) de etanol, a fim de se obter uma concentração final de 10 mg L<sup>-1</sup>.

Solução 5: pesou-se 0,001 g de BP3, adicionou-se 2 mL de acetonitrila e completou-se o volume para 1000 mL, a fim de se obter uma concentração final de 1 mg L<sup>-1</sup> de uma solução 0,2% (v/v) de acetonitrila.

Solução 6: pesou-se 0,005 g de BP3 e adicionou-se 10 mL de etanol. Em seguida, uma alíquota desta solução foi retirada e diluída para um volume final de 100 mL a fim de se obter uma concentração final de 1 mg L<sup>-1</sup> de uma solução 0,2% (v/v) de etanol.

#### **4.4 Curva de calibração e controle de qualidade**

A determinação da benzofenona-3 foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando um cromatógrafo modelo Prominence® (Shimadzu, Japão), equipado com coluna analítica hexil-fenil (Luna®, Phenomenex, 150 x 4.6 mm, 5 µm) e detector de arranjo de diodos. Como fase móvel foi utilizada acetonitrila/ácido fosfórico 0,1% (v/v) na proporção 60:40, a vazão foi de 0,7 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção da amostra de 50 µL. A temperatura da coluna foi mantida em 35 °C. O comprimento de onda monitorado foi 287 nm e o tempo da corrida foi de 15 min, sendo o tempo de retenção da BP3 de 9,15 min.

A construção das curvas de calibração foi realizada a partir de uma solução estoque de benzofenona-3 com concentração 10 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila/água ultrapura (60:40). Foram feitas soluções na faixa de 0,050 à 0,500 mg L<sup>-1</sup> para a curva de baixa concentração, e 0,350 à 1,250 mg L<sup>-1</sup> para a curva de alta concentração. As análises do controle de qualidade foram elaboradas em três dias não consecutivos (n=5) para avaliar as amostras sob as mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação, sendo o controle de baixa de 0,075 mg L<sup>-1</sup>, o controle de média de 0,350 mg L<sup>-1</sup> e o controle de alta de 0,900 mg L<sup>-1</sup>.

Através desses resultados, parâmetros de mérito como seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão e precisão (coeficiente de variação) foram determinados.

#### **4.5 Teste de estabilidade e avaliação do efeito da filtração**

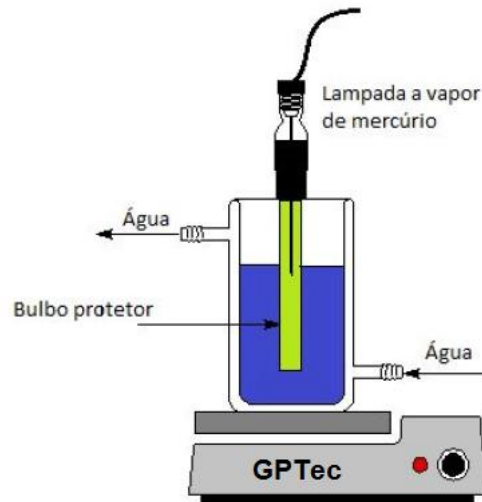
Uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup> de benzofenona-3 foi preparada em etanol e, posteriormente, uma alíquota dessa solução foi diluída com purificada em sistema de osmose reversa (Quimis) para 1 mg L<sup>-1</sup>. Para o teste de estabilidade, duas amostras da solução foram filtradas em membrana de fibra de vidro, mantidas sob refrigeração ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) e levadas para análise em HPLC-DAD nos dias: 01, 03, 06, 07, 14, 21 e 28. Para avaliação do efeito da filtração, três frações desta solução foram filtradas e três não foram, sendo estas amostras levadas para análise em HPLC-DAD no mesmo dia com o objetivo de avaliar a diferença nas concentrações antes e após a filtração.

#### **4.6 Degradação por processo avançado de oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os ensaios foram realizados em um reator fotoquímico de vidro, escala de bancada, com 500 mL de capacidade, sistema de refrigeração por circulação periférica de água de torneira e agitação magnética. A radiação artificial foi gerada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão (125 W), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (Figura 5).

As degradações foram feitas em soluções aquosas de benzofenona-3 1 mg L<sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) de etanol. O monitoramento foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência equipada com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi determinada por técnica espectrofotométrica (UV-Vis), e seu excedente nas amostras foi consumido através da adição de solução de bissulfito de sódio 40% (m/v).

Figura 5. Representação do reator fotoquímico de bancada.



Fonte: Adaptado de LIZ (2013).

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi variada entre 25, 50 e 75  $\text{mg L}^{-1}$  e o pH da solução entre 4,0; 5,5 e 7,0, como mostrado na Tabela 2, sendo que o pH natural da solução é aproximadamente 5,4. O tratamento foi avaliado por 5 minutos, com alíquotas retiradas nos tempos iniciais e finais. Cada alíquota retirada permitia a quantificação de peróxido de hidrogênio residual e de benzofenona-3.

Tabela 2. Variáveis do tratamento por processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

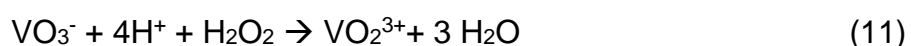
Ensaio	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2] / (\text{mg L}^{-1})$
1	4,0	25,0
2	7,0	25,0
3	4,0	75,0
4	7,0	75,0
5*	5,5	50,0
6*	5,5	75,0

\*: Ponto em triplicata  
Fonte: Autoria própria.

#### 4.6.1 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

O peróxido de hidrogênio residual foi monitorado através de metodologia espectrofotométrica adaptada de Oliveira et al. (2001), utilizando reação com metavanadato de amônio.

O método consiste na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostra a Equação 11.



O cátion peroxovanádio ( $\text{VO}_2^{3+}$ ) formado absorve radiação UV em 446 nm. As leituras das absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) e a determinação da concentração foi feita mediante curva analítica, compreendida entre 10 e 200 mg L<sup>-1</sup>, preparada a partir de diluições da solução de peróxido de hidrogênio 30% m/v.

#### 4.7 Extração em fase sólida

A metodologia utilizada foi adaptada de Giokas, Sakkas e Albanis (2004) e aplicada para obtenção de dois fatores de concentração diferente. A extração em fase sólida foi realizada com o auxílio de uma bomba a vácuo (Tecnal – TE 0581) com fluxo de 3 mL min<sup>-1</sup>, utilizando cartuchos da marca Chromabond<sup>®</sup> C18 ec 6 mL/500 mg e Oasis<sup>®</sup> HLB 6 mL/500 mg.

Para obtenção do fator de concentração de 1000 vezes, os cartuchos Oasis<sup>®</sup> HLB 6 mL/500 mg e Chromabond<sup>®</sup> C18 ec 6 mL/500 mg foram condicionados inicialmente com 5 mL de acetato de etila/diclorometano (1:1), seguido por 10 mL de metanol e, por fim, 5 mL de água de osmose acidificada (pH 3). Uma alíquota de 400 mL da solução de 100 ng L<sup>-1</sup> foi passada através dos cartuchos que, posteriormente, foram secos em fluxo de nitrogênio por 15 minutos. A eluição foi feita com duas alíquotas de 5 mL de acetato de etila/diclorometano (1:1). Os extratos



foram evaporados até secura em fluxo de nitrogênio e redissolvidos em 0,4 mL de metanol para análise por cromatografia líquida. Este procedimento foi realizado em quadruplicatas para cada tipo de cartucho.

Para obtenção do fator de concentração de 250 vezes, os cartuchos Oasis® HLB 6 mL/500 mg foram condicionados inicialmente com 5 mL de acetonitrila, seguido por 10 mL de metanol e, por fim, 5 mL de água de osmose acidificada (pH 4); já os cartuchos Chromabond® C18 ec 6 mL/500 mg foram condicionados inicialmente com 5 mL de acetonitrila, seguido por 10 mL de metanol e, por fim, 5 mL de água de osmose com pH 8. Uma alíquota de 100 mL da solução de 200 ng L<sup>-1</sup> (com pH correspondente) foi passada através dos cartuchos que, posteriormente, foram secos em vácuo por 10 minutos. A eluição foi feita com duas alíquotas de 5 mL de acetonitrila. Os extratos foram evaporados até secura em fluxo de nitrogênio e redissolvidos em 0,4 mL de acetonitrila para análise por cromatografia líquida. Este procedimento foi realizado em triplicatas para cada tipo de cartucho.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Teste de solubilidade**

Devido à baixa solubilidade em água, alguns compostos necessitam de solventes orgânicos para o preparo da solução. Dados da literatura citam a solubilidade da benzofenona-3 em água como 3,7 mg L<sup>-1</sup> (PUBCHEM, 2019; TOXNET, 2019). Entretanto, não foi possível atingir esses valores na prática.

Como os Processos Avançados de Oxidação são realizados em meio aquoso, foi necessário a criação de um procedimento de solubilização da benzofenona-3 em água que atingisse concentrações na faixa de 1 à 10 mg L<sup>-1</sup>. Essa faixa foi escolhida para estudos de degradação por serem valores acima das concentrações encontradas em amostras reais e permitirem um monitoramento inicial sem a necessidade de técnicas de pré-concentração.

Tendo em vista os solventes empregados na solubilização de compostos mais lipossolúveis, o presente trabalho avaliou a necessidade e o uso de três deles

(acetona, acetonitrila e etanol) para solubilizar o analito. As concentrações desses solventes foram definidas baseadas em estudos anteriores sobre suas influências durante e após o tratamento por AOPs (UTZIG, 2016).

O teste iniciou-se com o preparo da Solução 1 sem o uso de solventes orgânicos, sob agitação constante e aquecimento, para que se comprovasse a necessidade de solventes na solubilização da BP3. Após um período de 30 horas, a solução ainda apresentava material não solubilizado.

Em seguida, as Soluções 2 e 3 foram preparadas visando o uso da menor quantidade de solvente orgânico (0,01%) e a partir de uma mistura prévia destes com a água purificada em sistema de osmose reversa (Quimis). Foi possível observar material particulado em suspensão em ambas soluções.

A Solução 4 foi preparada com a máxima concentração de solvente orgânico que não apresenta toxicidade após o tratamento (0,2%), e também foi possível observar material particulado em suspensão.

Buscando facilitar a dissolução, a Solução 5 foi preparada diminuindo a concentração da BP3 para 10% do valor inicial e solubilizando o material primeiramente com um pequeno volume de solvente orgânico. Durante o processo de diluição em água, observou-se a recristalização do composto.

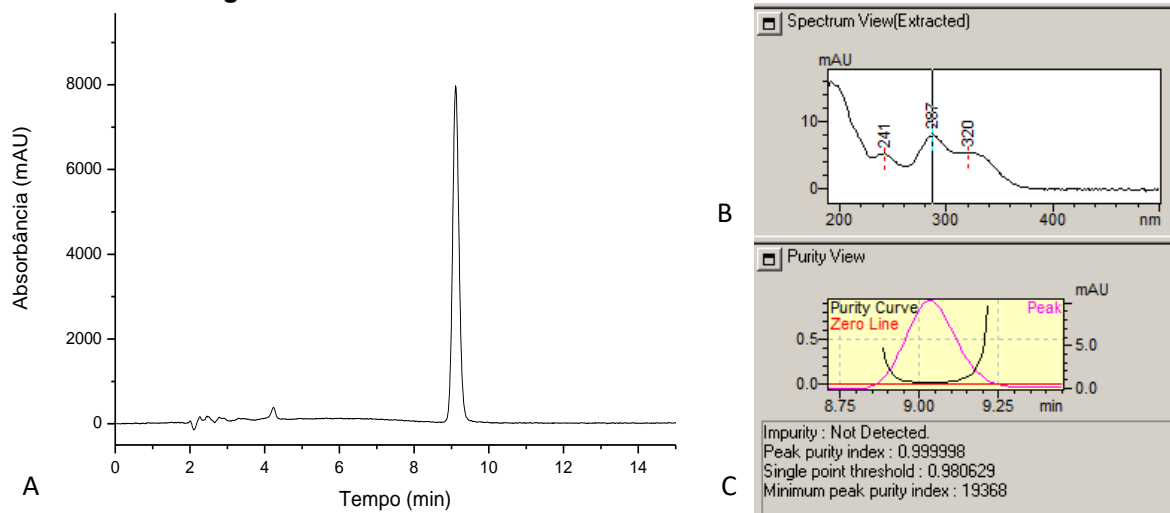
Como última alternativa, foi proposta a preparação de uma solução estoque em etanol que, após diluída em água, fornecesse uma concentração de BP3 de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e 0,2% (v/v) de etanol (Solução 6). Nesse procedimento, identificou-se que a solubilização foi eficiente.

Dessa forma, com base nos resultados obtidos no teste, a concentração de BP3 foi definida em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , e o etanol foi o solvente escolhido para ser utilizado no preparo das soluções de tratamento, em uma concentração de 0,2% (v/v).

## 5.2 Curva de calibração e controle de qualidade

A seletividade do método foi provada através da pureza do pico cromatográfico obtido para uma amostra de benzofenona-3, como apresentado na Figura 6. O tempo de retenção ( $t_R$ ) da amostra é de 9,12 min e o índice de pureza do pico é 0,9999, ou seja, 99,99% de pureza, comprovando a eficácia do método para identificação e quantificação do composto de interesse.

**Figura 6. Cromatograma (A), Espectro de absorvância (B) e Curva de Pureza (C) para uma amostra de BP3 1 mg L<sup>-1</sup>.**

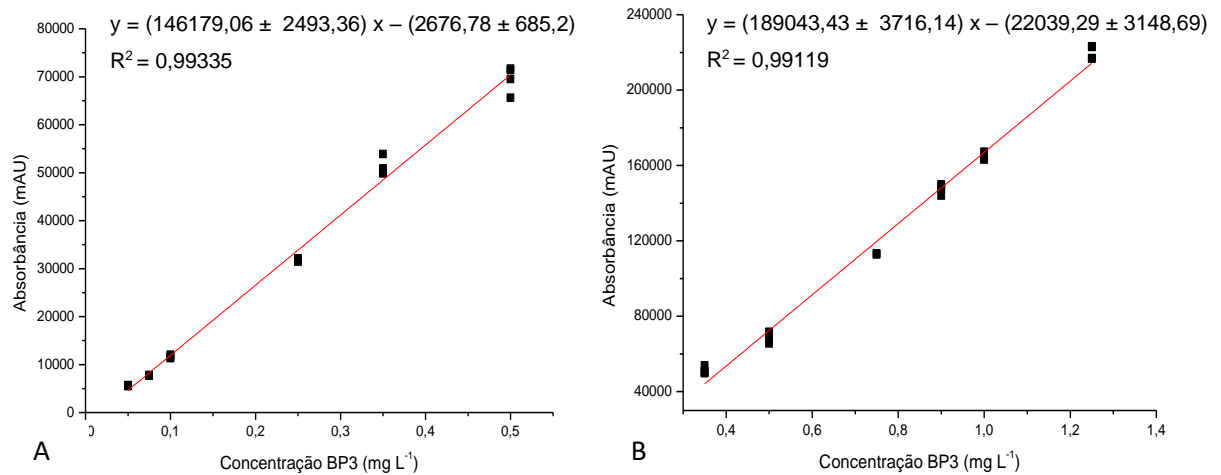


**Fonte: Autoria própria.**

Nas condições cromatográficas otimizadas, duas curvas de calibração foram elaborada para a determinação da concentração de benzofenona-3 nas soluções estudadas e para a avaliação de algumas figuras de mérito.

Na Figura 7 são apresentadas as curvas analíticas, incluindo as regressões lineares, elaboradas em duas faixas de concentração, de 0,05 à 0,50 mg L<sup>-1</sup> (A) e 0,35 à 1,25 mg L<sup>-1</sup> (B).

**Figura 7. Curvas de calibração para BP3 de 0,05 à 0,50 mg L<sup>-1</sup> (A) e 0,35 à 1,25 mg L<sup>-1</sup> (B).**



**Fonte: Autoria própria.**

As curvas apresentam um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,99335 e 0,99119, respectivamente, que indica uma boa linearidade. Segundo a RDC 166/2017, o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação é de 0,99 (ANVISA, 2017). As curvas obtidas demonstraram que os resultados de absorbância são diretamente proporcionais à concentração do analito, podendo ser utilizada para a interpolação dos valores obtidos com as amostras.

Os limites de detecção (LD) obtidos através da Equação 9 foram de 0,014 mg L<sup>-1</sup> para a curva de baixa e 0,050 mg L<sup>-1</sup> para curva de alta, e os limites de quantificação (LQ) estimados, calculados pela Equação 10, foram de 0,047 mg L<sup>-1</sup> para curva de baixa e 0,167 mg L<sup>-1</sup> para curva de alta, sendo assim, o LQ adotado foi determinado pela menor concentração das faixas lineares, ou seja, 0,050 mg L<sup>-1</sup> e 0,350 mg L<sup>-1</sup>.

Utilizando um cromatógrafo líquido (modelo CG 480C) acoplado a um detector UV (modelo CG 435), coluna LiChorsfer® 100 RP-18 (5µm), fase móvel metanol/água (85:15, v/v), vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, detecção em 310 nm e temperatura ambiente, Dutra (2000) obteve valores de LD e LQ para BP3 de 0,09 mg L<sup>-1</sup> e 0,31 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, em uma curva no intervalo de 2,0 à 14,0 mg L<sup>-1</sup>.

A precisão, que determina a proximidade entre os resultados obtidos de várias medidas independentes, foi avaliado em critério de precisão intermediária ao longo de 5 dias alternados, por um mesmo analista e para 12 amostras que

contemplam o intervalo linear de concentração (quadruplicatas do controle de baixa, média e alta). Os dados experimentais obtidos na determinação da precisão intermediária encontram-se detalhados no Apêndice A. Na Tabela 3, apresentam-se os valores para a concentração média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) para os três dias não consecutivos de análise.

**Tabela 3. Valores de precisão (CV) para as amostras de controle de qualidade do método.**

Controle	Conc. esperada (mg L <sup>-1</sup> )	Média ± DP * (mg L <sup>-1</sup> )	CV (%) **
Baixa	0,075	0,074 ± 0,001	1,03
		0,070 ± 0,001	0,74
		0,071 ± 0,001	0,57
Média	0,350	0,333 ± 0,004	1,20
		0,369 ± 0,013	3,41
		0,338 ± 0,008	2,31
Alta	0,900	0,853 ± 0,014	1,63
		0,947 ± 0,007	0,72
		0,897 ± 0,013	1,46

\* Concentração média e desvio padrão (DP) das quadruplicatas para cada dia de análise.

\*\* Coeficiente de variação (CV) das quadruplicatas para cada dia de análise.

Fonte: Autoria própria.

O valor do coeficiente de variação (CV) estabelecido para este estudo, segundo RDC nº 166/2017, é de 5% (ANVISA, 2017). Sendo assim, a precisão nos valores das curvas é garantida, tendo em vista que os CVs obtidos ficaram entre 0,57 e 3,41%.

A exatidão, que representa o grau de concordância entre o valor médio obtido e o valor aceito como referência, foi verificado através da determinação da concentração experimental das mesmas 12 amostras anteriores (Apêndice A), ao longo de 5 dias alternadamente. A Tabela 4 apresenta o conjunto de dados obtidos para a concentração média, desvio padrão (DP) e exatidão para os três dias não consecutivos de análise.

**Tabela 4. Valores de exatidão para as amostras de controle de qualidade do método.**

Controle	Conc. esperada (mg L <sup>-1</sup> )	Média ± DP* (mg L <sup>-1</sup> )	Exatidão (%) **
Baixa	0,075	0,074 ± 0,001	98,53
		0,070 ± 0,001	93,23
		0,071 ± 0,001	94,98
Média	0,350	0,333 ± 0,004	95,13
		0,369 ± 0,013	105,29
		0,338 ± 0,008	96,63
Alta	0,900	0,853 ± 0,014	94,73
		0,947 ± 0,007	105,25
		0,897 ± 0,013	99,64

\* Concentração média e desvio padrão (DP) das quadruplicatas para cada dia de análise.

\*\* Valores de exatidão para a concentração média em cada dia de análise.

Fonte: Autoria própria.

Segundo a RDC 166/2017, devem ser considerados os valores de exatidão para teor que estejam dentro dos limites de 80% a 120% (ANVISA, 2017). Os resultados experimentais obtidos para a exatidão da curva ficaram entre 93,23 e 105,29%, indicando assim, conformidade com a norma.

### 5.3 Teste de estabilidade e avaliação do efeito da filtração

A filtração é utilizada antes das análises cromatográficas para evitar que pequenas partículas que possam estar na solução entupam ou danifiquem o sistema do HPLC.

Com o objetivo de avaliar possíveis perdas do analito nesse processo, alíquotas de uma solução de BP3 foram filtradas em membrana de fibra de vidro e suas concentrações comparadas à de amostras não filtradas da mesma solução. A Tabela 5 traz os valores das concentrações obtidas após análise cromatográfica, bem como a média, desvio padrão e coeficiente de variação.

**Tabela 5. Concentrações das amostras de benzofenona-3 antes e após filtração com membrana de fibra de vidro (47 mm).**

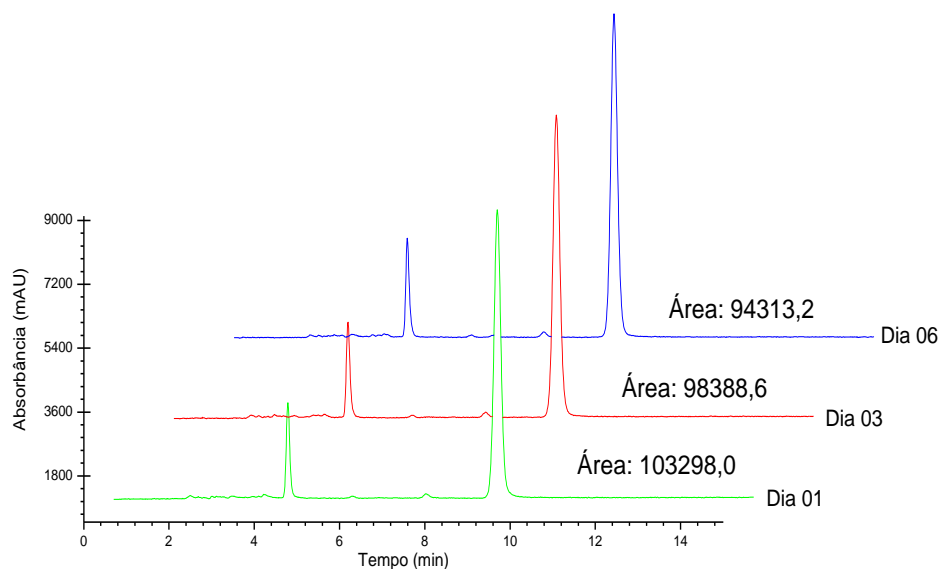
Ensaio	Amostra não filtrada (mg L <sup>-1</sup> )	Amostra filtrada (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,668	0,669
2	0,654	0,658
3	0,651	0,646
Média ± Desvio	0,658 ± 0,009	0,658 ± 0,011
CV (%)	1,41	1,70

Fonte: A autoria própria.

Os valores obtidos para a média da concentração das amostras e o coeficiente de variação indicam que não ocorre uma perda significativa de padrão quando utilizada a membrana de fibra de vidro para filtração.

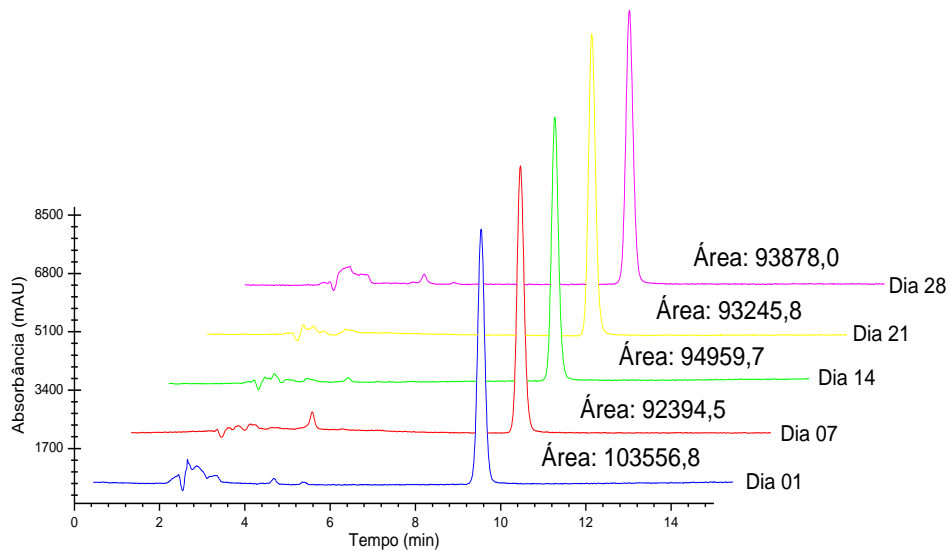
Além da avaliação do efeito da filtração, um teste de estabilidade foi preparado buscando a verificação da conservação da amostra em geladeira ( $\pm 5$  °C). Foi realizado em duas etapas: a primeira análise ao longo de 6 dias, e a segunda, ao longo de 28 dias. A Figura 8 e 9 apresentam os cromatogramas para as alíquotas analisadas.

**Figura 8. Cromatogramas do teste de estabilidade de amostras de benzofenona-3 de concentração nominal de 1 mg L<sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) etanol, dos dias 1, 3 e 6.**



Fonte: A autoria própria.

**Figura 9. Cromatogramas do teste de estabilidade de amostras de benzofenona-3 de concentração nominal de 1 mg L<sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) etanol, dos dias 1, 7, 14, 21 e 28.**



**Fonte: Autoria própria.**

É possível observar que na primeira semana a amostra sofreu uma redução de aproximadamente 10% na área espectral, mas que do sétimo ao vigésimo oitavo dia, apresentou pequenas variações.

A maioria dos estudos sobre a estabilidade da benzofenona-3 são voltados para produtos de cuidado pessoal, buscando comprovar o período de validade do cosmético, poucos são os trabalhos que relatam sua estabilidade em solução aquosa.

Luzin (2011) avaliou a estabilidade térmica e fotoelétrica da BP3 e outros filtros UV em solução 4% (v/v) etanol. Para a estabilidade térmica, cada composto fotoprotetor suportou variações de temperatura de 30 a 65°C, em tempos e velocidades de aquecimento determinados, sob atmosfera de ar sintético. Para a estabilidade fotoelétrica, as amostras foram submetidas à luz solar simulada com diferentes tempos de exposição (30-120 min). Os resultados demonstraram que os compostos são estáveis termicamente, porém instáveis fotoeletricamente. A instabilidade foi comprovada pela formação de subprodutos derivados dos filtros UV estudados.



#### 5.4 Degradação da benzofenona-3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A degradação pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi conduzida conforme exposto no item 4.6. Na Tabela 6 são apresentados os valores dos níveis de pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizados nos experimentos, assim como os valores de degradação obtidos. Os cromatogramas obtidos podem ser observados no Apêndice B. Os ensaios foram realizados em escala de bancada empregando 500 mL de solução 1 mg L<sup>-1</sup> do padrão de benzofenona-3 contendo 0,2% de etanol, por um período de 5 minutos.

**Tabela 6. Variáveis do tratamento por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suas degradações.**

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / (mg L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
1	4,0	25,0	66,88
2	7,0	25,0	61,60
3	4,0	75,0	93,86
4	7,0	75,0	95,29
5*	5,5	50,0	87,17 ± 0,38
6*	5,5	75,0	90,93 ± 0,68

\*: Ponto em triplicata

Fonte: Autoria própria.

Pode-se verificar que nas condições avaliadas, maiores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregadas atingiram maiores degradações. Segundo Gong et al. (2015), a BP3 não reage com o peróxido na ausência de luz UV. Portanto, nos ensaios de degradação, a diminuição da concentração de BP3 ocorreu devido à oxidação por •OH, formado com facilidade a partir da irradiação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (seção 3.3.1, Equação 1). Sendo assim, quando as concentrações iniciais de peróxidos forem maiores, a concentração de •OH em solução aquosa também será maior e, conseqüentemente, aumentará as eficiências de degradação.

O pH não demonstrou ser um fator significativo, já que sua variação não ocasionou uma mudança considerável nas degradações. Entretanto, no mesmo estudo desenvolvido por Gong et al. (2015), foi destacado a influência do pH no processo. Sob condições ácidas, a molécula de peróxido era estável em solução

aquosa e a concentração de equilíbrio de  $\bullet\text{OH}$  era estável, sendo observada uma maior taxa de degradação.

Os resultados obtidos demonstram que em apenas 5 minutos é possível consumir mais de 90% da BP3 presente em solução. No trabalho realizado por Celeiro et al. (2018), 6 minutos de irradiação UVC e  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultaram numa remoção completa de BP3 em amostras de água de piscina. Segundo Zúñiga-Benítez, Aristizábal-Ciro e Peñula (2016), 120 minutos de tratamento por processo foto-Fenton levaram a mineralização de mais de 60% da BP3. E no estudo realizado por Kim (2018), a fotoeletrocatalise combinada à ozonização ( $\text{FEC}+\text{O}_3$ ) promoveu a remoção de 100% do composto após 20 min de tratamento de solução contendo  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$  de BP3.

A partir dos dados obtidos e os descritos na literatura, foi possível concluir que a degradação da benzofenona-3 através do Processo Avançado de Oxidação UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser um método eficiente e rápido para tratamento de águas contendo o micropoluente.

## 5.5 Extração em fase sólida (SPE)

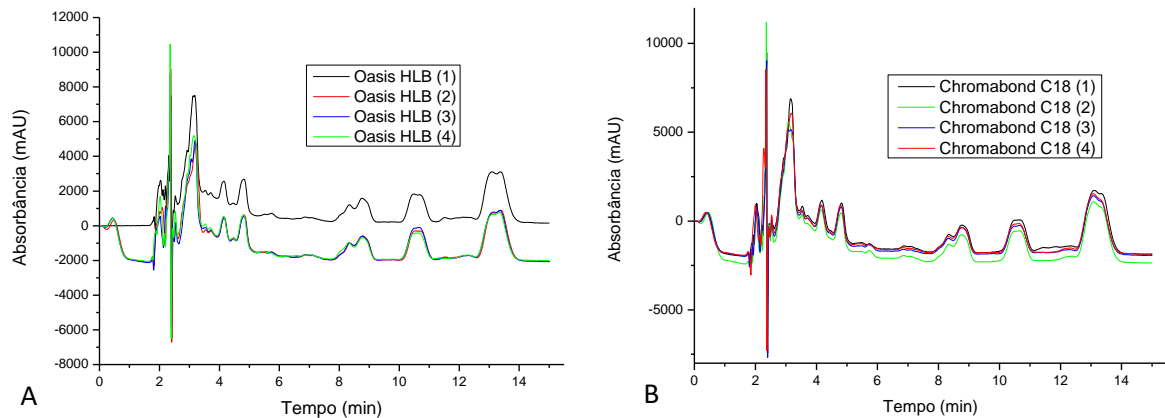
Como uma redução de 90% na concentração de benzofenona-3 foi obtida em apenas 5 minutos de tratamento, uma metodologia de pré-concentração foi proposta para que se tornasse possível detectar e quantificar amostras em concentrações inferiores ao LQ instrumental, na faixa do  $\text{ng L}^{-1}$ .

O primeiro ensaio de extração foi realizado com uma solução de concentração nominal de  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , em pH 3 para os cartuchos Chromabond<sup>®</sup> C18 ec 6 mL/500 mg e Oasis<sup>®</sup> HLB 6 mL/500 mg, buscando um fator de concentração (FC) de 1000 vezes, utilizando acetato de etila, diclorometano e metanol como solventes.

Segundo Giokas, Sakkas e Albanis (2004), valores de pH ácido favorecem a separação de filtros solares devido a uma redução de sua carga iônica. Em valores de pH mais elevados, a hidrólise provavelmente ocorre, e a ionização crescente dos analitos reduz ainda mais sua retenção na fase C18 hidrofóbica.

Na Figura 10 é possível observar que os cromatogramas para os diferentes cartuchos são parecidos e que, no tempo de retenção da BP3 ( $t_R = 9,12$  min), não há um pico, sendo assim, não foi possível quantificar as amostras de SPE.

**Figura 10. Cromatogramas para amostras de BP3 extraídas em cartuchos de SPE Oasis® HLB 500 mg (A) e Chromabond® C18 500 mg (B). ( $C_i = 100$  ng L<sup>-1</sup>; FC = 1000x)**

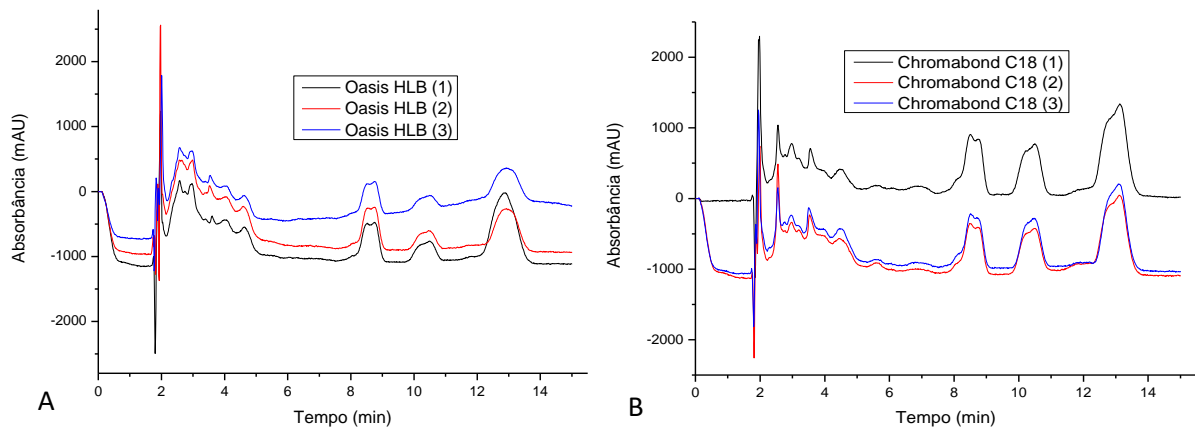


**Fonte: Autoria própria.**

Diante da parcialidade dos resultados anteriores, uma segunda metodologia foi testada buscando eliminar a interferência e obter melhores recuperações. Uma solução de concentração nominal de 200 ng L<sup>-1</sup> foi extraída em pH 4 para os cartuchos Oasis® HLB e pH 8 para os cartuchos Chromabond® C18, buscando um fator de concentração (FC) de 250 vezes, utilizando acetonitrila e metanol como solventes. A mudança dos solventes de condicionamento, eluição e reconstituição foi proposta para se obter uma condição mais próxima a utilizada no método cromatográfico.

Os cromatogramas, apresentados na Figura 11, mostram que o método não foi reprodutível, pois há muita variação entre os cromatogramas para um mesmo cartucho, e que novamente um pico no tempo de retenção da BP3 não foi obtido.

**Figura 11. Cromatogramas para amostras de BP3 extraídas em cartuchos de SPE Oasis® HLB 500 mg (A) e Chromabond® C18 500 mg (B). ( $C_i = 200 \text{ ng L}^{-1}$ ;  $FC = 250x$ )**



**Fonte: Autoria própria.**

A literatura reporta algumas metodologias eficientes utilizadas para pré-concentração de amostras contendo benzofenona-3. Giokas, Sakkas e Albanis (2004) conseguiram para uma solução de concentração  $100 \text{ ng L}^{-1}$  de BP3, uma recuperação de 95% em discos C18 500 mg (47 mm) da Empore ( $FC = 10000x$ ), utilizando acetato de etila, diclorometano e metanol como solventes. Rodil et al. (2009) analisaram amostras de água de torneira, superficiais e residuais, fortificadas com  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de BP3, através da SPE em cartuchos Oasis HLB de 200 mg com metanol, e obtiveram recuperações de 93 à 128% para as diferentes matrizes ( $FC = 1000x$ ). E Negreira et al. (2009) recuperaram de 86 à 98% de BP3 em matrizes aquosas fortificadas com  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de BP3 utilizando cartuchos Oasis® HLB e metanol ( $FC = 500x$ ).

Entretanto, estes resultados não foram obtidos neste trabalho em tempo hábil para que pudesse ser dada continuidade ao processo de tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por períodos superiores a 5 minutos.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que apesar de conhecida a solubilidade em água da benzofenona-3, foi necessária a adição de solvente orgânico para sua dissolução completa na concentração desejada para realização do tratamento da BP3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma solução estoque em etanol foi preparada para posterior diluição em água, de forma a minimizar a concentração do solvente no processo de tratamento e com a possibilidade de quantificação das taxas iniciais de BP3 sem o auxílio de técnicas de pré-concentração.

A metodologia empregada para a detecção por HPLC-DAD, proporcionou uma rápida análise do composto com alta precisão e exatidão. Os parâmetros analisados comprovaram a seletividade e linearidade do método. Os valores obtidos para os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,014 mg L<sup>-1</sup> e 0,050 mg L<sup>-1</sup> para curva de baixa concentração, e 0,050 mg L<sup>-1</sup> e 0,350 mg L<sup>-1</sup> para curva de alta concentração.

O tratamento pelo processo avançado de oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi eficiente quanto à degradação da benzofenona-3 em solução aquosa, pois uma elevada taxa de remoção do filtro químico foi observada nas diferentes condições empregadas, após 5 min de processo. Uma degradação de aproximadamente 95% foi obtida para concentrações de peróxido de hidrogênio de 75 mg L<sup>-1</sup>.

Entretanto, apesar da eficiência do processo, um estudo mais detalhado do tratamento não pôde ser realizado, pois não seria possível quantificar as amostras após 5 min, uma vez que os ensaios de extração em fase sólida não apresentaram bons resultados para as metodologias testadas. Assim, trabalhos futuros devem buscar melhorar as análises cromatográficas do SPE e as condições de recuperação da amostra.

## REFERÊNCIAS

- ABDELRAHEEM, W. H. M.; HE, X.; DUAN, X.; DIONYSIOU, D. D.. Degradation and mineralization of organic UV absorber compound 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA) using UV<sub>254nm</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 233–240, 2015.
- ABDELRAHEEM, W. H. M.; HE, X.; KOMY, Z. R.; ISMAIL, N. M.; DIONYSIOU, D. D.. Revealing the mechanism, pathways and kinetics of UV<sub>254nm</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - based degradation of model active sunscreen ingredient PBSA. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 824–833, 2016.
- ALVES, V. N.. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas Moringa oleífera como bioadsorvente para determinação de Zn (II) em matrizes alcoólicas**. Dissertação de mestrado (Química) –Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 30, de 01 de junho de 2012**. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre Protetores Solares em Cosméticos e dá outras providências. 2012.
- ANVISA – 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.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 166, de 24 de agosto de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos Analíticos. 2017.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P.. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente Água**, v. 11, n. 2, 2016.
- BALMER, M. E.; BUSER, H.; MULLER, M. D.; POIGER, T.. Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 953-962, 2005.

BUENO, P. C. P.. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica em cromatografia gasosa para o controle de qualidade de *Eucalyptus globulus* e seus produtos: planta desidratada, extratos, óleo essencial e xarope de eucalipto**. Dissertação de mestrado (Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2007.

CABRAL, L. D. S.; PEREIRA, S. O.; PARTATA, A. N.. Filtros solares e fotoprotetores mais utilizados nas formulações no Brasil. **Revista Científica do ITPAC**, Araguaína, v. 4, n.3, 2011.

CABRITA, T. M. P.. **Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras**. Dissertação de mestrado (Engenharia do Ambiente/Engenharia Sanitária) – Faculdade de Ciência e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2013.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M.. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, vl. 25, n. 5, p. 748-752, 2002.

CELEIRO, M.; HACKBARTH, F. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; LLOMPART, M.; VILAR, V. J. P.. Assessment of advanced oxidation processes for the degradation of three UV filters from swimming pool water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 351, p. 95–107, 2018.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Editora da UNICAMP: Campinas - São Paulo, 2006. 452 p.

CORONADO, M.; DE HARO, H.; DENG, X.; REMPEL, M.A.; LAVADO, R.; SCHLENK, D.. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. **Aquatic Toxicology**, v. 90, p. 182–187, 2008.

DUTRA, E. A.. **Filtros solares: determinação espectrofotométrica e cromatográfica**. Dissertação de mestrado (Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

GAGO-FERRERO, P.; BADIA-FABREGAT, M.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P. Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. **Science of the Total Environment**, v. 427–428, p. 355–363, 2012.

GAGO-FERRERO, P.; MASTROIANNI, N.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D.. Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1294, p. 106– 116, 2013.

GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D.. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. **Science of The Total Environment**, v. 518-519, p. 518-525, 2015.

GHAZIPURA, M.; MCGOWAN, R.; ARSLAN, A.; HOSSAIN, T.. Exposure to benzophenone-3 and reproductive toxicity: A systematic review of human and animal studies. **Reproductive Toxicology**, v. 73, p. 175–183, 2017.

GIOKAS, D. L.; SAKKAS V. A., ALBANIS T. A.. Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–photodiode array detection and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1026, p. 289–293, 2004.

GONG, P.; YUAN, H.; ZHAI, P; XUE, YI; LI, H; DONG, W.; MAILHOT, G. Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 97–103, 2015.

HOPKINS, Z. R.; BLANEY, L.. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. **Environment International**, v. 92–93, p. 301–316, 2016.

INSELMAN, A. L.; NAKAMURA, N.; WHITE, G.. Potential reproductive and developmental toxicity of oxybenzone: a dose-finding study. **Birth Defects Research Part A: Clinical and Molecular Teratology**, v. 94, p. 349, 2012.

KIM, S.; JUNG, D.; KHO, Y.; CHOI, K. Effects of benzophenone-3 exposure on endocrine disruption and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) – a two generation exposure study. **Aquatic Toxicology**, v. 155, p. 244–252, 2014.



KIM, J. Y. U.. **Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada com ozonização.**

Dissertação de mestrado (Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 2018.

KOTNIK, K.; KOSJEK, T.; KRAJNC, U.; HEATH, E.. Trace analysis of benzophenone-derived compounds in surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-assisted extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 3179–3190, 2014.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G.. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, p. 81–135. 2006.

ISIC – Instituto Schulman de Investigação Científica. **Proteção Solar**. s/d. Disponível em: < <http://isic.net.br/artigo-32>>. Acesso em 03 de junho de 2019.

LIZ, M. V. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub> e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17β-estradiol e 17α- etinilestradiol.** 2013. 197f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LUZIN, R. M.. **Metodologias para verificação da estabilidade térmica e fotoelétrica de estruturas absorvedoras de radiação UV.** Dissertação de mestrado (Química) – Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2011.

MANASFI, T.; STORCK, V.; RAVIER, S.; DEMELAS, C.; COULOMB, B.; JEAN-LUC BOUDENNE. Degradation Products of Benzophenone-3 in Chlorinated Seawater Swimming Pools. **Water Research**, v. 46, p.3167–3176, 2015.

MOLINS-DELGADO, D; MUÑOZ, R.; NOGUEIRA, S.; ALONSO, M. B.. Occurrence of organic UV filters and metabolites in lebranche mullet (*Mugil liza*) from Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 451–459, 2018.

NASCIMENTO, L. F.; SANTOS, E. P.; AGUIAR, A. P.. Fotoprotetores Orgânicos: Pesquisa, Inovação e a Importância da Síntese Orgânica. **Revista Virtual Química**, v. 6, n. 2, p. 190-223, 2013.

NEGREIRA, N.; RODRÍGUEZ, I.; RAMIL, M.; RUBÍ, E.; CELA, R.. Solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of hydroxylated benzophenone UV absorbers in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 162–170, 2009.

OLIVEIRA, M. C. NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES-NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R.. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

PAN, X.; YAN, L.; QU, R.; WANG, Z.. Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light. **Chemosphere**, v. 196, p. 95-104, 2018.

PUBCHEM. U.S. National Library of Medicine. **Oxybenzone**. s/d. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4632>>. Acesso em 03 de junho de 2019.

PHILIPPAT, C.; MORTAMAIS, M.; CHEVRIER, C.; PETIT, C.; CALAFAT, A.; CORDIER, S.; SLAMA, R.; MANORI, S.; XIAOYUN, Y.. Maternal exposure to phthalates and phenols and fetal growth among male newborns. **Epidemiology** 22, S127, 2011.

PHILIPPAT, C.; MORTAMAIS, M.; CHEVRIER, C.; PETIT, C.; CALAFAT, A.; CORDIER, S.; SLAMA, R.; MANORI, S.; XIAOYUN, Y.. Exposure to phthalates and phenols during pregnancy and offspring size at birth. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, p. 464–470, 2012.

POIGER, T.; BUSER, H.; BALMER, M. E.; BERGQVIST, P.; MULLER, M. D.. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. **Chemosphere**, v. 55, p. 951–963, 2004.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RAMOS, S.; HOMEM, V.; ARMINDA ALVES, L. S.. A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. **Environment International**, v. 86, p. 22-44, 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLINA, P.; LADO RIBEIRO, A. R.; MASCOLO, G.; McARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D.. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 986–1008, 2019.

RODRÍGUEZ GÓMEZ, J. M.; CARLESSO, F.; VIEIRA, L. E.; DA SILVA, L.. A irradiância solar: conceitos básicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 3, 2018.

RODIL, R. A.; QUINTANA, J. B.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D.. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1216, p. 2958–2969, 2009.

ROGGIA, I.; FERRONY, D.; ALVES, M. P.; LAPORTA, L. V.; FRIEDRICH, M.; SANTOS, M. R.; RUBIM, A.; PEIXOTO, S. C. PAESE, K.. Validação de metodologia analítica para a determinação de benzofenona-3 nanoencapsulada incorporada em cremegel e estudo da estabilidade físico-química. **Revista Ciências Farmacêuticas Básica Aplicada**, v. 35, p. 223-232, 2014.

RUAS, D. B.. **Aplicação do processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. Dissertação de mestrado (Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SÁNCHEZ-QUILES, D.; TOVAR-SÁNCHEZ, A.. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism?. **Environment International**, v. 83, p. 158-170, 2015.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUSUKI, T.; KITAMURA, S.; KHOTA, R.; SUGIHARA, K.; FUJIMOTO, N.; OHTA, S.. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, p. 09-17, 2005.

TANG, R.; CHEN, M.J.; DING, G.D.. Associations of prenatal exposure to phenols with birth outcomes. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 115–120, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F.. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno temático**, v. 03. UNICAMP, Campinas, 2004.

TOXNET – TOXICOLOGY DATA NETWORK. U.S. National Library of Medicine. **HSDB**: 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone. 2017. s/d. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+131-57-7>>. Acesso em 03 de junho de 2019.

TSUI, M. M. P.; LEUNG, H.W.; WAI, TAK-CHEUNG; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; LIU, W.; LAM, P. K. S.; MURPHY, M. B. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. **Water research**, v. 67, p. 55-65, 2014.

UTZIG, L. **Avaliação da fitotoxicidade, ecotoxicidade e genotoxicidade de clorpirifós após tratamento por radiação UVC e processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

ZHANG, Y.; LEE, H. K.. Determination of ultraviolet filters in environmental water samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1271, p. 56– 61, 2013.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; ARISTIZÁBAL-CIRO, C.; PEÑUELA, G. A.. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-3 and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 380–388, 2016.

**APÊNDICE A – Valores de concentração, coeficientes de variação (CV) e exatidão para as amostras do controle de qualidade da curva analítica de benzofenona-3.**

**Coeficiente de variação e exatidão para o controle de qualidade de baixa concentração.**

Ensaio	Conc. esperada (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (1) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (2) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (3) (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,075	0,074	0,068	0,071
2		0,073	0,071	0,071
3		0,075	0,070	0,072
4		0,074	0,070	0,071
Média ± Desvio		0,074 ± 0,001	0,070 ± 0,001	0,071 ± 0,001
CV (%)		1,03	1,70	0,57
Exatidão (%)		98,53	93,23	94,98

**Coeficiente de variação e exatidão para o controle de qualidade de média concentração.**

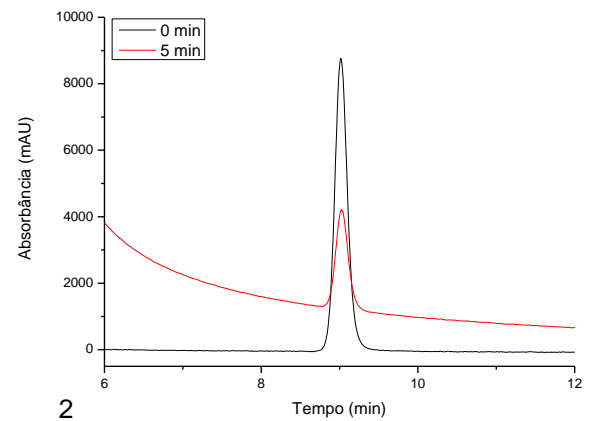
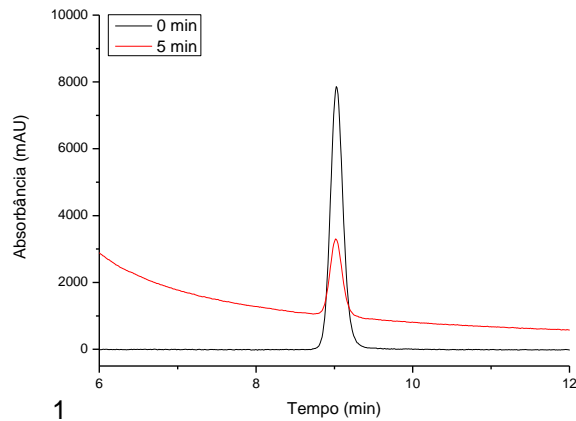
Ensaio	Conc. esperada (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (1) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (2) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (3) (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,350	0,338	0,387	0,330
2		0,330	0,359	0,350
3		0,335	0,361	0,336
4		0,329	0,366	0,339
Média ± Desvio		0,333 ± 0,004	0,369 ± 0,013	0,338 ± 0,008
CV (%)		1,20	3,41	2,31
Exatidão (%)		95,13	105,29	96,63

**Coeficiente de variação e exatidão para o controle de qualidade de alta concentração.**

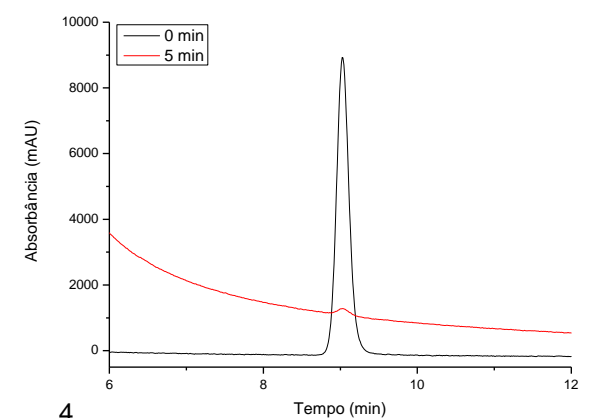
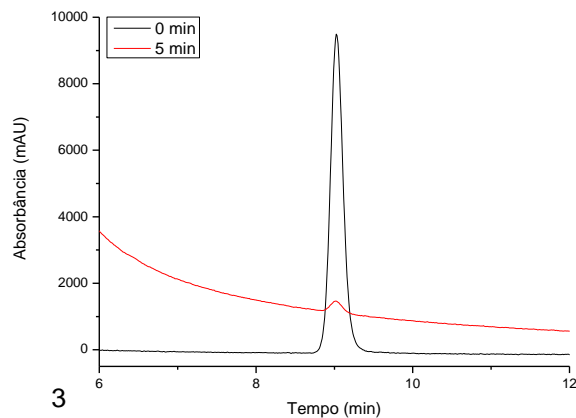
Ensaio	Conc. esperada (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (1) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (2) (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (3) (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,900	0,847	0,950	0,897
2		0,872	0,955	0,909
3		0,840	0,940	0,879
4		0,851	0,943	0,902
Média ± Desvio		0,853 ± 0,014	0,947 ± 0,007	0,897 ± 0,013
CV (%)		1,63	0,72	1,46
Exatidão (%)		94,73	105,25	9,64

**APÊNDICE B – Cromatogramas da degradação do padrão de benzofenona-3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada ensaio de tratamento nos tempo 0 e 5 minutos.**

**Cromatogramas para os Ensaios 1 e 2. Concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 25 mg L<sup>-1</sup> em pH 4 (1) e pH 7 (2).**



**Cromatogramas para os Ensaios 3 e 4. Concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 75 mg L<sup>-1</sup> em pH 4 (3) e pH 7 (4).**



**Cromatogramas para os Ensaios 5 e 6. Concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 50 mg L<sup>-1</sup> (5) e 75 mg L<sup>-1</sup> (6) em pH 5,5.**

