



REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

REVIEW: REMOÇÃO DE PARABENOS POR PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

Amilcar Machulek Junior ¹
* Antonio Kaique Canatto ¹
Diego Aparecido Silva de Brito ¹
Maria Lúcia Ribeiro ¹

REVIEW: PARABENS REMOVAL BY OZONIZATION PROCESS

Recibido el 12 de septiembre de 2021. Aceptado el 25 de abril de 2022

Abstract

The presence of parabens and other emerging compounds in wastewater is a reality that must be studied and discussed by physical, legal and research entities in the environmental and sanitation areas, given their potential risks to human health and natural ecosystems. Understanding these new pollutants is necessary for the development and improvement of effective treatment technologies, as current processes are not able to remove them. Researchers from all over the world study and bet on Advanced Oxidative Processes (AOPs), such as Ozonization process, as one of these solutions. As any other remediation process, important operational parameters must be considered, such as the effects of pH, ozone doses, reaction time and addition of oxidizing agents, catalysts and UV irradiation, given that the simple ozonation process has low rates of mineralization due to the generation of organic compounds refractory to the action of ozone, which will be the subject of this study.

Keywords: parabens, ozonization, AOPs.

¹ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.

* *Autor correspondal:* Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Cidade Universitaria, Campo Grande, Mato Grosso do Sul. 79090-900. Brasil. Email: kaike_canatto@hotmail.com

Resumo

A presença de parabenos e outros compostos emergentes nas águas residuárias é uma realidade que deve ser estudada e discutida por entidades físicas, jurídicas e de pesquisa na área ambiental e do saneamento, frente aos seus potenciais riscos à saúde humana e aos ecossistemas naturais. A compreensão sobre esses novos poluentes é necessária para o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de tratamento eficazes, já que os processos atuais não são capazes de remove-los. Pesquisadores de todo mundo estudam e apostam nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a Ozonização, como uma dessas soluções. Como qualquer outro processo de remediação, deve-se considerar parâmetros operacionais importantes, como os efeitos do pH, doses de ozônio, tempo de reação e adição de agentes oxidantes, catalisadores e irradiação UV, tendo vista que o processo de ozonização simples apresenta baixas taxas de mineralização devido a geração de compostos orgânicos refratários à ação do ozônio, os quais serão tema desse estudo.

Palavras chave: parabenos, ozonização, POAs.

Introdução

Com avanço das cidades e as pressões dos modelos econômicos por recursos naturais, as demandas de água doce aumentaram, ocasionando estresses hídricos na maioria dos países em desenvolvimento (Hansen *et al.*, 2016). As atividades humanas são grandes responsáveis pelo descarte de águas residuárias, contribuindo para a poluição dos ecossistemas naturais (Giannakis *et al.*, 2016).

A presença desses novos compostos nos despejos, conhecidos como poluentes emergentes, são frequentes devido à síntese e uso generalizado de produtos químicos, caracterizados principalmente por sua diversidade e composição química complexa. Os emergentes estão presentes em antibióticos, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios e adoçantes artificiais e são reconhecidos como uma nova classe de contaminantes da água, devido aos seus efeitos adversos comprovados e seus potenciais riscos aos ambientes aquáticos e a saúde humana (Tran *et al.*, 2018).

Um exemplo desses agentes são os parabenos, compostos conhecidos por ésteres do ácido parahidroxibenzóico e utilizados pela indústria como conservantes químicos em cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentos há pelo menos 50 anos (Guo e Kannan, 2013).

A preocupação e os esforços estão concentrados no desenvolvimento de tecnologias apropriadas para sua remoção, tendo em vista que as estações de tratamento convencionais não conseguem removê-los completamente, levando a sua permanência nas águas de superfície, na água potável e no próprio esgoto (Gracia-Lor *et al.*, 2012).

Os processos oxidativos avançados (POAS) são considerados métodos eficientes na remoção desses contaminantes (Rueda-Marquez *et al.*, 2020), principalmente quando comparados aos processos físico-químicos, pois conseguem destruir a molécula alvo ao invés de apenas transferi-la de fase (Moreira *et al.*, 2017). Entre os métodos oxidativos mais empregados estão a ozonização, os processos baseados em radiação UV, os processos de fenton, a fotocatalise e eletrocatalise (Gupta e Garg, 2017).

O ozônio tem sido amplamente utilizado para a remoção de contaminantes orgânicos, além de ser um poderoso gás desinfetante capaz de remover microorganismos da água (Chen *et al.*, 2012). Um aspecto levantado em diversos estudos, considerado como limitante, é que ozônio tem forte desempenho de oxidação, porém baixo desempenho de mineralização, tendo em vista que o processo degrada os compostos orgânicos originais em ácidos carboxílicos de cadeia curta, mas não completamente em água e gás carbônico. Assim, facilmente são formados subprodutos que tendem a ser mais biodegradáveis e polares do que seus compostos originais (Lee *et al.*, 2012). Uma estratégia adotada é a adição de semicondutores (TiO₂, ZnO, etc) e agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na ozonização, acelerando a decomposição do ozônio e aumentando a produção dos radicais hidroxila não seletivos (Von Sonntag e Von Gunten, 2012).

Assim, este estudo tem objetivo de apresentar um panorama atual a respeito da ocorrência e dos processos de remediação dos parabenos baseados nos processos de ozonização, servindo como subsídio para novas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias dentro da foto e eletroquímica ambiental.

Parabenos e o Meio Ambiente

A eminente crise hídrica e a poluição ambiental em todo mundo são provenientes das atividades humanas que constantemente liberam produtos químicos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente, causando perda da qualidade da água para consumo e afetando o equilíbrio dos meios naturais (Sirés *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2017).

Cerca de 70 a 90% da água doce disponível é utilizada para produção de alimentos, onde grande parte dessa água é devolvida contendo nutrientes e contaminantes adicionais, ameaçando a própria segurança alimentar, o acesso a água potável e riscos à saúde humana (Corcoran *et al.*, 2010). Chamamos esses despejos de águas residuárias. Segundo Ratola, *et al.*, 2012, a composição e qualidade das águas residuárias variam de acordo com a sua origem, onde a diversidade de contaminantes é ainda maior quando se trata dos efluentes provenientes das indústrias.

De fato, novos poluentes são frequentemente encontrados nos efluentes devido a síntese industrial e o uso generalizado de produtos químicos em nosso cotidiano. Esses compostos são

conhecidos por poluentes emergentes ou recalcitrantes e são destacados por sua composição química complexa (Tran *et al.*, 2018), nos quais os processos de tratamento convencionais não conseguem removê-los (Batt *et al.*, 2017).

Esses contaminantes estão presentes em medicamentos, produtos de higiene pessoal, filtros solares, aditivos alimentares, aditivos plásticos, hormônios, estimulantes, pesticidas, entre outros, segundo Hilton e Thomas (2003), onde são prontamente excretados na urina e nas fezes, indo parar nas estações de tratamento de águas residuárias (Jones *et al.*, 2005).

Dentro desse universo, estão o grupo dos parabenos, compostos orgânicos formados pelos ésteres do ácido *p*-hidroxibenzoico (Boberg *et al.*, 2010), empregados como conservantes na indústria cosmética, farmacêutica e de higiene pessoal (Ocaña-González *et al.*, 2015). São classificados de acordo com o substituinte ligado à estrutura do ácido *p*-hidroxibenzoato, podendo ser de cadeia alquílica ou anel aromático. Os mais comuns são os de cadeia linear, como o Metilparabeno (MeP), o Etilparabeno (EtP), o Propilparabeno (PrP), o Butilparabeno (BuP) e Pentilparabeno (PeP) (Soni *et al.*, 2002; Soni *et al.*, 2005; Błędzka *et al.*, 2014). Os de cadeia ramificada são exemplificados pelo Iso-propilparabeno (iso-PrP) e Iso-butilparabeno (iso-BuP) e os aromáticos pelo Benzilparabeno (BeP) (Soni *et al.*, 2005; Boberg *et al.*, 2010; Błędzka *et al.*, 2014). Suas propriedades físico-químicas variam em função do tipo de substituinte como, por exemplo, a solubilidade em água reduz com o aumento da cadeia alquílica presente (Soni *et al.*, 2005; Błędzka *et al.*, 2014).

Nowak, *et al.*, 2018 afirmam que os parabenos são onipresentes no ambiente humano, *fundamentado* no fato de que além da síntese industrial, alguns deles são produzidos naturalmente por plantas e bactérias, como por exemplo, as da família Microbulbifer (Peng *et al.*, 2006). Entretanto, é evidente que a maior contribuição para o reservatório de parabenos no meio vem da indústria, devido a alguns fatores atrativos como a alta eficiência e baixos custos de produção (US EPA, 2002) e as propriedades antibacterianas e antifúngicas comprovadas (Soni *et al.*, 2002; Soni *et al.*, 2005).

Investigações mostraram que os parabenos são encontrados em diferentes corpos d'água (rios, lagos, etc.), na água potável, no solo e nos sedimentos, e até mesmo no ar atmosférico (Gao *et al.*, 2014). No entanto, sua presença é ainda mais significativa nos efluentes de unidades de tratamento de esgoto, o que evidencia sua baixa tratabilidade nesses sistemas convencionais de tratamento (Karthikraj *et al.*, 2017).

Diversos estudos se dedicaram a avaliar a ocorrência e distribuição temporal de parabenos e seus metabólitos nos ecossistemas naturais, como é listado na Tabela 1. Albero *et al.*, 2012, por exemplo, investigaram a ocorrência de parabenos em lodo de esgoto de estações de tratamento

de águas residuárias (ETARs) na cidade de Madrid, Espanha, demonstrando sua presença mesmo em baixas concentrações (ng/g, peso seco). O estudo sugere que o lodo pode ser empregado como fertilizante ou corretivo agrícola, sem representar riscos para o homem ou meio ambiente. Karthikraj *et al.*, 2017 também detectaram a presença de parabenos e seus principais metabólitos em águas residuárias em 5 estações de tratamento de esgoto (ETE) na Índia em altas concentrações, indicando sua ampla utilização no país.

Ma *et al.*, 2018 analisaram a presença do ácido p- hidroxibenzoico (PHBA) e seus derivados em amostras de águas superficiais no Rio Yangtze (China), de março a julho e setembro de 2015 e obtiveram resultados significativos: o PHBA teve a maior concentração média (510 ng/L), seguido por benzofenona-1 (2.79 ng/L), metilparabeno (2.72 ng/L) e triclosan (1.85 ng/L).

De fato, os estudos demonstraram que entre os derivados do PHBA, o metilparabeno (MeP) é a forma mais predominante encontrada no meio ambiente. Santos *et al.*, 2016, por exemplo, avaliaram a presença de parabenos e triclosan em águas superficiais na região sul do Brasil, onde foram observadas elevadas concentrações, em especial do metilparabeno, atingindo concentração de até 2875 ng/L. Li *et al.*, 2016, desenvolveram um estudo similar para verificar a ocorrência e distribuição temporal de parabenos, parabenos clorados e PHBA em águas de superfície numa bacia hidrográfica urbana na cidade de Pequim, na China. As análises revelaram que os parabenos eram onipresentes nas águas, na seguinte ordem: o PHBA foi o composto predominante, com a concentração média de 239 ng/L, seguido pela somatória total de parabenos clorados (média 50.1 ng/L) e a somatória dos parabenos (média 44.3 ng/L), nos quais metilparabeno e propilparabeno foram as formas mais encontradas, nas concentrações médias de 22.4 e 19.0 ng/L. Nos Estados Unidos, Chen *et al.*, 2017 mediram as concentrações de 5 parabenos em lodos de esgoto e também encontraram 100% de frequência de metilparabeno e propilparabeno em altas concentrações, principalmente do metilparabeno, indo de 5.9 a 203 ng/g, peso seco, seguindo do propilparabeno (0.5 a 7.7 ng/g; 100%), etilparabeno (< 0.6 a 2.6 ng/g; 63%), butilparabeno (< 0.4 a 4.3 ng/g; 42%) e benzilparabeno (< 0.4 a 3.3 ng/g; 26%).

Estudos em sedimentos também foram realizados, como o de Liao *et al.*, 2019, que propôs avaliar a ocorrência e distribuição de parabenos em sedimentos costeiros no norte da China. Os pesquisadores observaram um aumento gradual nas concentrações de vários parabenos parentais e seus metabólitos na última década, indicando que a costa chinesa estudada encontra-se moderadamente contaminada por parabenos e bisfenóis.

A preocupação e o potencial de risco dos parabenos pode ser explicado por três aspectos principais: primeiro é que os parabenos possuem solubilidade relativamente alta, resultando numa rápida dispersão no meio (Haman *et al.*, 2015); segundo é que são facilmente absorvidos pelo corpo humano (Nowak *et al.*, 2018) e por último, observações apontam para seus efeitos

adversos para o sistema endócrino de humanos e de outros animais, considerado inclusive pela literatura atual como desreguladores endócrinos (Haman *et al.*, 2015; Nowak *et al.*, 2018).

Tabela 1. Estudos realizados para detecção de parabenos nos diversos ecossistemas naturais.

Referência	Localização	Matriz analisada	Resultados					
			Concentrações média de parabenos alvos					
			MeP	EtP	PrP	BuP	PeP	PHBA
Albero <i>et al.</i> , 2012	Madrid, Espanha	Lodo de esgoto	<LOD* – 26.2 ng/g	-	<LOD – 44.1 ng/g	-	-	-
Li <i>et al.</i> , 2016	Pequim, China	Águas superficiais	22.4 ng/L	7.68 ng/L	19.0 ng/L	0.98 ng/L	-	239 ng/L
Santos <i>et al.</i> , 2016	Curitiba, Brasil	Águas superficiais	<LOD -2875 ng/L	<LOD - 1485 ng/L	< LOD - 486 ng/L	< LOD - 286 ng/L	-	-
Karthikraj <i>et al.</i> , 2017	Índia	Águas residuárias	163.2 (entrada) - 27.6 (saída) ng/L	35.9 (entrada) - 6.18 (saída) ng/L	159 (entrada) - 11.7 (saída) ng/L	6.6 (entrada) - 1.4 (saída) ng/L	-	-
Chen <i>et al.</i> , 2017	Estados Unidos	Lodo de esgoto	15.9- 204 ng/g	< 0.6–2.6 ng/g	0.5–7.7 ng/g	< 0.4–4.3 ng/g	-	-
Ma <i>et al.</i> , 2018	China	Águas superficiais	2.72 ng/ L	0.22 ng/L	1.07 ng/L	-	-	510 ng/L
Liao <i>et al.</i> , 2019	China	Sedimentos	1.97 ng/g	0.317 ng/g	0.444 ng/g	0.141 ng/g	-	74.9 ng/g

* < LOD = menos que o limite de detecção.

Em estudo elaborado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em parceria com Programa das Nações Unidas para Meio Ambiente (PNUMA) ainda no ano de 2012, foi atribuído a definição de desreguladores endócrinos como “substâncias ou misturas exógenas que alteram a função do sistema endócrino, causando efeitos à saúde de um organismo ou de um grupo de organismos (populações)”. Segundo Hudson *et al.*, 2014, o sistema endócrino é formado por órgãos internos complexos responsáveis por produzir os hormônios, moléculas sinalizadoras que são transportadas no sangue para regular várias funções do corpo.

Os desreguladores endócrinos interferem nos sistemas hormonais, principalmente os responsáveis pela produção de hormônios como estrogênio e androgênio (reprodutivos) e a tireoide. Um número expressivo de estudos apontou também a interferência em outras fisiologias, resultando em ganho de peso, sensibilidade à insulina e tolerância à glicose, indicando um potencial papel dos desreguladores no desenvolvimento da obesidade, diabetes tipo 2 e síndrome metabólica (Casals-Casas e Desvergne, 2011). Em relação aos seus efeitos toxicológicos, segundo González-Mariño *et al.*, 2011, os parabenos demonstraram atividade estrogênica e são potencialmente tóxicos para certos organismos aquáticos.

Assim, no âmbito das regulamentações para controle e fiscalização, ao longo dos anos, vários organismos internacionais estabeleceram classificações e limites máximos para uso de parabenos em produtos comerciais. A União Europeia (EU) e a “U.S. Food and Drug Administration” dos EUA (FDA) determinaram que os parabenos como aditivos cosméticos não deveriam exceder a concentração de 0.4% para um éster único e 0.8% para uma mistura de parabenos (Soni *et al.*, 2005), onde já em 2014, a EU incluindo a Polônia, reduziu a utilização de Etilparabeno e Butilparabeno de 0.4% para 0.14% para um único éster.

Em alguns países asiáticos, como a China e o Japão, a concentração máxima permitida de parabenos individuais em cosméticos é fixada em 0.4% e 1.0%, respectivamente (Shen *et al.*, 2007). Na América do Sul, especificamente no Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) dentro de suas competências, estabelece a relação de substâncias permitidas, proibidas e de uso restrito em cosméticos no país, permitindo o uso de parabenos nas concentrações máximas de 0.4% (expresso como ácido individual) e de 0.8% (para misturas de ésteres), conforme consta na Resolução RDC nº 29 /2012.

Processos Oxidativos Avançados (POAs): Aspectos Gerais da Ozonização

Neste contexto, é fundamental o desenvolvimento de métodos de tratamentos de águas residuárias realmente eficazes para remoção desses poluentes, tendo em vista que as tecnologias tradicionais promovem apenas transferência de fases (Nitoi *et al.*, 2013) e não a sua eliminação.

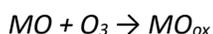
As Estações de Tratamento de Águas Residuárias (ETAr) se utilizam de processos físico-químicos e biológicos, projetadas exclusivamente para remoção de compostos biodegradáveis (a DBO é um parâmetro de projeto) e de patógenos entéricos, mostrando-se ineficientes para maioria dos compostos emergentes (Kermia *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2018).

Nas últimas duas décadas, pesquisadores tem apostado nos Processos Oxidativos Avançados (POAs) como solução para o problema (Moreira *et al.*, 2017; Ganiyu *et al.*, 2018), pois são tecnologias capazes de degradar e mineralizar poluentes orgânicos, mediante a ação oxidativa de radicais hidroxilas (OH) formados (Brillas, 2014; Nidheesh *et al.*, 2018). Nesses processos, os radicais reativos (OH) são produzidos utilizando reagentes químicos ou outras fontes de energia (Ortega-Gómez *et al.*, 2012).

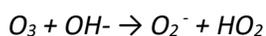
De maneira generalizada, os POAS, como a ozonização, vindo sendo investigados como fase adicional nas ETARs, mostrando-se como uma tecnologia de polimento bem aceita para remoção de micropoluentes e desinfecção da água (Huber *et al.*, 2005; Antoniou *et al.*, 2013). Uma das vantagens da aplicação de ozônio é que permite a recuperação de 99% das águas, sem a produção de resíduos ou lodos advindos do processo (Gomes *et al.*, 2017).

Com relação aos custos, a filtração por membrana e o carvão ativado em pó são concorrentes da ozonização. Entretanto, o ozônio pode demandar menos em energia por m³ de água tratada, dependendo da dose aplicada (Mousel *et al.*, 2017). De acordo com Joss *et al.*, 2008 e Mousel *et al.*, 2017, o tratamento com carvão ativado em pó é mais caro que a ozonização, considerando a demanda acumulada de energia. Apesar do carvão ativado não demandar equipamentos sofisticados, existe um risco de contaminação ambiental atrelado ao seu manuseio, necessitando inclusive de filtração por membranas nos casos de vazamentos nas estações (Gomes *et al.*, 2017).

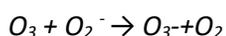
O mecanismo de ação da ozonização ocorre de duas formas: os micropoluentes podem ser oxidados por ação direta (Equação 1) ou indireta pelos radicais hidroxila (OH), os quais são altamente reativos e não seletivos, gerados pela decomposição do próprio ozônio molecular, como mostra as Equações 2 a 6 (Von Sonntag e Von Gunten, 2012).



Equação (1)



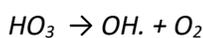
Equação (2)



Equação (3)



Equação (4)



Equação (5)



Equação (6)

Gomes *et al.*, 2017 afirmam que o ozônio é uma molécula eletrofílica que reage com locais específicos de alta densidade eletrônica, como as ligações insaturadas e anéis aromáticos, enquanto o radical hidroxila é menos específico, promovendo ataques a variados grupos funcionais orgânicos. Isso pode ser observado pelas constantes cinéticas de reação: a ação direta do ozônio ocorre a constantes na faixa de 103 a 107 M⁻¹. s⁻¹, enquanto que as reações promovidas pelo radicais possuem constantes mais altas, entre 109 a 1010 M⁻¹. s⁻¹ (Buxton *et al.*, 1988; Gomes *et al.*, 2017).

Como qualquer unidade de remediação, a ozonização apresenta alguns parâmetros operacionais que devem ser observados com rigor para que alcance bons desempenhos. Um deles é a concentração de ozônio (em mg/L) que depende muito das características do poluente e do efluente a ser tratado. Huang (2010) investigou a degradação de triclosan (TCS) por ozonização e obteve sua completa remoção quando aplicada uma dose de ozônio de 16.6 mg/L, por 24 minutos em solução aquosa, contendo 6.5 mg/L de TCS. Em comparação, Orhon *et al.*, 2017, num estudo similar, atingiram a completa remoção de 5.0 mg/L de TCS inicial com uma dose de ozônio de 5.0 mg/L em apenas 10 minutos de reação. Lee *et al.*, 2014 foram além e obtiveram taxas de remoção completa de diversos micropoluentes, como a carbamazepina, claritromicina, diclofenaco e outros, em águas residuárias hospitalares com doses iniciais de ozônio de 2.6 mg/L.

Outro parâmetro operacional importante para esse processo é o pH. As variações de pH influenciam muito seu desempenho, porque a decomposição do ozônio molecular em radicais hidroxila aumenta com a elevação do pH (Homem e Santos, 2011). Urbano *et al.*, 2017, por exemplo, verificaram a influência do pH e da concentração de ozônio na remoção da sulfaquinoxalina, um antimicrobiano da classe das sulfonamidas, frequentemente empregado nas atividades veterinárias e obtiveram o seguinte: para a mesma dosagem de ozônio (5.5 mg/L), a degradação da sulfaquinoxalina foi muito mais eficaz e rápida (99%) em pH ácido (3.0) do que em pH básico (11.0), que atingiu a degradação máxima de 30%. Como hipótese, os autores atribuíram à maior seletividade do ozônio em relação aos radicais hidroxilas: em pH 3.0, o ozônio promoveu ataque específico a molécula de sulfaquinoxalina, enquanto em pH 11.0 os radicais hidroxila atacam tanto a sulfaquinoxalina quanto seus próprios produtos de degradação, gerando um espécie de competição, reduzindo a sua eficiência.

No entanto, isso nem sempre ocorre, dependendo do composto alvo em estudo. Por exemplo, na ozonização do dietilftalato (DEP) realizada por Oliveira *et al.*, 2011, em diferentes faixas de pH (de 2.5 a 7.2) e para o mesmo tempo de reação (10 minutos), a remoção do DEP em meio ácido (pH 2.5) foi extremamente baixa (4.3%) quando comparada a sua completa remoção (100%) em pH 6.2 e 7.2. Eles evidenciaram que a cinética de degradação é dependente do pH, através das próprias constantes cinéticas, aumentando de 0.0036 min^{-1} no pH 2.5 para 0.6129 min^{-1} no pH 7.2. Nesse caso, concluíram que a oxidação indireta promovida pelos radicais hidroxila é a principal via de degradação do dietilftalato, diferentemente do estudo conduzido por Urbano *et al.*, 2017.

Apesar das vantagens, como a remoção de poluentes químicos e a desinfecção de microorganismos patogênicos, há também algumas desvantagens na ozonização, como a baixa solubilidade e estabilidade em água e, principalmente, a oxidação parcial dos compostos orgânicos nos processos de ozonização simples, resultando na formação de subprodutos refratários (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003; Gomes *et al.*, 2019).

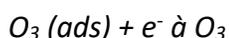
Assim, para melhorar o desempenho da mineralização, pesquisadores investigam e desenvolvem técnicas de aperfeiçoamento com a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de catalisadores, como os íons metálicos de transição (Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), etc) nos sistemas considerados homogêneos e de metais e óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc) nos sistemas heterogêneos, além do emprego da radiação ultravioleta (UV) (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003; Bourgin *et al.*, 2017).

A combinação com H_2O_2 ou com os catalisadores, nos processos conhecidos como ozonização catalítica, tem a função principal de acelerar a decomposição do ozônio em espécies altamente reativas e não seletivas, como os radicais hidroxila (OH), capazes de oxidar os intermediários gerados (Gunten, 2003; Bourgin *et al.*, 2017), ainda que sua ação possa ser prejudicada por reações competitivas (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

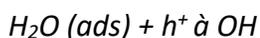
No processo formado pela combinação do ozônio e catalizadores na presença de irradiação UV, conhecida como ozonização fotocatalítica, tanto a degradação quanto a mineralização dos compostos refratários tem melhores desempenhos, porque o ozônio atua como captador dos elétrons gerados no processo de fotocatalise, reduzindo o fenômeno de recombinação e permitindo a formação de radicais altamente reativos, como os radicais hidroxila (Chong *et al.*, 2010; Gomes *et al.*, 2017). Além da decomposição e fotodissociação do O₃, os radicais hidroxila podem ser gerados pela formação de radicais ozonídeos (O₃⁻), a partir do ozônio sobre a superfície do fotocatalisador (Agustina *et al.*, 2005). A irradiação UV atua como fonte de energia para promover a migração de elétrons (e⁻) da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), os quais são capazes de reduzir o O₃ em O₃⁻, além de formar os buracos (h⁺) que levam à geração dos radicais hidroxila (OH) (Addamo *et al.*, 2005; Rajeswari e Kanmani, 2009; Asgari *et al.*, 2019). As Equações 7 Ao 10 apresentam o mecanismo de ação da ozonização fotocatalítica com a utilização de TiO₂, sendo fotocatalizador mais empregado nesses processos.



Equação (7)



Equação (8)



Equação (9)



Equação (10)

De fato, é dito que a fotocatalise sem presença de oxigênio ou os processos de fotólise única não são eficientes sozinhos, e portanto, necessitam de uma molécula que atuará nessa função (Gomes *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2011; Ofiarska *et al.*, 2016; Oros-Ruiz *et al.*, 2013; Velegraki *et al.*, 2015). O ozônio se mostra interessante nesses casos porque é mais reativo que o oxigênio, como verificado por Hernández-Alonso *et al.*, 2002, que observaram que ozônio adsorvido na superfície de TiO₂ tem maior eletroafinidade quando comparado com oxigênio, capturando maiores quantidades de elétrons.

Processos Oxidativos Avançados (POAs): Ozonização de Parabenos

Relacionado aos parabenos, vários estudos envolvendo os POAS, incluindo a ozonização, foram aplicados (Tabela 2) e obtiveram bons resultados quanto à sua eficiência de remoção (Bledzka *et al.*, 2014), uma vez que esses processos levam à degradação e mineralização de poluentes orgânicos não biodegradáveis, reduzindo também a toxicidade aguda para determinados organismos vivos (Martínez-Costa *et al.*, 2018; Shahidi *et al.*, 2015).

Pipolo *et al.*, 2017, por exemplo, motivados pelo interesse em desenvolver estratégias para remoção desses emergentes, estudaram os processos de ozônio (O₃) e ozônio-peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) na remoção de uma mistura de parabenos. O monitoramento se deu pela

análise da matéria orgânica químicamente degradada (DQO) e da toxicidade para três espécies vivas diferentes, *Vibrio fischeri* (bactéria), *Corbicula fluminea* (molusco de água doce) e em ratos do gênero *Wistar*.

Tabela 2. Estudos realizados envolvendo a ozonização de parabenos

Referência	Matriz analisada	Processo	Resultados
Pipolo <i>et al.</i> , 2017	Água ultrapura	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂ melhorou desempenho da mineralização e reduziu toxicidade aguda quando comparado com O ₃ , entretanto, deve-se atentar a quantidade de H ₂ O ₂
Gomes <i>et al.</i> , 2017	Água ultrapura	O ₃ /UV e O ₃ /UV/TiO ₂ dopado com metais	A presença do fotocatalisador TiO ₂ dopado melhorou o desempenho da degradação e da mineralização, reduzindo as quantidades de ozônio aplicadas
Doná <i>et al.</i> , 2019	Água ultrapura	O ₃ , O ₃ /UV e O ₃ /UV/TiO ₂	O ₃ /UV/TiO ₂ melhorou desempenho da degradação do MeP, alcançando 98% de remoção em 5 minutos, comparado as remoções de 60% e 80% dos processos de O ₃ e O ₃ /UV, respectivamente. A mineralização também foi melhorada com adição de TiO ₂ e UV ao processo de O ₃ .
Asgari <i>et al.</i> , 2019	Água ultrapura	O ₃ , O ₃ /UV e O ₃ /UV/ZnO	A remoção pelo processo de O ₃ /UV/ZnO é muito maior do em O ₃ e O ₃ /UV, com crescente tendência de remoção influenciada pelo aumento do pH, indo de 3 a 9 para os três processos
Fernandes <i>et al.</i> , 2020	Água ultrapura, esgoto tratado (ETE) e água superficial (rio)	O ₃ /UV/TiO ₂ dopado com Nitrogênio	Na avaliação de parâmetros operacionais, concluíram que: primeiro, a condição de pH neutro (7) favoreceu a degradação dos parabenos; segundo, o aumento na quantidade de catalisador reduz a eficiência do processo, e por fim, a degradação de alguns parabenos é mais rápida em esgoto tratado do que em água, devido a presença de íons, formando outras espécies oxidativas.

Na ozonização, o parâmetro operacional importante foi a concentração de ozônio, haja vista que o pH foi mantido constante (7.0), variando de 20 a 45 g/m³ de O₃. Nos primeiros 5 minutos, não houve significativa redução na DQO, indo de 12% a 20 g/m³ e 24% a 45 g/m³, atribuída pelos pesquisadores como o momento inicial da reação, ocorrendo a oxidação dos compostos originais e, conseqüentemente, a produção de subprodutos orgânicos refratários à ação do ozônio. Somente após 180 minutos, apresentou reduções maiores de DQO, de 87% aplicando 20 g/m³ de O₃ à 98% aplicando 45 g/m³ de O₃.

Posteriormente, com objetivo de aprimorar o desempenho da mineralização, foi adicionado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como co-oxidante, capaz de promover a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, na faixa de 0 a 5 mg/dm³ de H₂O₂, a 20 g/m³ de O₃ constante. Apesar do seu efeito positivo na remoção dos subprodutos durante o tratamento, notaram que na concentração máxima de H₂O₂, após 180 minutos de reação, a DQO removida foi menor do que a obtida na ozonização simples, evidenciando que o peróxido de hidrogênio estava em excesso, inibindo a eficiência devido sua capacidade de sequestrar radicais hidroxila, segundo os próprios pesquisadores.

Gomes *et al.*, 2017 compararam a eficiência de tratamento da ozonização combinada com a radiação ultravioleta (UV) e a presença do dióxido de titânio dopado com diferentes metais nobres (O₃/UV/n-TiO₂) com o tratamento empregando apenas ozônio e a radiação UV (O₃/UV), para remoção de uma mistura de parabenos (MeP, EtP, PrP, BuP e BeP). A degradação total dos parabenos foi alcançada em ambos processos, no entanto, foi mais rápida e melhorada na presença do TiO₂ dopado, utilizando menores doses de ozônio. Enquanto o processo O₃/UV utilizou cerca de 118 mg/L de TOD (ou Dose de Ozônio Transferido) para alcançar a remoção total da mistura, o processo O₃/UV/Au-TiO₂, como pior catalisador quando comparados aos demais, utilizou apenas 84 mg/L de TOD.

Num trabalho anterior, Gomes *et al.*, 2017 investigaram a degradação dos parabenos por ozonização única (O₃) e atingiram a total remoção aplicando cerca de 170 mg/L de TOD, demonstrando que, de fato, a adoção da irradiação UV e de catalisadores melhoram o processo de ozonização. As taxas de mineralização também aumentaram na presença dos catalisadores, tendo em vista que 50% da matéria orgânica inicial (ou da demanda química inicial, DQO) foi removida no processo de O₃/UV/Pt-TiO₂, aplicando um TOD de 60 mg/L comparada a reação de O₃/UV que com um TOD de 118 mg/L conseguiu remover apenas 27% da DQO inicial. Na ozonização única (O₃), utilizando o mesmo TOD (118 mg/L), os pesquisadores obtiveram a remoção em torno de 22%, evidenciando que para esse tipo de catalisador a presença da irradiação não é significativa na mineralização.

O TiO₂ é o catalisador mais empregado nesses processos em função de seu baixo custo, baixa toxicidade, alta estabilidade e fotoatividade em comparação com outros semicondutores, porém

apresenta como desvantagem sua energia de band-gap de 3.2 eV (300-390 nm), no qual apenas a radiação UV é capaz de ativá-lo (Centi e Perathoner, 2014; Petala *et al.*, 2015). Assim, a técnica de dopagem é interessante, porque envolve a incorporação de diversos elementos químicos metálicos (por exemplo, Cu, Fe, Ag) e não metálicos (por exemplo, N, B, C), capazes de interagir com as bandas eletrônicas do semicondutor e reduzir sua energia de gap, deslocando sua fotoatividade para o espectro solar (400 nm) (Fisher *et al.*, 2013; Pham e Lee, 2017; Rimoldi *et al.*, 2018).

Doná *et al.*, 2019 estudaram a degradação do metilparabeno (MeP) pelos processos de ozonização simples (O_3) e processos combinados, a ozonização fotolítica (O_3/UV) e a ozonização fotocatalítica com utilização do TiO_2 ($O_3/UV/TiO_2$). Na ozonização simples, a degradação completa do MeP em solução aquosa ocorreu nas seguintes condições: pH alcalino (9.0), na concentração de 30 mg/L de MeP, com dosagem de 30 mg/L de O_3 e tempo de reação de 15 minutos.

Depois, para verificar os efeitos na eficiência de degradação e mineralização do composto, foram adicionados a radiação UV (O_3/UV) e TiO_2 ($O_3/UV/TiO_2$), nas mesmas condições e notaram o seguinte: as três reações desenvolvidas apresentaram degradação completa (100%) do MeP num tempo inferior a 20 minutos, porém a combinação de $O_3/UV/TiO_2$ foi mais rápida e atingiu aproximadamente 93% em apenas 5 minutos, enquanto O_3 conseguiu remoção 60% e O_3/UV 80% do MeP, para os mesmos 5 minutos. A mineralização foi melhorada nos processos combinados, com maior valor de 93% empregando $O_3/UV/TiO_2$, seguindo de 83% para O_3/UV e 43% para O_3 simples, num tempo maior de reação, cerca de 90 minutos, no qual, segundo os autores, revela que a mineralização é mais lenta do que a degradação em virtude da geração de subprodutos.

Fernandes *et al.*, 2020 propuseram a reação de ozonização fotocatalítica para degradação de uma mistura de cinco parabenos, porém com TiO_2 dopado com nitrogênio (10% N- TiO_2), avaliando alguns parâmetros operacionais como pH, quantidades do catalisador e a presença de sequestradores de radicais hidroxila. Observaram que a condição de pH neutro (7) favoreceu a degradação dos parabenos, isso porque quando foi aplicada um solução tampão para manter o pH neutro durante toda reação, a remoção total ocorreu após 60 minutos, metade do tempo necessário quando comparado com a solução inicial com pH em meio ácido no valor de 5. Os pesquisadores avaliaram o efeito da concentração do catalisador, dobrando de 70 mg/L para 140 mg/L de N- TiO_2 , porém não houve alteração nas taxas de remoção, pelo contrário, ocasionou aumento no consumo de ozônio (TOD) durante a reação, sugerindo que o aumento na concentração do catalisador reduz parcialmente os sítios ativos capazes de absorver os fótons (Petala *et al.*, 2015).

Outros catalisadores foram testados, como o óxido de zinco (ZnO) por exemplo. Asgari *et al.*, 2019 investigaram a degradação de metil, etil, propil, butil e benzilparabeno pelos processos

de O_3 , O_3/UV e $O_3/UV/ZnO$ e observaram a maior remoção pelo processo $O_3/UV/ZnO$ do que nos processos de O_3 e de O_3/UV , com crescente tendência de remoção com aumento do pH (de 3 a 9) para os três processos. Em pH 9.0, por exemplo, a reação de $O_3/UV ZnO$ atingiu a eficiência máxima de remoção de 98%, 97%, 97%, 96% e 96% para metil, etil, propil, butil e benzilparabeno, respectivamente, enquanto em pH 3,0 foram de 80%, 78%, 77%, 74% e 74% para os mesmos parabenos, justificada em função da oxidação indireta dos parabenos por meio dos radicais hidroxila produzidos em condições alcalinas.

Avaliaram também, sob pH ideal de 9, o efeito do tempo e novamente o processo de $O_3/UV ZnO$ teve melhor desempenho comparado com O_3 e O_3/UV , chegando a total degradação dos parabenos em 20 minutos de reações. O_3 e O_3/UV , após 60 minutos de reação, apresentaram taxas de remoção quase pela metade, entre 47% a 52% e 53% a 65%, respectivamente.

A relação de DBO/DQO ou a biodegradabilidade do MeP, por exemplo, passou de 0.25 para 0.76 após o processo de $O_3/UV/ZnO$, o que significa que o processo tornou o composto mais biodegradável, segundo pesquisadores. Na análise de carbono orgânico total (COT), $O_3/UV/ZnO$ apresentou taxa de mineralização em torno de 42%, porém, não foi apresentado as porcentagens para O_3 e O_3/UV para efeitos de comparação.

Conclusão

A presença de compostos químicos não biodegradáveis e com características toxicológicas nos diversos ecossistemas, como os parabenos, resulta do lançamento de resíduos e efluentes das atividades antrópicas, e para tanto, é necessário a adoção de soluções realmente eficazes para mitigar esse problema. Como visto, uma dessas soluções são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial a ozonização aqui tratada, garantindo a remoção desses poluentes pela ação oxidativa do ozônio molecular e dos radicais hidroxila gerados pela sua decomposição.

Como qualquer outra forma de tratamento, os processos envolvendo ozônio apresentam parâmetros de operação importantes para seu bom funcionamento, principalmente com relação ao pH, a concentração e o tempo de aplicação do ozônio no meio reacional.

Além desses aspectos, a adoção pela ozonização deve considerar previamente os custos e algumas de suas limitações, como baixas taxas de mineralização, podendo ser superada pelos adoção de processos combinados de ozônio, envolvendo a presença de agentes oxidantes, catalisadores e a irradiação UV, conforme aqui demonstrado

Referências bibliográficas

- Albero, B., Pérez, RA., Sánchez-Brunete, C., Tadeo, JL. (2012) Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain) *Journal of Hazardous Materials* 239–240, 48–55.
- Addamo, M., Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (2005) Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation. *Catal. Today*, **107**, 612–618.
- Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M. (2013) Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents., *Sci. Total Environ.*, **456-457**, 42–9.
- Asgari, E., Esrafil, A., Rostami, R., Farzadkia, M. (2019) O₃, O₃/UV and O₃/UV/ZnO for abatement of parabens in aqueous solutions: Effect of operational parameters and mineralization/biodegradability improvement *Process Safety and Environmental Protection*, **125**, 238–250.
- Agustina, T.E., Ang, H., Vareek, V. (2005) A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **6**, 264–273.
- Batt, A., Furlong, E., Mash, H., Glassmeyer, S., Kolpin, D. (2017) The importance of quality control in validating concentrations of contaminants of emerging concern in source and treated drinking water samples. *Science of the Total Environment*, **579**, 1618-1628.
- Błędzka, D., Gromadzińska, J., Wąsowicz, W. (2014) Parabens. From environmental studies to human health. *Environ Int.*, **67**, 27–42.
- Boberg, J., Taxvig, C., Christiansen, S., Hass, U. (9 de 2010) Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reproductive Toxicology*, **30(2)**, 301-312.
- Bourgin, E.M., Borowska, J., Helbing, J., Hollender, H.P., Kaiser, C., Kienle, CS., McArdell, E., Simon, V.U., Gunten, V.U. (2017) Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water, *Water Research*, **122**, 234–245.
- Brasil (2012) RDC Nº 29, de 1 de junho de 2012, 13 pp.
- Buxton, B.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513–886.
- Casals-Casas, C., Desvergne, B. (2011) Endocrine Disruptors: From Endocrine to Metabolic Disruption. *Annual Review of Physiology*, **73(1)**, 135-162.
- Centi, G., Perathoner, S. (2014) Advanced oxidation processes in water treatment. In: Duprez, D., Cavani, F. (Eds.), *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*. Imperial College Press, 251–283.
- Chen, J., Pycke, B.F.G. (2017) Occurrence, temporal variation, and estrogenic burden of five parabens in sewage sludge collected across the United States. *Science of the Total Environment*, **593–594**, 368–374.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, **44**, 2997–3027.
- Corcoran, E., Nellemann, E., Baker, R., Bos, D., Osborn, H. (2010) Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal.
- Doná, G., Carpiné, D., Leifeld, V., Dantas, T.L.P., Castilhos, D.C., Igarashi-Mafra, L. (2019) Efficient remove methylparaben by ozonation process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 2441–2454.
- Fernandes, E., Martins, R.C., Gomes, J. (2020) Photocatalytic ozonation of parabens mixture using 10% N-TiO₂ and the effect of water matrix. *Science of the Total Environment*, **718**, 137321.
- Fisher, M., Keane, D., Fernandez-Ibanez, P., Colreavy, J., Hinder, S., McGuigan, K., Pillai, S. (2013) Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂. *Appl. Catal. B Environ*, **130**, 8–13.

- Gao, Y., An, T., Fang, H., Ji, Y., Li, G. (2014) Computational consideration on advanced oxidation degradation of phenolic preservative, methylparaben, in water: mechanisms, kinetics, and toxicity assessments. *J. Hazard. Mater.*, **278**, 417–425.
- Ganiyu, S., Zhou, M., Martínez-Huitle, C. (2018) Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **235**, 103-129.
- Giannakis, S., López, M., Spuhler, D., Pérez, J., Ibáñez, P., Pulgarin, C. (2016) Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction-Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, **198**, 431-446.
- Gomes, J.F., Bednarczyk, K. (2017) Noble metal–TiO₂ supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, **111**, 148–159.
- Gomes, J.F., Lopes, A., Gmurek, M., Quinta-Ferreira, R.M., Martins, R.C. (2019) Study of the influence of the matrix characteristics over the photocatalytic ozonation of parabens using Ag-TiO₂. *Sci. Total Environ.*, **646**, 1468–1477.
- González-Mariño, I., Quintana, J., Rodríguez, I., Cela, R. (2011) Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS) *Water Research*, **45**(20), 6770-6780.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J., Serrano, R., Hernández, F. (2012) Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*. **87**(5), 453-462.
- Gunten, U.V. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.*, **37**, 1443–1467.
- Guo, Y., Kannan, K. (2013) A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure. *Environmental Science and Technology*, **47**(24), 14442-14449.
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., Munoz, J. (2015) Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, **68**, 1-11.
- Hansen, K., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R., Escolà Casas, M., Bester, K., Andersen, H. (2016) Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - Ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal*, **290**, 507-514.
- Hernández-Alonso, M.D., Coronado, J.M., Maira, A.J., Soria, J., Loddo, V., Augugliaro, V. (2002) Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Appl. Catal. B Environ.*, **39**, 257–267.
- Hilton, M., Thomas, K. (2003) Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, **1015**(1-2), 129-141.
- Homem, V., Santos, L. (2011) Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management*, **92**(10), 2304-2347.
- Huang, Y. (2010) Degradation of Waterborne Contaminants by Ozone and Hydrogen Peroxide. PhD Thesis. Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Utah.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., Gunten, U.V. (2003) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016–1024.
- Hudson, W., Youn, C., Ortlund, E. (2014) Crystal structure of the mineralocorticoid receptor DNA binding domain in complex with DNA. *PLoS ONE*, **9**(9)
- Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T. (2008) Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Water Sci. Technology*, **57**, 251-255.
- Jones, O., Voulvoulis, N., Lester, J. (2005) Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**(4), 401-427.

- Karthikraj, R., Vasu, A.K., Balakrishna, K., Sinha, R.K., Kannan, K. (2017) Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India. *Science of the Total Environment*, **593–594**, 592–598.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J. (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B Environ*, **46**, 639–669.
- Kermia, A., Fouial-Djebbar, D., Trari, M. (2016) Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. *Comptes Rendus Chimie*, **19(8)**, 963-970.
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C.S., Gunten, U.V. (2014) Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Research*, **64(2014)** 134-148.
- Liao, C., Shi, J., Wang, X., Zhu, Q., Kannan, K. Occurrence and distribution of parabens and bisphenols in sediment from northern Chinese coastal areas. *Environmental Pollution*, **253(2019)** 759e767.
- Li, W., Gao, L., Shi, Y., Wang, Y., Liu, J., Cai, Y. (2016) Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, **539**, 262–270.
- Lin, Y., Ferronato, C., Deng, N., Wua, F., Chovelon, JM. (2011) Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂. *Appl. Catal. B Environ*, **104**, 353–360.
- Ma, X., Wan, Y., Wu, M., Xu, Y., Xu, Q., He, Z., Xia, W. (2018); Occurrence of benzophenones, parabens and triclosan in the Yangtze River of China, and the implications for human exposure. *Chemosphere*, **213**, 517-525.
- Martínez-Costa, J.I., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Velo-Gala, I., Mota, A.J. (2018) Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fentonlike and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemosphere*, **360**, 95–108.
- Mousel, D., Palmowski, L., Pinnekamp, J. (2017) Energy demand for the elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, **575**, 1139-1149.
- Nitoi, I., Oncescu, T., Oancea, P. (2013) Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19(1)**, 305-309.
- Nowak, K., Ratajczak-Wrona, W., Górska, M., Jabłońska, E. (2018) Parabens and their effects on the endocrine system. *Molecular and Cellular Endocrinology*, **474**, 238-251.
- Ocaña-González, J., Villar-Navarro, M., Ramos-Payán, M., Fernández-Torres, R., Bello-López, M. (2015) New developments in the extraction and determination of parabens in cosmetics and environmental samples. A review. *Analytica Chimica Acta*, **858(1)**, 1-15.
- Ofiarska, A., Pieczyńska, A., Borzyszkowska, A.F., Stepnowski, P., Siedlecka, E.M. (2016) Pt– TiO₂-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight. *Chem. Eng. J.*, **285**, 417–427.
- Oliveira, TF., Chedeville, O., Fauduet, H., Cagnon, B. (2011) Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*, **276**, 359–365.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Prado, B. (2013) Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.*, **263**, 28–35.
- Petala, A., Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., Kondarides, D.I., Mantzavinos, D. (2015) Kinetics of ethyl paraben degradation by simulated solar radiation in the presence of N-doped TiO₂ catalysts. *Water Res.*, **81**, 157–166.
- Peng, X., Adachi, K., Chen, C., Kasai, H., Kanoh, K., Shizuri, Y., Misawa, N. (2006) Discovery of a marine bacterium producing 4-hydroxybenzoate and its alkyl esters, parabens. *Applied and Environmental Microbiology*, **72(8)**, 5556-5561.

- Pipolo, M., Gmurek, M., Corceiro, V., Costa, R., Quinta-Ferreira, ME., Ledakowicz, S., Quinta-Ferreira, RM., Martins, RC. (2017): Ozone-Based Technologies for Parabens Removal from Water: Toxicity Assessment, Ozone: Science & Engineering, **39**(4) <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1301246>
- Pham, T.D., Lee, B.K. (2017) Selective removal of polar VOCs by novel photocatalytic activity of metals co-doped TiO₂/PU under visible light. *Chem. Eng. J.*, **307**, 63–73.
- Rajeswari, R., Kanmani, S. (2009) TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, **6**, 61–66.
- Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., Katsoyiannis, A. (2012) Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, **239-240**, 1-18.
- Rimoldi, L., Pargoletti, E., Meroni, D., Falletta, E., Cerrato, G., Turco, F., Cappelletti, G. (2018) Concurrent role of metal (Sn, Zn) and N species in enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ under solar light. *Catal. Today*. **313**, 40–46.
- Rueda-Marquez, J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P., Sillanpää, M. (2020) A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, **258**.
- Santos, M.M., Brehm, F.A., Filipe, T.C., Knapik, H.G., Azevedo, J.C.R. (2016) Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos. Brazilian Journal of Water Resources*, **2318-0331**.
- Shahidi, D., Roy, R., Azzouz, A. (2015) Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, **174**, 277–292.
- Shen, H.Y., Jiang, H.L., Mao, H.L., Pan, G., Zhou, L., Cao, Y.F. (2007) Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. *J. Sep. Sci.*, **30**, 48–54.
- Soni, M., Taylor, S., Greenberg, N., Burdock, G. (2002) Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food Chem. Toxicol.*, **40**, 1335–1373.
- Soni, M., Carabin, I., Burdock, G. (2005) Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens) *Food and Chemical Toxicology*, **43**(7), 985-1015.
- Tran, N., Reinhard, M., Gin, K. (2018) Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review. *Water Research*, **133**, 182-207.
- Velegraki, T., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Poullos, I. (2015) Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. *Appl. Catal. B Environ*, **178**, 2–11.
- Sonntag, C.V., Gunten, U.V. (2012) *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London.
- Urbano, V.R., Maniero, M.G., Perez-Moya, M., Guimaraes, J.R. (2017) Influence of pH and ozone dose on sulfaquinoxaline ozonation. *Journal of Environmental Management*, **195**, 224-231.
- Xiong, J., Kurade, M., Jeon, B. (2018) Can Microalgae Remove Pharmaceutical Contaminants from Water? *Trends in Biotechnology*, **36**(1), 30-44.