

Degradação de metil e propil parabenos usando sistemas O_3/H^+ , O_3/OH^- e O_3/Mn^{2+}



Degradation of methyl and propyl parabens in aqueous solutions using O_3/H^+ , O_3/OH^- and O_3/Mn^{2+} systems




- **Data de entrada:**
08/03/2019
- **Data de aprovação:**
26/08/2020

Eliel Albuquerque Aguiar¹ | Jéssica Rocha de Lima¹ | Aluísio Marques da Fonseca² | Bruno César Barroso Salgado³ | Rinaldo dos Santos Araújo^{1*}

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.014>

ORCID ID

Aguiar EA  <https://orcid.org/0000-0003-3380-4163>
Lima JR  <https://orcid.org/0000-0002-9297-9660>

Fonseca AM  <https://orcid.org/0000-0002-8112-9513>
Salgado BCB  <https://orcid.org/0000-0002-9858-7836>
Araújo RS  <https://orcid.org/0000-0003-2609-436X>

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar a degradação do metil e propil parabenos pelo processo de ozonização em meios ácido (pH = 5), alcalino (pH = 10) e catalítico (Mn^{2+} , pH = 3). Os estudos cinéticos foram conduzidos a temperatura ambiente (27°C) para uma dosagem constante de 79 g/m³ de O_3 na concentração inicial de 50 mg/L. Os resultados mostraram uma degradação de 100% para ambos os parabenos após 3 min de reação para o sistema alcalino. A cinética de degradação dos parabenos foi descrita pelo modelo cinético de primeira ordem com R^2 entre 0,990 e 0,999. A ozonização alcalina (O_3/OH^-) apresentou constantes de velocidade de duas a três vezes superiores às observadas em meio ácido e catalítico. A não toxicidade das amostras tratadas frente à *Artemia salina* foi confirmada apenas para os processos de ozonização ácida e catalítica. Em geral, os resultados de degradação dos parabenos para os sistemas de ozonização aplicados foram promissores, embora os sistemas ácido e catalítico sejam os ambientalmente mais aceitáveis.

Palavras-chave: Ozônio. Parabenos. Degradação. Cinética. Toxicidade.

Abstract

*This study aimed to evaluate the degradation of methyl and propyl parabens by the ozonation process in acidic (pH = 5), alkaline (pH = 10) and catalytic (Mn^{2+} , pH = 3) media. The kinetic studies were conducted at room temperature (27 °C) for a O_3 dosage of 79 g/m³ at initial concentration of 50 mg/L. The results showed a degradation of 100% for both parabens after 3 min of reaction to the alkaline system. The degradation kinetics of the parabens was described by the first-order kinetic model with R^2 between 0.990 and 0.999. Alkaline ozonation showed two to three times higher rate constants than those observed in acid and catalytic medium. The non-toxicity of the treated samples against *Artemia salina* was confirmed only for acid and catalytic ozonation processes. In general, the results of degradation of methyl and propyl parabens for the applied ozonation systems were promising, although the acidic and catalytic systems are more environmentally acceptable.*

Keywords: Ozone. Parabens. Degradation. Kinetics. Toxicity.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Fortaleza - Ceará - Brasil.

² Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira - Redenção - Ceará - Brasil.

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Maracanaú - Ceará - Brasil.

* **Autor correspondente:** rinaldo@ifce.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento ambiental de contaminantes emergentes vem ganhando grande interesse da comunidade científica, principalmente devido ao reconhecimento dos efeitos negativos à saúde humana e animal dessas substâncias, principalmente quando relacionados à toxicidade, alterações endócrinas e produção de bactérias patogênicas resistentes (NAKADA et al., 2006; TAN et al., 2007; NOWAK et al., 2018).

Os parabenos correspondem a uma classe de conservantes antimicrobianos mais utilizados no mundo, principalmente cosméticos. Esses compostos são ésteres do ácido p-hidroxibenzoico e diferem entre si pela cadeia carbônica ligada ao grupo éster (DOLZAN, 2012). São considerados ideais por possuírem um amplo espectro de ação, por serem altamente estáveis em relação às variações do pH, relativamente seguros para o uso, sem odor ou sabor perceptíveis, não causando mudança na consistência ou coloração dos produtos e por apresentarem um custo de produção baixo (BŁEDZKA et al., 2014).

As principais formas de introdução dos parabenos nos ambientes se dão por meio de poluições pontuais e difusas, e mesmos os efluentes que são tratados ainda contribuem com quantidades suficientes para que concentrações sejam detectáveis (SILVA et al., 2018).

A bioconcentração de parabenos em organismos aquáticos é variada. Enquanto metil e etil parabenos apresentam baixo fator de bioconcentração, propil e butil parabenos apresentam riscos à sobrevivência das comunidades aquáticas (DANISH, 2013).

Após lançamentos nos corpos d'água, os parabenos passam por processo de degradação cuja intensidade depende de fatores como temperatura, intensidade da luz solar e condições de oxigenação, assim como de reações foto e bioquímicas (STETER et al., 2018).

No Brasil, a lista de conservantes permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes é regulamentada pela Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a qual estabelece as concentrações máximas de diferentes espécies químicas. Para os parabenos, a Anvisa determina que as formulações não possam conter mais que 0,4% de cada parabeno nem somar mais do que 0,8% de parabeno total na sua composição (ANVISA, 2012).

Os efluentes aquosos são tratados principalmente por tecnologias convencionais, como tratamento aeróbico e anaeróbico e coagulação química (THOMPSON et al., 2001; LU et al., 2018), porém essas técnicas não são capazes de remover todos os compostos nocivos das águas residuais ou podem gerar uma grande quantidade de resíduos tóxicos (LU et al., 2018).

Na prática, outros processos são aplicados em conjunto com esses tratamentos primários para melhorar os resultados da purificação. Esses processos envolvem: as tecnologias com uso de membranas (ORTIZ et al., 2018), fotocatalise (XIAO et al., 2017; KOTZAMANID et al., 2017), adsorção (CHEN et al., 2017), processos oxidativos avançados (GOMES et al., 2018) e ozonização (GOMES et al., 2019).

Entre as várias maneiras de tratamento dos parabenos, os processos de oxidação avançada (POA) se destacam por poderem efetivamente ser usados na eliminação completa de componentes tóxicos, uma vez que, em geral, destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase, gerando assim resíduos ambientalmente mais aceitáveis (PANIZZA; CERISOLA, 2001; LIU et al., 2007, SAIED et al., 2018).

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa é avaliar a remoção de metil parabeno e propil parabeno em amostras ambientais aquosas sintéticas via aplicação de processos de ozonização em meio ácido (pH = 5), meio alcalino (pH = 10) e catalítico (Mn^{2+} /pH = 3).

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

O metil parabeno e o propil parabeno comerciais (pureza > 99%) e os padrões analíticos para HPLC dos parabenos foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. HCl, NaOH, FeCl₂, CuCl₂, NiCl₂ e MnCl₂ anidros de grau analítico foram fornecidos pela Dinâmica®. Água ultra-pura (0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQQS - MK3 Elga foi utilizada para a preparação dos efluentes aquosos. A acetonitrila de grau cromatográfico usada nas determinações por HPLC dos parabenos foi adquirida da J.T. Baker®.

2.2 Estudos de degradação

2.2.1 Ozonização: efeito das variáveis operacionais

Para o estudo da dosagem inicial de O₃ sobre a degradação dos parabenos foi preparada uma solução aquosa de metil parabeno na concentração de 50 mg/L. As concentrações de O₃ testadas variaram entre 50 e 100 g/m³. Para avaliar o efeito da concentração inicial de parabenos sobre a remoção de parabenos foram empregadas soluções de metil e propil parabenos nas concentrações de 5, 10, 25, 40 e 50 mg/L mantendo-se constante a dosagem ideal de O₃ encontrada no teste de determinação da dosagem ótima deste oxidante. Também foi avaliada a influência do pH (3, 5, 8 e 10) sobre a eficiência de degradação. O pH das soluções iniciais de parabenos foi ajustado pela adição de HCl 1 M ou NaOH 1 M ao meio.

Todos os testes foram realizados em triplicatas, e os experimentos foram conduzidos em reator batelada com volume útil de 100 mL mantido sob agitação constante de 150 rpm e a temperatura ambiente (27 °C) utilizando um sistema de geração de ozônio Remo Corporation AN/DG Series acoplado a um concentrador de oxigênio Sysmed, modelo OT-Elite 5, o qual gera O₂ com pureza de 98%.

A ozonização direta das soluções aquosas de metil parabeno (MP) e propil parabeno (PP) foi conduzida a temperatura ambiente e a pH = 5, o qual é muito próximo do pH das soluções de parabenos testadas, que variaram entre 5,5 e 6,0. As concentrações de metil parabeno e de propil parabeno foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Varian ProStar) a 256 nm usando coluna ODS Hypersil C18 (4,6 × 250 mm, 5 μm) e fase móvel acetonitrila/água 40:60 (v/v) em modo isocrático e sob fluxo de 1 mL/min (DHAKA et al., 2017). A ozonização em meio alcalino dos parabenos foi realizada a pH = 10. A ozonização catalítica homogênea foi conduzida a pH = 3 na presença de metais como o Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺ a uma concentração de 20 mM, conforme estabelecido por Assalin e Silva (2006) e Kasprzyk-Hordern (2003). Essa concentração corresponde a teores médios de 1,1 a 1,3 mg/L dos cátions.

2.3 Estudo Cinético

Os perfis cinéticos a temperatura ambiente (27°C) para as soluções aquosas contendo os parabenos (metil e propil) segundo os tratamentos aplicados foram interpretados segundo o modelo cinético de primeira ordem.

O modelo cinético de primeira ordem está apresentado na Eq. 1.

$$-\frac{d_c}{d_t} = k_1 C \quad (1)$$

Onde: *C* é a concentração da molécula-alvo na amostra a um dado tempo *t* e *k₁* (min⁻¹) é a constante cinética de primeira ordem.

A linearização da Eq. 1 permite a obtenção direta do valor de *k₁*, de acordo com a Eq. 2.

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (2)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial da substância poluente.

2.4 Análise dos coprodutos e teste de toxicidade

Para a caracterização dos parabenos e seus coprodutos reacionais de degradação, realizaram-se varreduras espectrais no UV-Vis (190 - 1100 nm) em um espectrofotômetro Thermo Genesys 10 UV utilizando cubeta de quartzo retangular com caminho ótico de 1 cm. Experimentalmente, foram analisadas as transições e bandas características dos parabenos a 190 - 210 nm (aromática $\pi \rightarrow \pi^*$, banda E2 e $n \rightarrow \pi^*$ da carboxila) e 255 - 258 nm (aromática $\pi \rightarrow \pi^*$, banda B).

A concentração residual de ozônio na fase aquosa foi determinada pelo método espectrofotométrico do reagente índigo II a 660 nm em equipamento UV-Vis Thermo Genesys 10 UV (BADER; HOIGNÉ, 1981).

Testes de toxicidade frente à *Artemia Salina* (*Branchipus stagnalis*) foram realizados a partir das metodologias de Meyer et al. (1982) e Ama-

rante et al. (2011) com adaptações. Inicialmente preparou-se uma solução com sal marinho na concentração de 30 g/L em água destilada. Essa solução foi utilizada para eclosão dos ovos de *Artemia Salina* e no preparo das demais diluições das amostras. Os ovos foram colocados para eclodir na solução salina por 48 horas com iluminação artificial e a temperatura entre 26 e 29 °C. Cerca de 30 larvas de *Artemia Salina* com idade de 48 h foram transferidas para tubos contendo as amostras tratadas do efluente. As larvas de *Artemia Salina* foram incubadas sob iluminação artificial, e após 24 h o número de organismos imóveis foi contado. Os testes foram acompanhados de controle negativo (somente água salina) e realizados em triplicatas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Influência dos parâmetros operacionais

A Tabela 1 apresenta os resultados das variáveis operacionais utilizadas na degradação do metil e propil parabenos.

Tabela 1 - Efeito das variáveis operacionais na ozonização dos parabenos a 27 °C.

Teste	Condições				
	Efeito da dosagem de O_3 , C_0 (MP) = 50 mg/L, pH = 5.				
Degradação MP	56 g/m ³	66 g/m ³	79 g/m ³	97 g/m ³	
	47,8% ± 0,22	50,3% ± 0,26	57,2% ± 0,12	52,9% ± 0,33	
	Efeito da concentração inicial. 79 g O_3 /m ³ , pH = 5.				
	5 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	40 mg/L	50 mg/L
Degradação MP	100% ± 0,02	100% ± 0,05	91,1% ± 0,22	60,3% ± 0,34	53,2% ± 0,12
Degradação PP	100% ± 0,05	100% ± 0,05	95,1% ± 0,25	74,7% ± 0,22	62,7% ± 0,29
	Efeito do pH. 79 g O_3 /m ³ , C_0 = 50 mg/L.				
	3	5	8	10	
Degradação MP	39,3% ± 0,17	53,2% ± 0,29	97,6% ± 0,21	99,4% ± 0,24	
Degradação PP	43,3% ± 0,25	62,7% ± 0,17	100% ± 0,05	100% ± 0,05	
	Efeito do catalisador (20 mM). 79 g O_3 /m ³ , C_0 = 50 mg/L, pH = 3.				
	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	
Degradação MP	29,3% ± 0,21	56,1% ± 0,29	83,7% ± 0,37	97,4% ± 0,12	
Degradação PP	54,7% ± 0,16	64,7% ± 0,29	86,5% ± 0,17	100% ± 0,05	

MP = Metil parabenos; PP = Propil parabenos.

A Tabela 1 mostra um efeito positivo da dosagem de O_3 na ozonização direta a pH = 5 para a degradação do metil parabenos. A injeção direta de O_3

a 79 g/m³ e pH = 5 foi capaz de degradar 100% de ambos os parabenos nas concentrações de 5 e 10 mg/L. Para 25 mg/L dos parabenos houve

remoção de até 95% e 91% de PP e MP, respectivamente. Na concentração de 40 mg/L houve redução das conversões para o propil e metil parabenos. A 50 mg/L a degradação foi inibida, correspondendo a eficiências máximas de conversão de 62,7% para o PP e 53,2% para o MP.

Tay et al. (2010a) também observaram que a taxa de degradação de parabenos aumenta proporcionalmente com a dose de O_3 . À medida em que a dose de O_3 aumenta, a pressão parcial do ozônio também aumenta, favorecendo a taxa de degradação dos parabenos. Conforme relatado por Doná et al. (2018) a degradação de metil parabeno aumenta proporcionalmente com a dosagem de O_3 entre 10 - 30 g/m³, devido ao aumento da interface de contato gás-líquido. Os autores também observaram uma redução de aproximadamente 38% da conversão de metil parabeno ao aumentar a vazão de 30 mg O_3 /L para 50 mg O_3 /L.

Em meio alcalino, a degradação das moléculas foi elevada tanto a pH = 8 como a pH = 10, alcançando 100% de remoção para o propil parabeno e eficiências superiores a 97% para o metil parabeno em ambos os pH. Particularmente, o pH = 10 se mostra mais aplicável em função dos compostos ácidos que se formam nos processos oxidativos, os quais podem consumir os anions OH⁻ do meio, reduzindo a alcalinidade e inibindo a formação dos radicais •OH. Resultado semelhante foi encontrado por Hu et al. (2019), os quais verificaram que a taxa de degradação do metil parabeno foi mais eficiente a pH = 10,9 usando um fotocatalisador tipo hidrogel sintetizado via polimerização por irradiação e ativado por peroxi monossulfato.

Doná et al. (2018) relataram que a taxa da degradação aumenta quando há aumento do pH, o que pode ser atribuído a maior eficiência na geração de radicais hidroxilas em meio alcalino. Em pH ácido, o ozônio está disponível como ozônio molecular e em pH alcalino, ele se decompõe em

oxidantes secundários como •OH (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). De acordo com Lin et al. (2009), a catálise do metil parabeno torna-se mais eficiente quando o pH da reação é maior do que o valor do pKa do MP (pKa = 8,17).

Os resultados mostraram a pH = 3 menores eficiência de degradação, respectivamente de 39,3% e 43,3% para o MP e PP. Esses valores são semelhantes aos encontrados por Kasprzyk-Hordern et al. (2008), que verificaram menor eficiência na degradação de metil parabeno em condições ácidas (pH = 3) com uso de lodos ativados.

Entre os íons metálicos utilizados na ozonização catalítica homogênea a pH = 3 dos parabenos, o Fe²⁺ foi o íon que produziu a menor taxa de remoção, correspondentes a 29,3% de MP e 54,7% de PP. A baixa eficiência na degradação pode estar relacionada à formação de precipitados de ferro (fase heterogênea), e foi observada visualmente durante o tratamento, diminuindo a disponibilidade do cátion metálico no meio.

O Cu²⁺ apresentou eficiências superiores ao Fe²⁺, com médias de 56% para o MP e 65% para o PP, as quais são bem inferiores às degradações de 83,7% e 86,5 alcançadas com o Ni²⁺. Por fim, as maiores atividades catalíticas foram observadas na presença de Mn²⁺, que mostrou eficiências de degradação de 97,5% para o metil parabeno e 100% para o propil parabeno.

Andreozzi et al. (1992) avaliaram a ozonização de soluções aquosas de ácido oxálico (0,0014 M) na presença de íons Mn²⁺ em diferentes concentrações e observaram que o cátion metálico leva à formação de um complexo orgânico metal/ácido que reage facilmente com o O_3 , produzindo CO₂, O₂ e radicais •OH.

Corroborando o presente estudo, Assalin e Silva (2006) avaliaram a ozonização do fenol em processos catalisados pelos íons Mn²⁺ e Cu²⁺ (20 mM) a diferentes pH. A remoção de carga or-

gânica (TOC/TOC_0) na ozonização direta a pHs 3 e 10 apresentou valores inferiores a 25%. Por outro lado, nos sistemas catalíticos tipo Cu^{2+}/O_3 e Mn^{2+}/O_3 a pH = 3 as degradações foram de aproximadamente 50 e 60% para o Cu^{2+} e Mn^{2+} para 10 min de tratamento.

Gracia, Aragües e Ovelheiro (1996) verificaram a influência dos íons metálicos Fe^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} e Ag^+ (0,06 mM) na eficiência do processo de ozonização alcalina (pH = 10) de soluções aquosas contendo ácido húmico (2 mg/L). Dentre os íons metálicos estudados, o Mn^{+2} apresentou a maior remoção de TOC (62,3%) seguido pelo Ag^+ (61%) e o Cd^{+2} (58,3%). As menores remoções foram encontradas para o Co^{+2} (30,6%).

Adicionalmente, neste estudo não foi verificada redução da eficiência de degradação dos parabenos na presença dos ânions CO_3^{2-} , HCO_3^- e

HPO_4^{2-} para concentrações testadas de 5 mM, permanecendo a taxa de degradação na presença desses eletrólitos superior a 97% após 3 min de tratamento. Esse resultado provavelmente está associado à alta concentração de ozônio utilizada, a atividade do catalisador e a alcalinização do meio decorrente da dissolução dos sais, o que favorece um excesso de radicais $\bullet OH$ no meio, mantendo elevada a eficiência reacional.

3.2 Cinética

Para avaliação da cinética de degradação dos parabenos segundo os processos de ozonização em meio ácido, alcalino e catalítico, foram realizados estudos usando uma concentração inicial de poluente de 50 mg/L e dosagem constante de O_3 de 79 g/m³, conforme descrito na Fig. 1.

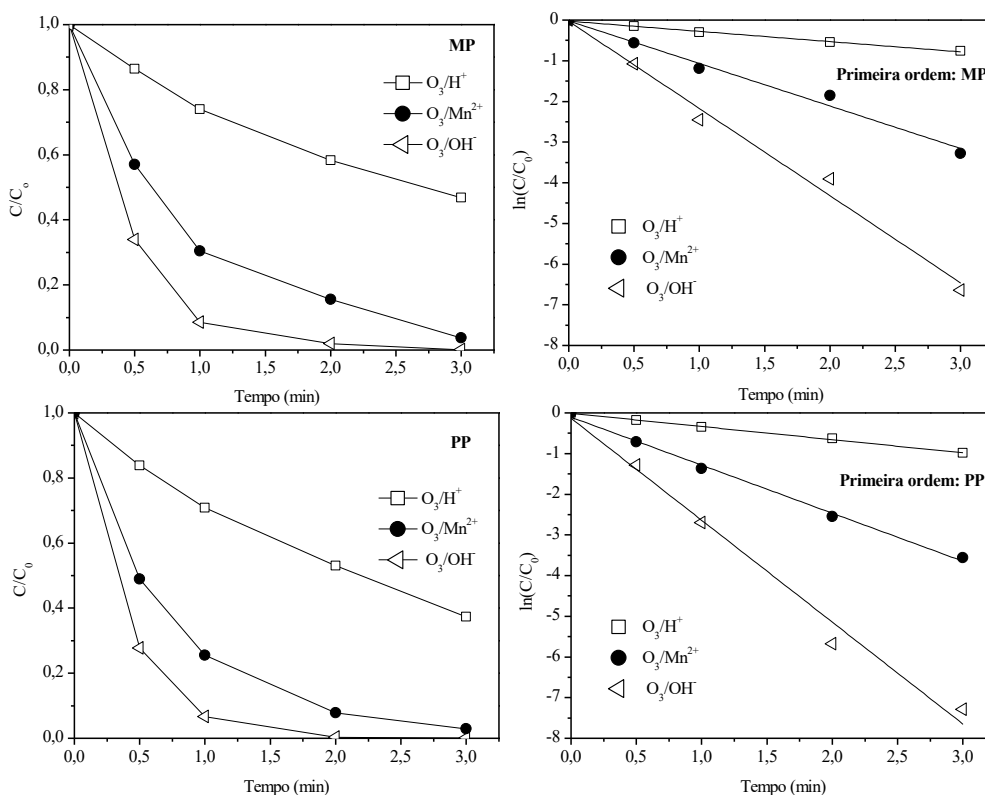


Figura 1 - Cinética de degradação a 27°C para o metil paraben (MP) e propil paraben (PP) via processos de ozonização ácida, catalítica e alcalina.

A Tabela 2 apresenta o parâmetro cinético correspondente ao modelo de primeira ordem para

os processos de ozonização em estudo a temperatura ambiente.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a 27°C para diferentes processos de ozonização de metil e propil parabenos segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $Q (\text{O}_3) = 79 \text{ g/m}^3$.

Composto	O_3/H^+ (pH = 5)		$\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ (20 mM) pH = 3		O_3/OH^- (pH = 10)	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Metil parabeno	0,262	0,997	1,054	0,990	2,157	0,990
Propil parabeno	0,327	0,999	1,227	0,993	2,566	0,990

As conversões de metil parabeno para os processos de ozonização direta (O_3 , pH = 5), ozonização catalítica ($\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$, pH = 3) e ozonização alcalina (O_3/OH^- , pH = 10) foram de 53,2%, 96,2% e 99,9%, respectivamente, o que mostra a importância dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados em meio básico e na superfície do catalisador para a completa conversão dos parabenos. Os resultados para o propil parabeno foram ainda mais elevados, mostrando conversões de 62,7%, 97,1% e 99,9%, na mesma ordem dos processos citada anteriormente.

Notadamente, os parabenos apresentaram elevada conversão em todos os sistemas reacionais empregados, o que provavelmente está associado à elevada concentração de O_3 presente no reator em função da alta vazão de entrada de 79 g/m^3 do oxidante.

Em geral, o modelo de primeira ordem ajustou bem os dados experimentais com valores de R^2 variando entre 0,990 e 0,999 e desvios padrões entre 0,001 e 0,002. Já os resultados da constante de velocidade de primeira ordem (k_1 , min^{-1}) aumentaram na ordem: $k_1(\text{O}_3/\text{OH}^-) > k_1(\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}) \gg k_1(\text{O}_3/\text{H}^+)$.

Para o metil parabeno, as razões $k_1(\text{O}_3/\text{Mn}^{2+})/k_1(\text{O}_3/\text{H}^+)$ e $k_1(\text{O}_3/\text{OH}^-)/k_1(\text{O}_3/\text{Mn}^{2+})$ foram de 4,02 e 2,05. Para o propil parabeno, essas razões foram de 3,75 e 2,09.

Adicionalmente, quando se comparam as razões das constantes de velocidade entre as mo-

léculas para cada processo estudado por meio das relações, $k_1(\text{PP/MP})_{(\text{ácido})}$, $k_1(\text{PP/MP})_{(\text{alcalino})}$ e $k_1(\text{PP/MP})_{(\text{catalítico})}$, encontramos para os processos de ozonização estudados valores de $k_1(\text{PP/MP})$ na ordem: 1,25 (processo ácido) > 1,19 (processo alcalino) \geq 1,16 (processo catalítico). Esses valores denotam cinéticas comparativamente mais rápidas para o propil parabeno em relação ao metil parabeno em todas as condições reacionais testadas.

Tay et al. (2010a) estudaram a cinética de degradação competitiva de fenol e nitrobenzeno com os parabenos: metil parabeno, etil parabeno, propil parabeno, butil parabeno e benzil parabeno ($4 \mu\text{M}$) em solução aquosa com O_3 a pH = 2, 6 e 12 e temperatura entre 25 e 30°C. A decomposição de parabenos sob uma corrente de $0,70 \text{ g O}_3/\text{h}$ foi melhor ajustada por uma cinética de segunda ordem na presença tanto de fenol como de nitrobenzeno. Em pH = 10, as constantes de velocidade de segunda ordem foram até 104 maiores do que a pH = 6,0 e 107 vezes superiores às encontradas em meio ácido.

Petala et al. (2015) avaliaram a cinética da degradação do etil parabeno ($300 \mu\text{g/L}$) por radiação solar simulada na presença de catalisadores de TiO_2 (500 mg/L) e observaram que o modelo de primeira ordem ajusta bem os dados experimentais ($R^2 > 0,975$).

Dhaka et al. (2017) avaliaram a cinética de degradação do metil parabeno em fase aquosa

usando persulfato ativado por UV. O efeito da concentração inicial de metil parabeno e persulfato em pH = 6,5 foi avaliado em um tempo de reação de 90 min. Os autores mostraram que a cinética reacional seguiu um modelo de pseudo primeira ordem, com os valores de k_1 variando entre 0,0152 e 0,110 min^{-1} para dosagens iniciais de persulfato entre 0,5 e 4 mM e de 0,0104 a 0,0781 min^{-1} para concentrações iniciais de metil parabeno entre 19,9 e 65,7 μM (3 a 10 mg/L).

3.3 Caracterização final das soluções e análise dos coprodutos

3.3.1 Espectroscopia no UV-Vis

Ao final de cada processo de ozonização foram analisados qualitativamente os espectros de absorção molecular das soluções tratadas (Fig. 2), visando avaliar a redução das intensidades das bandas características dos parabenos e seus possíveis coprodutos de degradação.

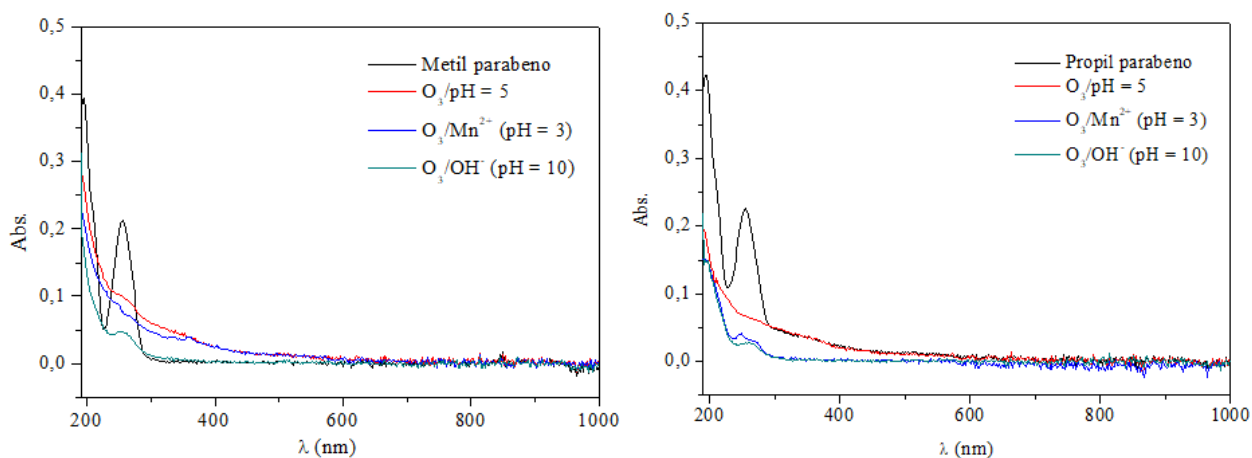


Figura 2 - Análise comparativa da variação espectral no UV-Vis do metil e propil parabenos após degradação via processos de ozonização ácida, catalítica e alcalina.

De forma geral, na região ultravioleta dos espectros (200 – 340 nm) observa-se que os tratamentos determinaram uma redução significativa da banda a 256 nm correspondente às transições eletrônicas da cadeia aromática do benzeno, sugerindo a ruptura da mesma e a formação de outros compostos orgânicos mais simples, porém de toxicidade desconhecida. A banda a 195 nm mostra também elevada redução nos processos de ozonização em meio ácido (pH = 5) e catalítico ($Mn^{2+}/pH = 3$). Em meio ácido, as reações com o O_3 tendem a ser seletivas com o ataque principal aos centros nucleofílicos representados pelas duplas aromáticas (ASSALIN; DURÁN, 2016).

Na ozonização em meio alcalino, processo O_3/OH^- , a banda a 195 nm praticamente não sofre redução, indicando que a ação dos radicais $\bullet OH$ pode ter promovido a formação de novos compostos, em geral, mais refratários, representados por ácidos carboxílicos de cadeia curta, aldeídos, fenóis dihidroxilados, dióis, cetonas, etc, conforme relatado nos estudos de identificação de coprodutos da degradação de parabenos executados por Tay et al. (2010b) e Hu et al. (2019).

Angelov et al. (2008) relatam que em pH inferiores a 3 a protonação do parabeno ocorre no átomo de oxigênio do éster. Para valores de pH entre 3 e 6,5, como os avaliados nos tratamentos desta pesquisa, os parabenos apresentam-se

predominantemente na forma não dissociada, o que favorece a reação direta com o O₃. Em pH superiores a 6,5, os parabenos se encontram na forma dissociada, o que favorece o ataque não seletivo dos radicais •OH.

A espectroscopia no UV-Vis foi também utilizada para a determinação dos teores residuais de O₃ pós-tratamento. Quantitativamente, as concentrações de O₃ encontradas nas soluções aquosas tratadas se situaram entre 0,1 e 0,2 mg/L, as quais são inferiores às relatadas por Miranda (2014). Thiagarajah et al. (2016) relatam que residuais de O₃ abaixo de 0,2 mg/L apresentam chance mínima de gerarem coprodutos indesejáveis ou que comprometam o sistema reacional.

3.3.2 Teste de toxicidade

A *Artemia salina* é um importante organismo para a detecção de metabólitos formados durante o monitoramento e tratamento de poluentes. Na prática, as curvas de mortalidade são o passo inicial para o cálculo da dosagem ou concentração letal suficiente para matar 50% dos microrganismos em uma comunidade aquática (LD50). A estimativa da LD50 pode ser descrita a partir metodologia estatística de *Probit Analysis* desenvolvida por Finney (1952). A *Probit Analysis* é considerada a metodologia preferencial para a compreensão das relações dose-resposta em sistemas biológicos.

A curva de mortalidade para as soluções aquosas dos parabenos puros em estudo está apresentada na Fig. 3 a seguir.

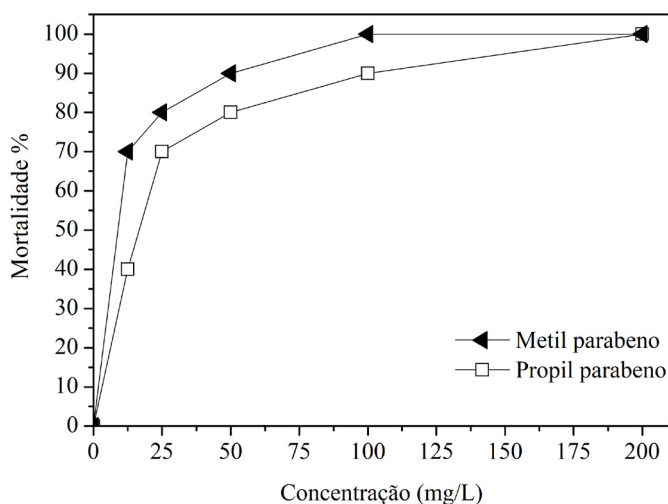


Figura 3 - Curvas concentração-resposta para *Artemia salina* sob exposição às soluções aquosas de metil e propil parabenos.

O tratamento matemático da Fig. 3 permitiu estimar valores da LD₅₀ de 4,97 mg/L para o metil parabeno e de 15,2 mg/L para o propil parabeno. Esses resultados mostram a maior toxicidade do éster metílico nas condições experimentais utilizadas.

A Tabela 3 apresenta os resultados da toxicidade dos efluentes de parabenos subme-

tidos aos diferentes processos de ozonização em estudo.

A Tabela 3 mostra que as soluções tratadas por ozonização catalítica (O₃/Mn²⁺, pH = 3) não apresentaram mortalidade frente à *A. salina*, mesmo na presença do íon metálico Mn²⁺, que na concentração utilizada não se mostrou nocivo ao organismo estudado.

Tabela 3 – Resultado do teste de toxicidade com *Artemia salina* em 24 h para as soluções aquosas de parabenos tratadas por diferentes processos de ozonização.

Amostra	C_0 (mg/L)	Tratamento	Larvas mortas em 10 organismos
MP	25	–	8
MP	50	–	9
MP	25	O_3 (pH = 5)	3
MP	50	O_3/Mn^{2+} (pH = 3)	0
MP	50	O_3/OH^- (pH = 10)	6
PP	25	–	7
PP	50	–	8
PP	25	O_3 (pH = 5)	0
PP	50	O_3/Mn^{2+} (pH = 3)	0
PP	50	O_3/OH^- (pH = 10)	4

MP = Metil parabeno, PP = Propil parabeno.

Por outro lado, os efluentes tratados pelo sistema alcalino (O_3 , pH = 10) denotam a presença de espécies tóxicas na solução final, apresentando mortalidades em 24 h de 60% para o metil parabenos e de 40% para o propil parabenos, o que corrobora os valores estimados anteriormente para as LD_{50} , que mostraram ser o metil parabenos uma espécie mais tóxica frente a *A. salina*. A LD_{50} de 4,97 mg/L para o metil parabenos é aproximadamente três vezes menor do que a observada para o propil parabenos (15,2 mg/L).

Para o sistema ácido (O_3 , pH = 5), as mortalidades foram de 30% para o metil parabenos e nulas para o propil parabenos. Entretanto, nesse processo os resultados são limitados ao tratamento de uma solução a 25 mg/L dos parabenos. A 50 mg/L e pH = 5, as baixas degradações dos parabenos são, em perspectiva, fatores muito restritivos à sobrevivência de *A. salina* no efluente tratado.

A atividade biológica de uma substância pode depender de suas interações com outros componentes da solução. No caso da oxidação de moléculas orgânicas, raramente uma única molécula é responsável por um determinado efeito tóxico (COSTA et al., 2008).

Tay et al. (2010b) relaciona que a ozonização das soluções de parabenos leva à formação de refratários

(fenol, derivados benzênicos polihidroxilados etc.), o que aumenta a toxicidade em alguns sistemas.

Gomes et al. (2017) usaram o método *Probit*, o mesmo empregado neste trabalho, para estimar a toxicidade e a LD_{50} frente a *C. Fluminea* para soluções aquosas de parabenos tratadas com catalisadores a base de metais nobres (Pd, Au, Ag) suportados em TiO_2 . Os autores encontraram mortalidades de 50% para contatos de 72 h para soluções 56% v/v dos parabenos individuais.

Doná et al. (2018) avaliaram a toxicidade de soluções aquosas de metil parabenos frente a *A. salina* pós-tratadas pelos processos. Os autores relataram toxicidades de, aproximadamente, 0%; 17% e 0%, respectivamente para os processos O_3 , O_3/UV e $O_3/UV/TiO_2$ após 24 h de incubação dos microcrustáceos. Em 24 h, os novos valores foram de, aproximadamente, 17%; 45% e 27%. Esses valores, relativamente baixos, são semelhantes aos encontrados na presente pesquisa para os parabenos em estudo.

4 CONCLUSÕES

De acordo com as condições operacionais estudadas, uma dosagem de O_3 de 79 g/m³ em pH = 5 permite degradações completas do metil e propil parabenos até uma concentração limite de 25 mg/L, não apresentando bons resultados a concentrações superiores. A elevação do pH para a faixa alcalina favorece as maiores conversões pela ação conjunta dos radicais $\bullet OH$ formados, eliminando as limitações reacionais do meio ácido.

Nas condições operacionais otimizadas, o comportamento de degradação foi do tipo: O_3/OH^- (pH = 10) > O_3/Mn^{2+} (pH = 3) > O_3 (pH = 5), explicado em termos da ação oxidante não seletiva dos radicais $\bullet OH$ no sistema alcalino e da ação catalítica do Mn^{2+} , o qual atua gerando também radicais $\bullet OH$ no meio reacional.

Do ponto de vista cinético, o modelo de primeira ordem ajustou de forma adequada os resultados experimentais, sendo a ozonização alcalina o processo que apresentou as maiores constantes de velocidade de primeira ordem para ambos os parabens.

Análises de ecotoxicidade frente à *Artemia Salina* dos efluentes tratados mostraram baixas toxicidades para os processos de ozonização ácida e catalítica com Mn^{2+} . De outra forma, a ozonização em meio alcalino apresentou efluentes mais tóxicos, o que pode ser atribuído à natureza dos coprodutos formados devido à ação oxidativa dos radicais hidroxil no meio.

5 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

6 REFERÊNCIAS

AMARANTE, C. B. et al. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazônica**, v. 41, p. 431-434, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672011000300015>

ANDREOZZI, R. et al. The Kinetics of Mn (II) – catalyzed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. **Water Research**, v. 26, p. 917-921, 1992. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90197-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90197-C)

ANGELOV, T., VLASENKO, A., TAHKOV, W. HPLC determination of pKa of parabens and investigation of their lipophilicity parameters. **J. Liquid. Chromatogr. Related Technol.**, v. 31, p. 188 – 197, 2008. <https://doi.org/10.1080/10826070701738787>

ANVISA. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Formulário nacional da farmacopeia brasileira**. Brasília, DF, 2. ed., 2012. 224 p. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/arquivos/2012/FNFB%202_Revisao_2_COFAR_setembro_2012_atual.pdf. Acesso em: 10 jan. 2019.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn^{2+} e Cu^{2+}) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100006>

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação do ozônio no tratamento de resíduos: Ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 2-13, 2016. Corpus ID: 172009501

BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Research**, v. 15, p. 449-456, 1981. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90054-3)

BŁĘDZKA, D.; GROMADZIŃSKA, J.; WAŚOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environ. Int.**, v. 67 p. 27-42, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.02.007>

CHEN, H. W.; CHIOU, C. S.; CHANG, S. H. Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group. **Powder Technology**, v. 311, p. 426-431, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.060>

COSTA, C. R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

DANISH EPA. Danish Ministry of Environment. Environmental Protection Agency. **Survey of parabens**. Part of the LOUS - Review, Environmental Project n.1474, 2013.

DHAKA, S. et al. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 11-19, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.085>

DOLZAN, M. D. **Desenvolvimento de método rápido para análise simultânea de metil, etil, propil e butilparabeno em amostras cosméticas e farmacêuticas e estudos de interação com macromoléculas biológicas utilizando eletroforese capilar**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2012. <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/99465>

DONÁ, G. et al. Efficient remove methylparaben by ozonation process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 1-14, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1886-5>

FINNEY, D. J. **Probit Analysis**. Cambridge, England, Cambridge University Press, 1952. <https://doi.org/10.1002/jps.3030411125>

GOMES, J. F. et al. Noble metal-TiO₂ supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 148-159, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.001>

GOMES, F. E. R. et al. Photolysis of parabens using medium-pressure mercury lamps: Toxicity effects in MCF7, Balb/c 3T3 cells and *Ceriodaphnia dubia*. **Chemosphere**, v. 2008, p. 325-334, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.135>

GOMES, J. F. et al. Study of the influence of the matrix characteristics over the photocatalytic ozonation of parabens using Ag-TiO₂. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1468-1477, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.430>

GRACIA, R.; ARAGÜES, J. L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts. **Ozone: Science & Engineering**, v. 18, p. 195-208, 1996. <https://doi.org/10.1080/01919519608547326>

- HU, Y. et al. Degradation of methylparaben using BiOI-hydrogel composites activated peroxymonosulfate under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 200-211, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.217>
- KASPRZYK-HORDERN, B., ZIÓLEK, M., NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00326-6)
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498-3518, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>
- KOTZAMANIDI, S. et al. Solar photocatalytic degradation of propyl paraben in Al-doped TiO_2 suspensions. **Catalysis Today**, v. 313, p. 148-154, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.006>
- LI, W.; BINGNAN M.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>
- LIN, Y. et al. Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO_2 : multivariable experimental design and mechanism, **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 88, p.32-41, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.026>
- LIU, R. et al. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 1-6, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.002>
- LU, J. et al. Biodegradation of four selected parabens with aerobic activated sludge and their transesterification product. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 156, p. 48-55, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.078>
- MEYER, B. N. et al. Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v.45, n. 1, p.31-34, 1982. <https://doi.org/10.1055/s-2007-971236>
- MIRANDA, N. D; OLIVEIRA, E. L; SILVA, G. H. R. Study of constructed wetlands effluent disinfected with ozone. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 1, p.108-113, 2014. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.202>
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow processes a comparative study. **Chemical. Engineering Journal**. v. 48, n. 19, p. 297-303, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.036>
- NAKADA, N. et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v.40, p. 3297-3303, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>
- NOWAK, K. et al. Parabens and their effects on the endocrine system. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 474, p. 238-251, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mce.2018.03.014>
- ORTIZ, C. M. L. The use of combined treatments for reducing parabens in surface waters: Ion -exchange resin and nanofiltration. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 228-236, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.150>
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00135-X)
- PETALA, A. et al. Kinetics of ethyl paraben degradation by simulated solar radiation in the presence of N-doped TiO_2 catalysts. **Water Research**, v. 81, p. 157-166, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.056>
- SAEID, S. et al. Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 77-90, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.021>
- SILVA, D. C. et al. Effects of parabens on antioxidant system and oxidative damage in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 85-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.076>
- STETER, J. R.; BRILLAS, SIRÉS, I. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 410-418, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.060>
- TAN, B. L. L. et al. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. **Chemosphere**, v. 69, n. 4, p. 644-654, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.057>
- TAY, K. S. et al. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, v. 81, n. 11, p. 1446-1453, 2010a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.004>
- TAY, K.; RAHMAN, N.; ABAS, M. Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, p. 331-337, 2010b. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0229-7>
- THIAGARAJAH, J. R. et al. Aquaporin-3 mediates hydrogen peroxide-dependent responses to environmental stress in colonic epithelia. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 3, p.568-573, 2016. <https://doi.org/10.1073/pnas.1612921114>
- THOMPSON, G. et al. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 275-286, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2)
- XIAO, X. et al. Rapid microwave synthesis of I-doped $Bi_4O_5Br_2$ with significantly enhanced visible-light photocatalysis for degradation of multiple parabens. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 218, p. 398-408, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.074>