

INSTITUTO FEDERAL DE SANTA CATARINA

MÔNICA DIAS WOLF

OCORRÊNCIA DE PARABENOS NAS ÁGUAS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM

Itajaí

Novembro

2020

MÔNICA DIAS WOLF

OCORRÊNCIA DE PARABENOS NAS ÁGUAS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Clima e Ambiente do Campus Florianópolis do Instituto Federal de Santa Catarina para a obtenção do diploma de Mestre em Clima e Ambiente.

Orientador: Dr. Thiago Pereira Alves

Co-orientador: Dr. Marcel Piovezan

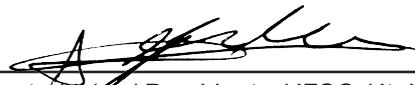
Itajaí
Novembro
2020

Aluno (a): **MONICA APARECIDA DIAS WOLF**

Título:	OCORRÊNCIA DE PARABENOS NAS ÁGUAS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM.
----------------	--

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em Clima e Ambiente

Dr(a). **THIAGO PEREIRA ALVES**



Orientador(a) / Presidente / IFSC / Itajaí - SC

Participação: () Presencial (X) Videoconferência
() Aprovado () Reprovado

Dr(a). **DIRCEU LUIS HERDIES**



Avaliador(a) Interno / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Participação: () Presencial (X) Videoconferência
(X) Aprovado () Reprovado

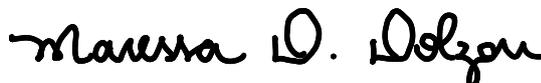
Dr(a). **WALTER MARTIN WIDMER**



Avaliador(a) Interno / IFSC / Florianópolis - SC

Participação: () Presencial (X) Videoconferência
(X) Aprovado () Reprovado

Dr(a). **MARESSA DANIELLI DOLZAN**



Avaliador(a) Externo / IFSC / Itajaí - SC

Participação: () Presencial (X) Videoconferência
(X) Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(X) unanimidade

CDD 551.6
W853o

Wolf, Mônica Dias
Ocorrência de parabenos nas águas do Rio Itajaí - Mirim [DIS] / Mônica
Dias Wolf; orientação de Thiago Pereira Alves, coorientação de Marcel
Piovezan – Itajaí, 2020.

1 v.: il.

Dissertação de Mestrado (Clima e Ambiente) – Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina.

Inclui referências.

1. Contaminantes químicos. 2. Qualidade da água. 3. Esgoto. 4. Poluentes. I.
Alves, Thiago Pereira. II. Piovezan, Marcel. III. Título.

Sistema de Bibliotecas Integradas do IFSC
Biblioteca Dr. Hercílio Luz – Campus Florianópolis
Catalogado por: Ana Paula F. Rodrigues - CRB 14/1117

Aos meus pais, Elton e Maria, ao meu esposo,
Ilson e aos meus filhos, Caetano e Nathalia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela oportunidade de entrar neste programa de mestrado na hora certa e por ter toda a estrutura necessária para a sua conclusão.

Aos meus pais e irmãos, pelo incentivo e compreensão.

Ao meu esposo, por gerenciar nossa casa e cuidar de nossos filhos enquanto eu passava o dia dentro de uma sala de aula ou horas em um laboratório. Você foi fundamental!

Aos meus filhos pela compreensão e abraços.

Aos professores Thiago Pereira Alves e Marcel Piovezan que, com suas contribuições, enriqueceram este trabalho e o tornaram possível. Aos demais professores do programa, obrigada por todo conhecimento transmitido.

Aos meus colegas de mestrado, agradeço pela presença e amizade. Que seja para sempre!

Ao Professor Dr. Gustavo Amadeu Micke, da Universidade Federal de Santa Catarina, pela gentileza em fornecer os padrões analíticos dos parabenos envolvidos neste estudo.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina, aos recursos e estrutura.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho. Muito obrigada!

Eu te exaltarei e bendirei o teu nome para sempre
e pelos séculos dos séculos.

(SI 145)

RESUMO

Os rios são utilizados como destino final de efluentes domésticos e industriais. Muitas substâncias presentes em diversos produtos utilizados pela população não são removidas pelos tratamentos de água convencionais, podendo impactar diferentes ecossistemas. Há mais de mil compostos que integram a lista dos contaminantes emergentes, como fármacos, agrotóxicos, produtos de limpeza e hormônios. Os parabenos são compostos químicos utilizados como conservantes principalmente em produtos como cosméticos, fármacos e alimentos. Neste trabalho, foram avaliados a presença e a concentração de quatro tipos de parabenos e de parâmetros físico-químicos nas águas do rio Itajaí-Mirim, na cidade de Itajaí. Seis campanhas de coletas de amostras foram realizadas, entre os meses de maio a novembro de 2019, em três pontos específicos, além de amostras de água de abastecimento público. As amostras coletadas foram submetidas ao método de microextração líquido-líquido (LLME) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Metilparabeno foi detectado em amostras de rio e de água de abastecimento público, comprovando sua presença no ambiente. As concentrações variaram $< 1,74$ (LOQ) a $1.167,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Propilparabeno apresentou concentrações $< 1,19$ (LOQ) $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto etilparabeno e butilparabeno, não foram detectados. A presença de parabenos em água de abastecimento público demonstrou que o tratamento convencional não remove este contaminante da água. Verificou-se que não há influência da pluviosidade sobre a presença e concentração de parabenos no rio. Os resultados indicaram que há influência antrópica sobre o rio Itajaí-Mirim, com possível descarte de efluentes urbanos em suas águas. A presença de parabenos em recursos hídricos pode promover efeitos negativos na fauna e flora e na saúde da população abastecida com essas águas. Recomenda-se, portanto, o aperfeiçoamento das técnicas de tratamento das águas de abastecimento e dos efluentes, tornando-as mais eficazes na remoção de parabenos.

Palavras-Chave: HPLC-DAD. Contaminantes químicos. Qualidade da água. Esgoto. Poluentes.

ABSTRACT

Rivers are used as domestic and industrial disposal sewages. Many substances used in products by the population are not removed by conventional water treatments, which may impact ecosystems. There are more than a thousand compounds that constitute the list of emerging contaminants, such as drugs, pesticides, cleaning products and hormones. Parabens are chemical compounds used as preservatives, mostly in products such as cosmetics, drugs and food. The aim of this work are the evaluation of physical-chemical parameters, also the presence and concentration of four parabens types, placed in the *Itajaí-Mirim* river in *Itajaí* city. There were six campaigns for sample collection carried out between May and November 2019, at three specific locations, and also water samples from public supply for comparison. The samples were submitted to the Liquid-Liquid Microextraction (LLME) and subsequent high-performance liquid chromatography with diode array detection (HPLC-DAD) analysis. It was detected methylparaben at the river and public water supply samples, that revealed its constant presence on environment. The concentrations of this contaminant varied from < 1.74 (LOQ) to $1167.6 \mu\text{g L}^{-1}$. Propylparaben concentrations were revealed < 1.19 (LOQ) $\mu\text{g L}^{-1}$, while ethylparaben and butylparaben were not detected. The presence of parabens in public supply water indicates that conventional water treatment is not able to eliminate this class of the contaminant. These results do not evidence the rainfall influence on the presence and concentration of parabens in the water of the river. The outcomes indicate that there is an anthropic influence over the *Itajaí-Mirim* river, with the possibility of urban sewage disposal there. Therefore, the existence of parabens at that river may promote negative effects to fauna and flora and public health for those water consumers. It is suggested the improvement of water treatment techniques, in a way to improve the reduction of parabens concentration.

Keywords: HPLC-DAD. Chemical contaminants. Water quality. Sewage. Pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estrutura química do ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico (A) e do parabeno (B), onde R = metil (CH ₃), etil (C ₂ H ₅), propil (C ₃ H ₇), butil (C ₄ H ₉), benzil (C ₆ H ₅ CH ₂).....	25
Figura 02 - Bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açú.....	31
Figura 03 - Mapa da área de estudo indicando o local da captação de água para abastecimento público (círculo vermelho), e os pontos amostrais P01, P02 e P03 (círculos brancos).....	34
Figura 04 - Fluxograma da extração e concentração de parabenos nas amostras....	36
Figura 05 - Cromatogramas das análises de parabenos (1 – metilparabeno; 2 – etilparabeno; 3 – propilparabeno e 4 – butilparabeno) por HPLC-DAD. A) solução padrão de 50 ug L ⁻¹ ; B) amostra.	39
Figura 06 - Gráfico das concentrações de metilparabeno (◇) em amostras de água de rio e de água de abastecimento público (■) durante o período de estudo (maio a novembro de 2019).....	40
Figura 07 - Gráfico com as médias e os desvios-padrão (SD) das concentrações dos analitos metilparabeno (◇) nos pontos de coleta P01, P02, P03, AT (água de torneira) e AF (água de filtro).....	43
Figura 08 - Gráficos com as médias e os respectivos desvios-padrão (SD) das concentrações de metilparabeno e os valores de chuva acumulada semanal no período de estudo (maio a novembro de 2019).....	44
Figura 09 - Gráficos com os parâmetros físico-químicos obtidos durante o período de coleta: vazão (m.s ⁻¹) e chuva semanal acumulada (mm) (A); temperatura do ar (°C), temperatura da água (°C) e oxigênio dissolvido (B); condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹) e pH (C).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Características e propriedades físico-químicas dos parabenos. nº CAS: <i>Chemical Abstract Service</i> ; pK _a : Constante de Dissociação Ácida; Solubilidade: em água a 25°C (mg L ⁻¹); Log K _{ow} : coeficiente de partição octanol-água.	26
Tabela 02 – Municípios e população que compõe a microbacia do rio Itajaí-Mirim.....	31
Tabela 03 - Pontos de amostragem de água no rio Itajaí-Mirim.....	34
Tabela 04 - Condições de separação em modo isocrático em HPLC-DAD	37
Tabela 05 - Parâmetros das curvas de calibração dos parabenos: ^(a) (R ²) para valores de n = 7, cada ponto da curva medidos em duplicata; ^(b) LOD = (3,3 x s) / S e LOQ = (10 x s) / S, onde s é o desvio padrão do intercepto e S é a média do coeficiente angular da equação da curva de calibração.....	38
Tabela 06 - Concentrações de MeP (µg L ⁻¹) em águas superficiais amostradas em diferentes países.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASEAN – *Association of Southeast Asian Nations* (Associação das Nações do Sudeste Asiático)

BeP - Benzilparabeno

BuP – Butilparabeno

CAS: *Chemical Abstract Service*

CCL - *Contaminant Candidate List* (Lista de Candidatos a Contaminantes)

CCSC - Comitê Científico de Segurança dos Consumidores

CE – Contaminantes Emergentes

CEL – Condutividade Elétrica

Cfa – Clima subtropical úmido

CHMS - *Canadian Health Measures Survey* (Pesquisa Canadense de Medidas de Saúde)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DAD – Detector por Arranjo de Diodos

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DEHP - Di-etil-hexil ftalato

DES – Dietilestilbestrol

DPB - *Desinfect by Products* (Subprodutos da Desinfecção)

EDC - Desreguladores endócrinos

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

EFSA - *European Food Safety Authority* (Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos)

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental)

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

EtP - Etilparabeno

FDA – *Food and Drug Administration* (Agência de Administração de Alimentos e Medicamentos)

HBCD – Hexabromociclododecanos

HPLC - High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

FID – *Flame Ionization Detector* (Detector por ionização em chama)

GC - *Gas chromatography* (Cromatografia gasosa)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IN – Instrução Normativa

IsBPB - Isobutilparabeno

IsPPB - Isopropilparabeno

LC – *Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida)

LC-MS/MS – *Liquid Chromatography tandem MS/MS* (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas)

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

MeP - Metilparabeno

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MS – *Mass Spectrometry* (Espectrômetro de Massas)

MTBE - Éter metil-t-butílico

OD – Oxigênio Dissolvido

PBB - Bifenilos polibromonados

PBDD - Dibenzo-p-dioxinas polibromonadas

PBDE - Éteres difenílicos polibromados

PBDF - Dibenzofuranos polibromonados

PCB – Bifenila Policlorada

PePB - Pentilparabeno

PFO - Perfluorototano

PFOA - Ácido perfluorotanoico

PhP - Fenilparabeno

pK_a - Constante de dissociação ácida

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

PPCP – *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais)

PrP - Propilparabeno

QuEChERS - *Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe* (Rápido, Fácil, Barato, Robusto e Seguro)

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

REACH - *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*

(Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos - União Européia)

RPM – Rotações Por Minuto

SE – Solução Estoque

SEMASA - Serviço Municipal de Água e Saneamento de Itajaí

SPE – *Solid Phase Extraction* (Extração em Fase Sólida)

SPME – *Solid Phase Microextraction* (Microextração em Fase Sólida)

SVHC – *Substance of Very High Concern* (Substâncias de Alta Preocupação com o Meio Ambiente - União Européia)

T_R – Tempo de Retenção

UE - União Européia (*European Union*)

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
1.2 Revisão de literatura	23
1.2.1 Contaminantes emergentes - CE	23
1.2.2 Parabenos	24
1.2.3 Regulamentação do uso de parabenos ...	27
1.2.4 Análise de parabenos em matrizes aquáticas.....	29
2 METODOLOGIA.....	30
2.1 Área de estudo.....	30
2.1.1 Rio Itajaí-Mirim.....	30
2.2 Coleta de amostras	33
2.3 Variáveis ambientais.....	35
2.4 Processamento das amostras	35
2.5 Tratamento de dados	35
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
3.1 Curvas de calibração e análise das amostras.....	37
3.2 Avaliação de parâmetros físico-químicos.....	45
4 CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
APÊNDICES.....	61
Apêndice A – Imagens dos locais de coleta	61
Apêndice B – Artigo submetido	62
Apêndice C – Produto desenvolvido	64

1 INTRODUÇÃO

A população mundial teve um rápido crescimento nas últimas décadas. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2018), em 1950, haviam cerca de 2,6 bilhões de pessoas no mundo, enquanto que atualmente, a população ultrapassou a marca dos 7 bilhões de habitantes. O aumento populacional trouxe mudanças no modo de vida e de consumo, forçando o desenvolvimento de técnicas de conservação que permitam a produção e distribuição de produtos em larga escala, como alimentos, medicamentos e cosméticos. Na medida em que há o crescimento populacional e o correspondente crescimento no consumo, observa-se como consequência, a presença de novos compostos químicos no ambiente que contribuem com a poluição do solo, das águas subterrâneas e superficiais e com a consequente degradação dos ecossistemas (SODRÉ, 2012).

Diariamente, diversos tipos de rejeitos, incluindo compostos químicos, são lançados nos corpos d'água. A poluição dos diversos tipos de mananciais ameaça o meio aquático com possíveis efeitos agudos e crônicos para os organismos (KOLPIN et al., 2002). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes diminuem consideravelmente a carga poluidora dos efluentes, mas não são capazes de remover determinados compostos químicos, mesmo que estejam em concentrações bastante reduzidas.

Os contaminantes emergentes (CE) são compostos de diferentes origens e natureza química, cuja presença no meio ambiente podem causar problemas ambientais e para a saúde pública (GIL et al, 2012). Esses contaminantes têm sido detectados nos diferentes compartimentos em diferentes ecossistemas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017), principalmente na carga de efluentes domésticos e industriais, apresentando entrada contínua no meio ambiente (MIZUKAWA, 2016). Uma vez lançados no corpo d'água receptor, esses contaminantes passam a circular no ambiente, interagindo com a fauna e flora aquática. Prever o destino dos contaminantes emergentes no ambiente aquático é um desafio, especialmente devido à baixa concentração (geralmente parte por milhão e até parte por trilhão), diversidade e a propriedade química desses compostos (PETROVIC; GONZALES; BARCELÓ, 2003).

A legislação vigente determina as quantidades permitidas de contaminantes na água, porém não regulamenta a presença e limites dos contaminantes emergentes,

o que pode oferecer risco à saúde da população pela exposição crônica a tais substâncias, cujas consequências são ainda pouco conhecidas. De acordo com Pescara (2014), a exposição aos CE pode provocar distúrbios, como a diminuição na eclosão de ovos, disfunção no sistema reprodutivo, alteração no desenvolvimento de moluscos e anfíbios e alterações no sistema imunológico de mamíferos.

Os *p*-hidroxibenzoatos de alquila, ou parabenos, são um tipo de contaminante emergente que fazem parte de uma classe de compostos químicos mais utilizada em todo o mundo, responsáveis por causar efeitos adversos ao meio ambiente, a saúde humana e de outros animais. São utilizados como conservantes para evitar o crescimento de microrganismos, principalmente contra fungos, tendo demonstrado também efetividade contra bactérias *gram* positivas, quando comparado às *gram* negativas, garantindo assim a integridade do produto (HOPPE; PAIS, 2017).

Em humanos, os parabenos geralmente são ingeridos por via oral e, em menor grau, absorvido por via dérmica. Após absorção, podem ser hidrolisados ao ácido *p*-hidroxibenzóico e, então, excretado pela urina na forma de parabeno livre ou do ácido *p*-hidroxibenzóico (JANJUA et al., 2008; FRANCISCO; FONSECA, 2016).

Entre os múltiplos efeitos negativos dos parabenos para a saúde humana, está a ação como desregulador do sistema endócrino (SPADOTO, 2017), e alguns estudos sugerem a ligação de ocorrências de determinados tipos de câncer, principalmente o câncer de mama, com o uso de produtos contendo parabenos (FRANCISCO; FONSECA, 2016; TAVARES; PEDRIALI, 2011; BYFORD et al., 2002; DARBRE et al., 2004).

Devido ao seu uso doméstico e industrial amplamente distribuído, os parabenos têm sido encontrados em diferentes matrizes aquáticas, tendo como fontes principais os efluentes domésticos e as águas residuais provenientes das Estações de Tratamento de Esgoto - ETE (BILA; DEZOTTI, 2007; GAMA, 2012; MOREIRA, 2014; BLAIR, 2014; GONZALEZ-MARINO et al., 2010; HAMAN, 2015; PETROVIÉ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; ANJOS, 2017). Sua presença no ambiente aquático pode ser utilizada como indicadora de poluição antropogênica, estando diretamente relacionada à entrada de esgoto, com ou sem tratamento (FILIPPE, 2018), podendo constituir risco à saúde humana devido a presença desses contaminantes na água fornecida à população.

Alguns trabalhos têm detectado a maior concentração de alguns contaminantes emergentes após períodos de elevada pluviosidade. O estudo conduzido por Raimundo (2011) detectou maior concentração de triclosan, atrazina e cafeína em períodos de cheia em mananciais de Campinas/SP. Marchesan et al. (2007), monitoraram a quantidade de herbicidas provenientes do cultivo de arroz irrigado nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim (RS), e constataram uma relação direta com o regime de chuvas.

Segundo Guiselli e Jardim (2007), os poluentes depositados na superfície do solo impermeável tendem a ser escoados pelas vias de drenagem pluvial urbanas, enquanto que nas áreas rurais os poluentes geralmente são incorporados ao solo, sorvidos ou infiltrados. Sodré (2012) cita o escoamento resultante da chuva como uma fonte de contribuição de contaminantes aos corpos d'água, e acredita-se que os parabenos possam estar presentes em maiores concentrações nos corpos d'água após períodos de pluviosidade, seja pela drenagem pluvial, extravasamento de efluentes domésticos (fossa séptica), seja pelo aporte clandestino de efluentes não tratados (ANA, 2017).

Apesar dos possíveis riscos ambientais decorrentes do descarte dos contaminantes emergentes, o desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis que possam ser empregados nas estações de tratamento para a detecção de contaminantes ambientais é relativamente recente. Aliado a ausência de monitoramento e regulamentação quanto ao estabelecimento de limites seguros de parabenos, tanto nas águas residuais como nas águas de abastecimento público, fazem destas substâncias uma possível ameaça à saúde pública e ao meio ambiente.

Na região do Vale do Itajaí, indústrias dos segmentos têxtil, metalmeccânica e de papel, representam a maior parte dos empreendimentos industriais (BRANCO; LUDNARDON-BRANCO; BELLOTTO, 2009), o que pode contribuir com a presença de contaminantes nas matrizes aquáticas. Utilizado para abastecimento público das cidades de Itajaí e Navegantes, o rio Itajaí-Mirim recebe aporte de efluentes de centros urbanos e industriais das cidades inseridas na sua bacia hidrográfica antes da captação para ser utilizado para abastecimento público, o que torna relevante a realização de um estudo que analise a qualidade físico-química quanto a presença de parabenos em suas águas e na água de abastecimento público da região.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Determinar a presença e concentração de parabenos nas águas de uma microbacia hidrográfica utilizada para abastecimento público na cidade de Itajaí-SC

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a presença dos quatro principais parabenos metilparabeno (MeP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (PrP) e butilparabeno (BuP) em amostras de água superficial do rio Itajaí-Mirim e de abastecimento público;
- Quantificar os compostos MeP, EtP, PrP e BuP nas amostras analisadas;
- Caracterizar a qualidade das águas do rio Itajaí-Mirim por meio de parâmetros físico-químicos, confrontando com a legislação vigente;
- Verificar a influência da pluviosidade na presença e concentração de parabenos nas águas do rio Itajaí-Mirim;
- Relatar aos órgãos de fiscalização os resultados obtidos e sugerir alterações nas legislações vigentes.

1.2 Revisão da literatura

1.2.1 Contaminantes emergentes

Nas últimas décadas, principalmente após a revolução industrial, uma série de novos compostos químicos foram criados e passaram a ser utilizados pela população, isolados ou como parte da composição de diversos produtos. Após utilizados, esses compostos ou seus metabólitos, normalmente aportam no ambiente aquático através dos efluentes domésticos e industriais, impactando diretamente as matrizes aquáticas, passando então a denominação de contaminantes (MMA, 2012; PESCARA, 2014).

Os CE são substâncias químicas presentes no ambiente, cujos efeitos no organismo são ainda pouco conhecidos (BARCELÓ, 2003), e têm sido objeto de diversos estudos na área ambiental. O termo “emergente” refere-se à preocupação que essas substâncias têm trazido à luz dos novos conhecimentos adquiridos sobre seus impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental, englobando substâncias que já são utilizadas há tempos, como também novas substâncias decorrentes dos avanços tecnológicos (MOREIRA; GONÇALVES, 2013).

Uma característica destes contaminantes está no aspecto relacionado com sua elevada taxa de transformação/remoção, que muitas vezes é compensada por sua entrada contínua no ambiente e assim, podendo causar efeitos negativos (PETROVIC; GONZALES; BARCELÓ, 2003). Estes contaminantes podem chegar ao meio ambiente por fontes pontuais e difusas. Como fontes pontuais, pode-se citar o descarte contínuo de efluentes através das estações de tratamento; a introdução de efluentes *in natura* diretamente nos ambientes aquáticos; eliminação dos compostos não utilizados, como os fármacos que são descartados sem uso, podendo chegar inalterados no ambiente aquático ou nas estações de tratamento; descarte de efluentes das instalações industriais e efluentes hospitalares. Já as difusas costumam ocorrer em áreas extensas e estão associadas, principalmente, ao escoamento superficial das águas pluviais e lixiviação dos compostos no solo (MIZUKAWA, 2016; EPA, 2008; BOUND; VOULVOULIS, 2005; XIA et al., 2005).

Pelo fato de serem considerados substâncias recentemente descobertas, não são regulamentados pela legislação e incluídos em programas de monitoramento pelos órgãos ambientais, e sabe-se que muitas atuam como desreguladores

endócrinos, resultando em uma variedade de efeitos à saúde, como a alteração de níveis hormonais (EPA, 2008; BOLONG et al., 2009; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

Os CE também demonstram baixa toxicidade aguda, mas podem causar efeitos reprodutivos significativos em níveis muito baixos de exposição (VAN NUIJS et al., 2009). Alguns CE podem ter modos de ação específicos, afetando apenas determinados grupos ou classes de animais aquáticos, como os peixes, por exemplo (EPA, 2008). Estão presentes em uma variedade de compostos de ocorrência natural ou sintética, como produtos para cuidados pessoais e de limpeza, fármacos de diversas composições, hormônios endógenos e sintéticos, sucralose, bactericidas, pesticidas e algicidas, retardantes de chama e microplásticos são alguns exemplos (STEFANACKIS; BECKER, 2015; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; TORDIN, 2018, EMBRAPA, 2018).

Algumas dessas substâncias são persistentes em diferentes níveis de concentração e não se degradam no ambiente, como é o caso dos metais pesados, nonifenóis e nanopesticidas utilizados na agricultura. Poluentes orgânicos persistentes (por exemplo, DDT, EDTA, compostos perfluorados) são degradáveis, mas de uma forma muito lenta, como muitos produtos farmacêuticos também (por exemplo, carbamazepina, sulfametoxazol). Dependendo de sua origem e propriedade química, esses compostos podem ser encontrados em diferentes compartimentos, como solo, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (STEFANACKIS; BECKER, 2015).

1.2.2 Parabenos

Os parabenos pertencem à série homóloga do ácido hidroxibenzóico, produzidos sinteticamente pela esterificação com álcool na presença de um catalisador (Figura 01), incluindo como radical o metil-, etil-, propil-, butil-, heptil- ou benzil- (SONI et al., 2002). Utilizados, inicialmente, na década de 1920 em produtos farmacêuticos, teve seu uso rapidamente expandido na indústria (SONI et al., 2002; HAMAN, 2015; BŁEDZKA et al., 2014).

Figura 01 – Estrutura química do ácido *p*-hidroxibenzóico (A) e do parabeno (B), onde R = metil (CH₃), etil (C₂H₅), propil (C₃H₇), butil (C₄H₉), benzil (C₆H₅CH₂).



Fonte: SONI et al, 2005.

O custo reduzido e o amplo espectro de ação conservante fazem com que os parabenos sejam encontrados em uma grande variedade de produtos. Dentre os quais, pode-se citar os produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais (como cremes dentais, desodorantes, protetores solares, xampus, sabonetes), comidas, bebidas e produtos industriais, como colas, vernizes e cigarros, sendo frequentemente utilizados em combinação com outros tipos de conservantes (SANTOS et al., 2016; MEYER et al., 2007; LARSSON et al., 2014; GONZALES-MARINO et al., 2010).

Apresentam-se na forma de cristais e são pouco solúveis em água, e solúveis em solventes orgânicos (BRASIL, 2019). Possuem baixa volatilidade, ponto de ebulição relativamente elevado e são estáveis às variações de pH. São principalmente ativos contra bactérias *gram* positivas e fungos, tendo, porém, pouco efeito sobre esporos bacterianos, micobactérias, vírus e príons (SONI et al., 2002).

Pressupõe-se que apresentam ação sobre a síntese de DNA e RNA, sobre enzimas, como ATPases e fosfotransferases, e estejam envolvidos em mecanismos de transporte pelas membranas (FERNANDES et al., 2013). Sua ação conservante varia conforme o comprimento da cadeia carbônica sendo que quanto maior o grupo alquila, maior sua ação na atividade antimicrobiana, porém menor sua solubilidade em água. Por esta razão, ésteres de menor massa molar são os mais utilizados (metil-, etil-, propil- e butil-).

As principais características e propriedades físico-químicas dos parabenos estão resumidas na Tabela 01. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), parâmetro que define a polaridade de uma substância e, conseqüentemente, seu potencial de ser bioacumulado no ambiente, segue o padrão oposto. Poluentes com $\log K_{ow} < 2,5$ possuem alta hidrofiliçidade, apresentam baixa absorção na biomassa, como o MeP ($\log K_{ow} = 1,66$). Poluentes com $\log K_{ow}$ entre 2,5 e 4,0 apresentam tendência moderada de absorção, como o PrP ($\log K_{ow} = 2,71$). Por fim, poluentes com $\log K_{ow} >$

4,0 são altamente hidrofóbicos, com alto potencial de absorção na biomassa. Assim, o MeP apresenta menor risco ecológico devido a maior hidrossolubilidade (DUARTE, 2002; HAMAN, 2015; MAYER, 2013; PALHARIM, 2019; SONI et al., 2002).

Tabela 01 – Características e propriedades físico-químicas dos parabenos mais utilizados em formulações. Nº CAS: *Chemical Abstract Service*; pK_a: Constante de Dissociação Ácida; Solubilidade: em água a 25 °C (mg L⁻¹); Log K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água.

	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
Abreviação	MeP	EtP	PrP	BuP
Nº CAS	99-76-3	120-47-8	94-13-3	94-26-8
Fórmula Molecular	C ₈ H ₈ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
Massa Molar (g mol ⁻¹)	152,16	166,18	180,21	194,23
Ponto de fusão (°C)	131	116-118	96-98	68-69
Ponto de ebulição (°C)	270-280	297-298	285	300
Solubilidade	2500	885	500	207
pK _a	8,17	8,22	8,35	8,37
Log K _{ow}	1,66	2,19	2,71	3,24

Fonte: Soni et al. (2002); Haman (2015); Tavares et al. (2009)

Metil e propilparabenos são os mais utilizados na indústria de cosméticos, e MeP também pode ser utilizado como plastificante para produtos farmacêuticos, por possuir maior solubilidade em água, em contrapartida, o BuP representa o tipo mais lipossolúvel desta classe de substâncias químicas (WU; MCGINITY, 2003; SONI et al., 2002).

Na presença de cloro, podem sofrer 97 % de redução em poucos minutos e sua meia-vida nas águas residuais foi estimada entre 9,6 e 35,2h, sendo que a degradação tende a ser maior para os parabenos de cadeias mais longas (ANDERSEN et al., 2007; HAMAN et al., 2015; GONZALEZ-MARINO et al., 2011). No ambiente, compostos de cadeia curta, como MeP e EtP, podem atingir até 99% de degradação em 2,1 dias, enquanto que os compostos como PrP e BuP podem levar cerca de 3,7 e 4,5 dias para atingir o mesmo nível de degradação (GONZALEZ-MARINO et al., 2011).

Apesar de sofrerem degradação durante os processos convencionais de tratamento de efluentes, parabenos ainda são detectados em amostras de água de rios em baixas concentrações (µg L⁻¹), indicando que seu aporte pode estar relacionado com efluentes domésticos, urbanos, industriais e lixiviação de aterros (HAMAN et al., 2015).

Diversos estudos têm relacionado a exposição à parabenos com efeitos biológicos no organismo humano. Parabenos agem como desreguladores endócrinos, mimetizando hormônios como o estradiol (GOLDEN et al., 2005). Darbre e Harvey (2014) demonstraram a presença de ésteres de parabenos em 99% de amostras de tecido mamário. Apresentando atividade estrogênica, podem estimular a proliferação de células humanas de câncer de mama e a exposição a longo prazo pode levar a um aumento de metástase dessas células. Outros efeitos, incluem redução da secreção de testosterona e função reprodutiva masculina (OISHI et al., 2002).

Além das células mamárias, parabenos também têm sido encontrados em amostras de sangue, urina, placenta e leite humano (DARBRE; HARVEY, 2014; ALSHANA et al., 2015). Devido a sua alta lipofilicidade e baixa massa molecular, parabenos são capazes de permear e acumular na pele, sendo que a permeabilidade é proporcional a solubilidade, sendo MeP o mais permeável, enquanto que BuP apresenta a menor permeabilidade (PEDERSEN et al., 2007; CAON, 2009).

A administração de parabenos em ratas, durante o período de gestação, teve como resultado um menor nascimento de proles, com displasias nos órgãos reprodutores (Kang et al., 2002). A exposição frequente aos parabenos demonstrou efeitos adversos no sistema reprodutivo de peixes, répteis, aves e mamíferos, bem como, atraso na metamorfose de anfíbios (BILA; DEZOTTI, 2007; OISHI, 2002; YAMAMOTO et al., 2011). Ribeiro (2014) detectou a presença de parabenos em 50% de amostras em tecidos de peixes (tilápia, merluza e pangasus). Um estudo realizado por Costa e colaboradores (2017) avaliou os efeitos da exposição oral de MeP em roedores, identificando hiperplasia epitelial e aumento na proliferação celular em próstatas e neoplasias nas fêmeas, em todos os grupos experimentais.

1.2.3 Regulamentação do uso de parabenos

No Brasil, a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 29/2012, que lista as substâncias conservantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (*Pharmaceuticals and Personal Care Products – PPCP*) limita o uso de parabenos em 0,4 % para éster individual, e em 0,8 % para misturas de sais ou ésteres (ANVISA, 2012). Os limites de adição de parabenos em produtos saneantes seguem os mesmos valores, conforme estabelecido na RDC nº 30/2011 (ANVISA, 2011). Como aditivo alimentar, a resolução nº 8/2008 do Ministério da Saúde, proíbe o uso

de PrP em alimentos.

Em 2013, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) aprovou a Instrução Normativa Conjunta nº 01/2013, onde lista os ingredientes que podem estar presentes na formulação de agrotóxicos, contemplando o MeP, EtP, PrP, BuP e Isobutilparabeno (IsBPB), classificando o BuP, EtP e IsBPB como componente de preocupação toxicológica e/ou ambiental não determinada (Classe III) e os demais como componente de mínima preocupação toxicológica e/ou ambiental (Classe IV) (BRASIL, 2013).

Os limites estabelecidos para uso de parabenos em PPCPs no Brasil seguem os mesmos regulamentados pela *Food and Drug Administration* (FDA), nos Estados Unidos e pela legislação canadense. No Japão, é permitido um limite de até 1% para qualquer parabeno nas formulações cosméticas (RIBEIRO, 2014; SPADOTO, 2017). A Associação das Nações do Sudeste Asiático (ASEAN) proibiu, com exceção da Indonésia, o uso de IsPPB, IsBPB e BzPB como conservantes em cosméticos, sendo permitido o uso de MeP e EtP em até 0,4% para éster individual e 0,8% para mistura de ésteres. O limite para BuP e PrP é de 0,8% para cada éster e 0,14% para a mistura desses (ACD, 2019).

Nos países da União Europeia, a concentração permitida de MeP e EtP é de 0,4%; 0,14% para PrP e BuP e 0,8% para mistura de ésteres na formulação (EC, 2014). O Comitê Científico de Segurança dos Consumidores (CCSC) da União Europeia e a ASEAN proíbe o uso de PrP e BuP em produtos destinados para crianças menores de 3 anos de idade e utilizados em áreas do corpo cobertas pelas fraldas, pois a ocorrência de irritações cutâneas pode permitir uma maior penetração dos produtos na pele. O CCSC considera ainda como seguro o uso de MeP e PrP, sendo considerado como os conservantes mais eficientes (EC, 2014; ACD, 2019).

O regulamento EU nº 358/2014 proíbe a utilização de outros cinco parabenos em produtos cosméticos comercializados na União Europeia devido à falta de dados necessários à devida avaliação: isopropilparabeno (IsPPB), isobutilparabeno (IsBPB), fenilparabeno (PhP), benzilparabeno (BePB) e Pentilparabeno (PePB) (EC, 2014).

Para produtos alimentares, a EFSA (*European Food Safety Authority*) estabelece o MeP e EtP os únicos ésteres de parabenos autorizados para uso como aditivos alimentares, não autorizando o PrP como conservante de alimentos devido aos efeitos sobre os hormônios sexuais e órgãos reprodutores em estudos com ratos jovens. As principais aplicações para parabenos incluem os revestimentos gelatinosos

de produtos à base de carne, tratamento de superfície de produtos à base de carne seca, lanches à base de cereais ou batata e nozes revestidas, confeitaria (exceto chocolate) e suplementos alimentares líquidos (EFSA, 2006).

No Canadá, MeP e PrP são permitidos como aditivos alimentares. O Ministério do Meio Ambiente e o Ministério da Saúde canadense conduziram uma avaliação de sete substâncias do grupo dos parabenos consideradas prioritárias pelo grupo de risco e há uma proposta para incluir MeP, PrP, BuP e IsPPB na lista de substâncias inerentemente tóxicas da Lei de Proteção Ambiental do Canadá, de 1999. Esta proposta está, atualmente, aberta a comentários públicos para iniciar discussões com as partes interessadas sobre o desenvolvimento de ações de gerenciamento de risco (CANADA, 2020).

1.2.4 Análise de parabenos em matrizes aquáticas

Os avanços nas pesquisas relacionadas aos contaminantes emergentes está diretamente atrelado ao avanço tecnológico da instrumentação analítica. Muitos contaminantes, seus subprodutos e metabólitos estão presentes no ambiente em concentrações na ordem de picograma, nanograma, e micrograma por litro (pg L^{-1} , ng L^{-1} , e ug L^{-1} , respectivamente) e requerem métodos analíticos com limites de detecção muito baixos para que sejam detectados (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

As ferramentas analíticas são aperfeiçoadas ao longo do tempo, tornando-se cada vez mais sensíveis e seletivas, propriedades essas imprescindíveis para possibilitar a detecção de compostos a níveis traços em matrizes complexas, como são as amostras ambientais. Nessas amostras há impurezas e interferentes em concentrações mais elevadas que as dos próprios contaminantes emergentes. O aprimoramento analítico permitiu a determinação tanto de novos contaminantes, quanto de contaminantes que provavelmente já estavam presentes no ambiente, mas os métodos analíticos não tinham sensibilidade suficiente para detectá-los (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O preparo da amostra que se deseja analisar é uma das etapas mais importantes, visto que os analitos são isolados da matriz e pré-concentrados. Esta etapa deve promover seletividade, sensibilidade, confiabilidade, exatidão e reprodutibilidade nas análises (DERISSO, 2017). A etapa de extração, limpeza (*clean-up*) e concentração é uma das mais importantes, uma vez que as concentrações

desses analitos nas matrizes ambientais ou biológicas complexas são baixas, podendo chegar até ng L^{-1} (PETROVIC et al., 2003).

Na literatura consultada sobre a determinação de contaminantes em matrizes ambientais têm sido utilizados diferentes métodos analíticos, os quais variam conforme a amostra a qual se deseja analisar, sendo a cromatografia o método analítico mais utilizado para determinação de parabenos, tanto a gasosa como a líquida, acopladas a diferentes tipos de detectores, dependendo das características físico-químicas de cada grupo de analitos (RIBEIRO, 2014; PETROVIC; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; PIAO et al., 2014). A cromatografia gasosa é mais utilizada para poluentes voláteis e lipofílicos, enquanto a cromatografia líquida é mais adequada para poluentes de baixa volatilidade e polares (SILVA; COLLINS, 2011). Os detectores mais utilizados devido a boa seletividade e baixo limite de detecção, são UV (Ultravioleta), MS (Espectrômetro de Massas) e DAD (Detector por Arranjo de Diodos) (PIAO et al., 2014; LANÇAS, 2009).

Os detectores de fotodiodo medem a absorção de luz dos componentes da amostra, em um comprimento de onda pré-programado, na faixa do visível e do ultravioleta (GÜLLE et al., 2019). São pouco sensíveis a mudanças de temperatura, possuem boa sensibilidade e são amplamente utilizados em cromatografia líquida (LANÇAS, 2009).

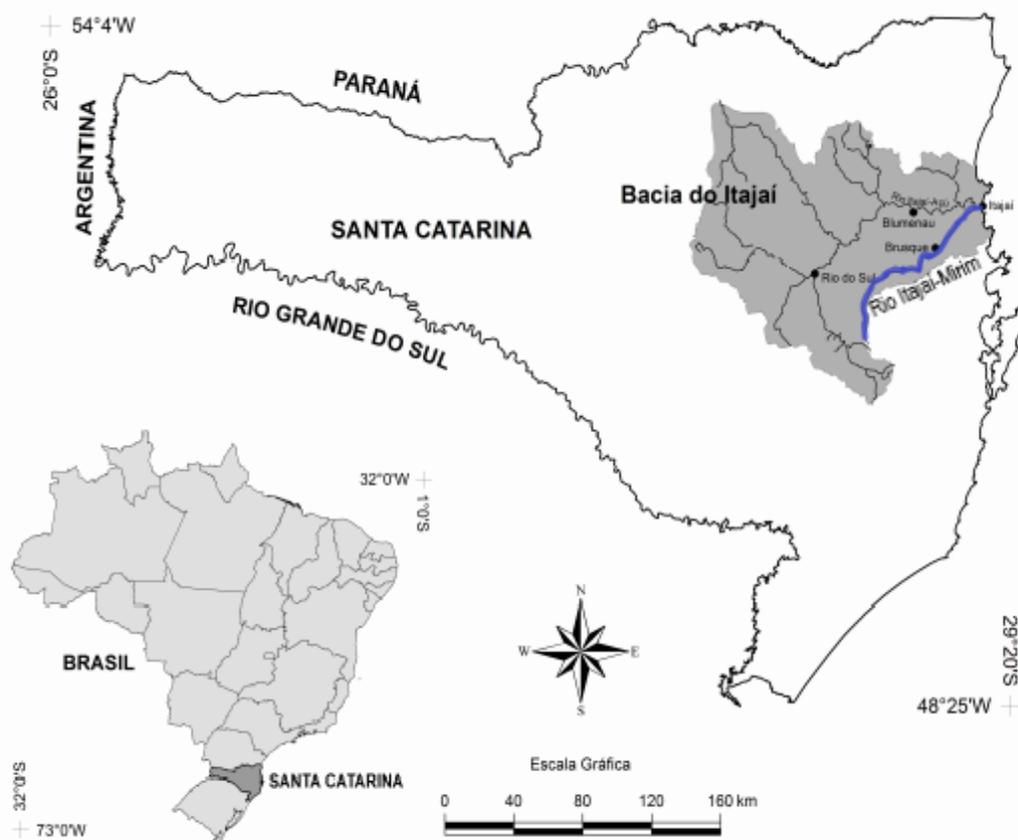
2 METODOLOGIA

2.1 Área de estudo

2.1.1 Rio Itajaí-Mirim

O rio Itajaí-Mirim pertence a bacia hidrográfica do rio Itajaí, situada na região hidrográfica do Atlântico Sul, a leste do Estado de Santa Catarina (Figura 02), entre as latitudes $26^{\circ}53'17,1''$ e $26^{\circ}56'05,1''$ Sul e longitudes $48^{\circ}40'57,8''$ e $48^{\circ}44'12,4''$ Oeste, com uma área de drenagem de cerca de 15.000 km^2 , da qual o rio Itajaí-Mirim ocupa 11,18% (SIRHESC, 2019).

Figura 02 – Bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açú.



Fonte: Adaptado de VIBRANS; SCHRAMM; LINGNER, 2011

É a maior sub-bacia da bacia de drenagem do rio Itajaí-Açú, o maior curso d'água da bacia. Em sua trajetória, desde a nascente, na cidade de Vidal Ramos, até sua foz banha integralmente os municípios de Botuverá, Brusque, Guabiruba, Presidente Nereu, Itajaí e parcialmente os municípios de Camboriú (18%), Ilhota (9,5%) e Gaspar (3%), percorrendo 170 km de extensão (COMITÊ DO ITAJAÍ, 2010; HOMECHIN; BEAUMORD, 2007). Atualmente, vivem nesta microbacia cerca de 559 mil pessoas (Tabela 02), correspondendo a 7,75% da população de Santa Catarina (IBGE, 2019).

Tabela 02 – Municípios e população que compõe a microbacia do rio Itajaí-Mirim

Municípios	População
Vidal Ramos	6.338
Botuverá	5.246
Brusque	134.723
Guabiruba	23.832
Presidente Nereu	2.287
Gaspar	69.639
Ilhota	14.184

Camboriú	82.989
Itajaí	219.536
Total	558.774

Fonte: IBGE, 2019.

Possui uma vazão média de $205 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e largura do rio variando entre 50 a 80m, sendo uma das bacias mais expressivas do Estado de Santa Catarina, considerando os aspectos de hidrografia e socioeconômicos (RIFFEL; BEAUMORD, 2002). Segundo a resolução Conama nº 357/2005, as águas do rio Itajaí-Mirim classificam-se como classe 2, destinados ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, à proteção de comunidades aquáticas, recreação de contato primário, irrigação, aquicultura e pesca.

A área de estudo está localizada em região fitogeográfica classificada como Floresta Ombrófila Densa (KLEIN, 1978), com clima tipo temperado úmido com verão quente, sem estação seca (Cfa), na classificação de Köppen-Geiger. A temperatura média anual varia entre 19 e 21°C, podendo ocorrer geadas nos meses de frios (junho, julho e agosto). A precipitação anual varia de 1.600mm a 1.800mm, com chuvas mais intensas nos meses de verão (VIBRANS; SCHRAMM; LINGNER, 2011). A região se caracteriza por apresentar elevado índice de umidade e baixa amplitude térmica devido à influência oceânica (RIFFEL; BEAUMORD, 2002).

Conforme dados referentes a cobertura vegetal e uso do solo apresentados no Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí, verifica-se que a microbacia do rio Itajaí-Mirim possui maior percentual de solo coberto por florestas (54,5%) e capoeiras (14,9%), tendo o restante da área ocupada por lavouras e pastagens (16%), rizicultura (1,4%), reflorestamento de *Eucaliptus sp.* e *Pinus sp.* (1,5%) e área urbanizada (4%) (COMITÊ DO ITAJAÍ, 2010).

Ao longo do seu percurso, o rio Itajaí-Mirim recebe afluentes do ribeirão Sorocabá, em Brusque, do rio Canhanduba e do canal retificado do próprio rio Itajaí-Mirim, ambos na cidade de Itajaí. Passa pelo Parque Nacional da Serra do Itajaí e drena importantes centros urbano-industriais, tais como Brusque e Itajaí, cidades que possuem um parque fabril diversificado (têxtil, metal-mecânica, papel e celulose, pesqueira, etc.), responsável pelo lançamento de grande parte da carga poluidora nos cursos d'água. Somam-se às fontes de origem industrial, os resíduos decorrentes da

suinocultura, do cultivo do arroz irrigado e dos efluentes de origem urbana, todos fatores de degradação ambiental (SANTA CATARINA, 2016).

Os principais usos das águas do rio Itajaí-Mirim concentram-se em torno da criação de animais (1 milhão m³/mês), abastecimento industrial (1 milhão m³/mês), irrigação (3 milhões m³/mês), mineração (cerca de 9 mil m³/mês) e abastecimento público. Somadas, essas atividades totalizam cerca de 8 milhões de metros cúbicos por mês de captação de água, o que representa 17% da demanda da bacia do rio Itajaí. Na demanda do segmento industrial, Brusque destaca-se como município com maior número de cadastros de usuários de água da bacia do rio Itajaí, concentrando aproximadamente 41% de usuários de água para atividades industriais (COMITÊ DO ITAJAÍ, 2010).

Para fins de abastecimento público, mensalmente são captados cerca de 3 milhões metros cúbicos de água no município de Itajaí e 707 mil metros cúbicos no município de Brusque, os maiores da microbacia do rio Itajaí-Mirim (COMITÊ DO ITAJAÍ, 2010). As Estações de Tratamento de Água localizam-se nas cidades de Itajaí e Brusque, as quais são responsáveis pela demanda de 74% e 80% do abastecimento público destas cidades. A estação situada em Itajaí também abastece 93% da demanda no município de Navegantes (SIRHESC, 2019).

Com base no volume de água captado para abastecimento público foi estimado um volume de lançamento de esgoto sanitário de aproximadamente 3 milhões m³/mês. A quase ausência de estações de tratamento de esgotos nos municípios da Bacia do Itajaí é responsável pelos principais indicadores de baixa qualidade da água da bacia hidrográfica como um todo (COMITÊ DO ITAJAÍ, 2010).

2.2 Coleta das amostras

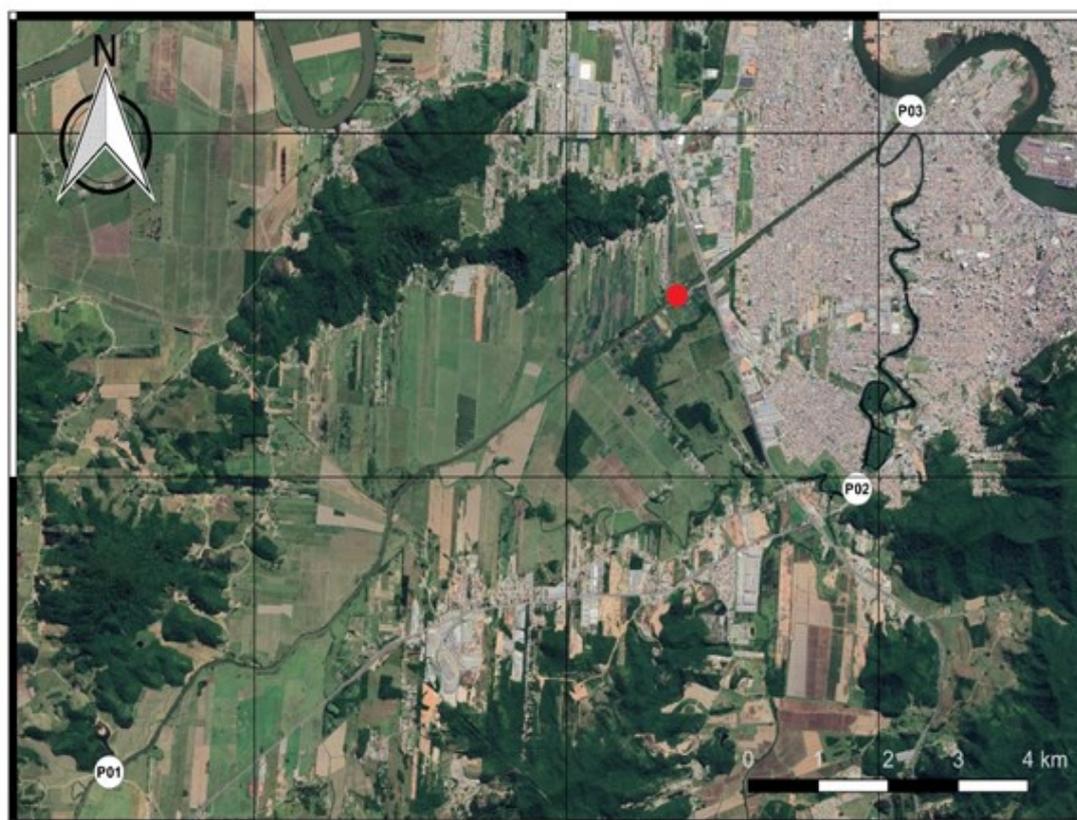
As amostras de água foram coletadas em três pontos distintos ao longo do percurso do rio Itajaí-Mirim (Figura 03), no município de Itajaí. A distribuição dos pontos teve como premissa básica obter amostras em uma porção do rio que estivesse à montante da captação pelo serviço municipal de abastecimento; um à jusante da captação e o terceiro ponto numa região intermediária, paralela à captação, porém na calha original do rio (Tabela 03). As imagens fotográficas de cada ponto podem ser consultadas no Apêndice A.

Tabela 03 – Pontos de amostragem de água no rio Itajaí-Mirim

Ponto	Latitude (S)	Longitude (O)
P01	26°57'59.41"	48°47'57.92"
P02	26°56'0.65"	48°41'30.43"
P03	26°53'22.18"	48°41'2.78"

O P01, está localizado no núcleo urbano Arraial dos Cunhas, que conforme a Lei Complementar nº 215, de 31 de dezembro de 2012, está situado em zona rural. Neste local, o rio Itajaí-Mirim recebe aporte do volume de água proveniente do ribeirão Brilhante, situado no núcleo urbano Brilhante, zona rural de Itajaí, e do município de Brusque, situado a leste, o qual possui três principais afluentes do rio Itajaí-Mirim: o ribeirão Limeira, o rio Guabiruba e o rio do Cedro. Esses três cursos d'água passam pela área urbana do município de Brusque antes de desaguar no rio Itajaí-Mirim. Neste ponto o rio apresenta as margens vegetadas e nas áreas adjacentes pode-se verificar atividades relacionadas a agricultura, principalmente a rizicultura, e criação de animais.

Figura 03 – Mapa da área de estudo indicando o local da captação de água para abastecimento público (círculo vermelho), e os pontos amostrais P01, P02 e P03 (círculos brancos)



O P02 está localizado na área urbana do município de Itajaí, próximo à rodovia BR 101, na calha original do rio, paralelamente ao canal retificado e próximo ao local de captação de água para tratamento e abastecimento público pelo Serviço Municipal de Água e Saneamento de Itajaí (SEMASA). Neste ponto, a vazão diminui devido aos meandros e há intensa proliferação de plantas aquáticas. Já o P03 está localizado na foz do rio, quando este desagua no rio Itajaí-Açú, na ponte da rua Expedicionário Aleixo Maba, em densa área urbana. Neste ponto, o rio Itajaí-Mirim sofre maior influência da maré e da cunha salina, bem como da carga poluidora do rio Itajaí-Açú.

Foram realizadas seis campanhas de amostragem nos três pontos selecionados, entre os meses de maio e novembro de 2019. Amostras de 200 ml água bruta do rio Itajaí-Mirim, em duplicata, foram coletadas utilizando uma garrafa de Van-Dorn, e acondicionadas, à temperatura ambiente, em frascos de vidro âmbar de 500 ml, previamente higienizados com solventes orgânicos e secos em estufa a 60°C. Amostras de água de abastecimento público foram coletadas na torneira e no filtro de água localizados no Laboratório de Algas Nocivas e Ficotoxinas (LAQUA), do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), campus de Itajaí.

2.3 Variáveis ambientais

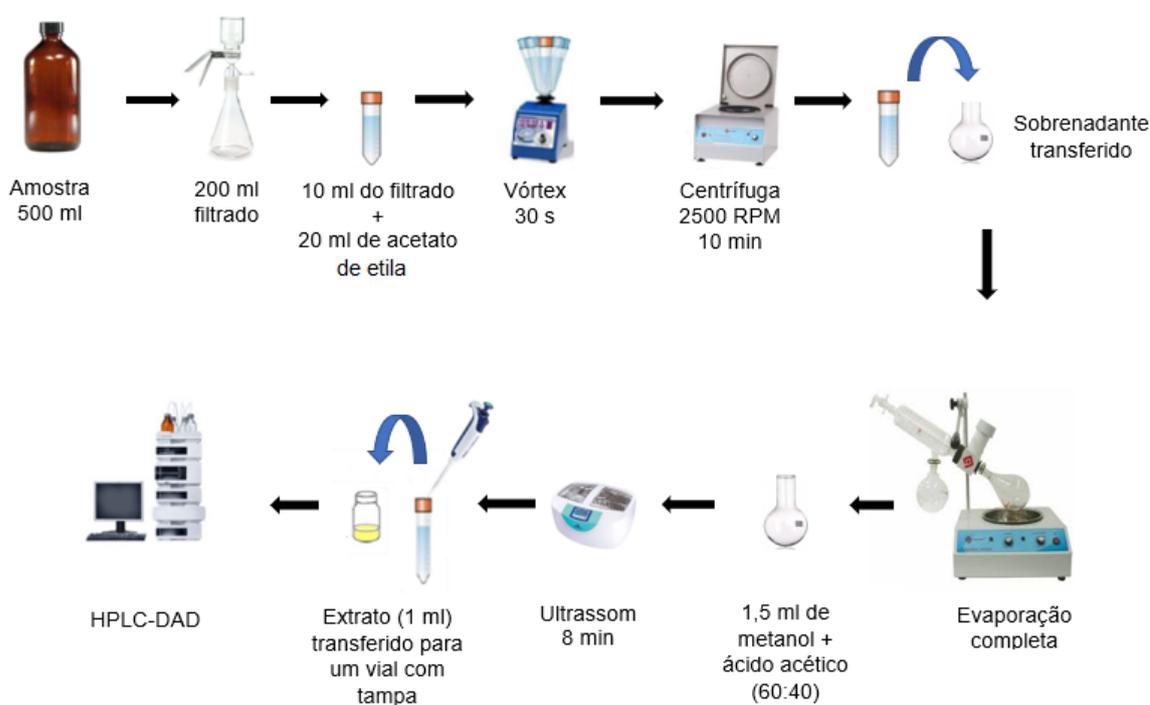
As informações meteorológicas (pluviometria e vazão do rio), foram obtidas nos endereços eletrônicos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e da Agência Nacional de Águas (ANA). Os valores de temperatura da água, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido foram aferidos *in situ*, com uma sonda multiparâmetros (YSI *professional*) e um oxímetro portátil (Lutron DO-5519).

2.4 Processamento das amostras

As amostras passaram por processo de extração seguido de concentração dos analitos (Figura 04) que iniciou logo após as coletas, onde as amostras brutas foram homogeneizadas e filtradas em um filtro de fibra de vidro com porosidade inferior a 0,5 µm. Uma alíquota de 10 ml do filtrado foi transferida para um tubo falcon de 50 ml, onde foi adicionado 20 ml de acetato de etila com 95% de pureza, em uma proporção amostra:solvente de 1:2 (v:v). A solução foi agitada em vórtex (Phoenix AP56), durante 30 s, e centrifugada a 2.500 RPM por 10 min.

Com auxílio de uma pipeta, o sobrenadante (fase orgânica) foi coletado e transferido para um balão de fundo redondo, acoplado a um rotaevaporador, mantido até evaporação completa do volume. O resíduo foi ressuspensão com 1,5 ml de mistura metanol e ácido acético 1%, na proporção 60:40 (v:v) e levado ao banho de ultrassom por 8 min. Na sequência, 1 ml do extrato foi transferido para um vial com tampa e mantido acondicionado a temperatura de -4 °C, por no máximo dois dias, até o momento da análise.

Figura 04 - Fluxograma da extração e concentração de parabenos nas amostras



Para determinação de parabenos, utilizou-se técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de arranjo de fotodiodo (HPLC-DAD), marca Hitachi, modelo Chromaster, de acordo com a metodologia validada por Derisso (2017). Utilizou-se para tal, uma coluna cromatográfica C₈, 150 x 4,6 mm, 3,5 µm de tamanho de partícula e 100 Å de tamanho de poro, e monitorado o comprimento de onda de 257 nm. Padrões analíticos de MeP (T_R: 2,99 min), EtP (T_R: 3,92 min), PrP (T_R: 5,72 min) e BuP (T_R: 8,97 min), com 99% de pureza, (Sigma-Aldrich), foram utilizados para construção da curva de calibração externa (0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; e 50,0 µg mL⁻¹). Foram estimados os coeficientes de determinação (R²), admitindo apenas valores superiores a 0,9 para cada analito, e também foram determinados os limites de

detecção (LOD) e quantificação (LOQ). Na quantificação das amostras foi considerado o fator de concentração de 10 vezes, tendo em vista que 10 ml de amostra foram concentrados para 1,0 ml e a área do analito comparado com curva de calibração externa para cada parabeno identificado.

2.5 Tratamento dos dados

Os resultados foram organizados e avaliados criticamente em planilhas eletrônicas e submetidos a tratamentos gráficos e estatísticos, preliminares, no software Sigma Plot v11.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Curvas de calibração e análise das amostras

Com 12 minutos de corrida cromatográfica em uma condição isocrática, metanol: ácido acético 1% (60:40), e um fluxo de 1 ml por minuto (Tabela 04), em cada bateria de amostras analisadas, previamente eram determinadas as respectivas curvas de calibração de cada parabeno, garantindo as mesmas condições cromatográficas de análise.

Tabela 04 - Condições de separação em modo isocrático em HPLC-DAD

Tempo (min)	Metanol (%)	Solução 1% ác. Acético (v/v) (%)	Fluxo (ml/min)	Temperatura (°C)
0 -12	60	40	1	30

As soluções padrão (0,5; 1,0; 5,0; 10; 25; 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$) foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque individual (SE) de 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$, preparadas pela adição de 5 mg de MeP, EtP, PrP e BuP em 25 mL de água Milli-Q. A partir destas soluções individuais, foram preparadas as soluções padrão contendo a mistura das quatro SE de modo que se obtivesse as seis concentrações supracitadas.

Além de serem usadas para a construção da curva de calibração e determinação da equação da reta (R^2 superior a 0,95), estas soluções padrão também serviram para ajustar as configurações cromatográficas e acompanhar as condições de resolução e sensibilidade analítica do método. Na Tabela 05 são apresentados os

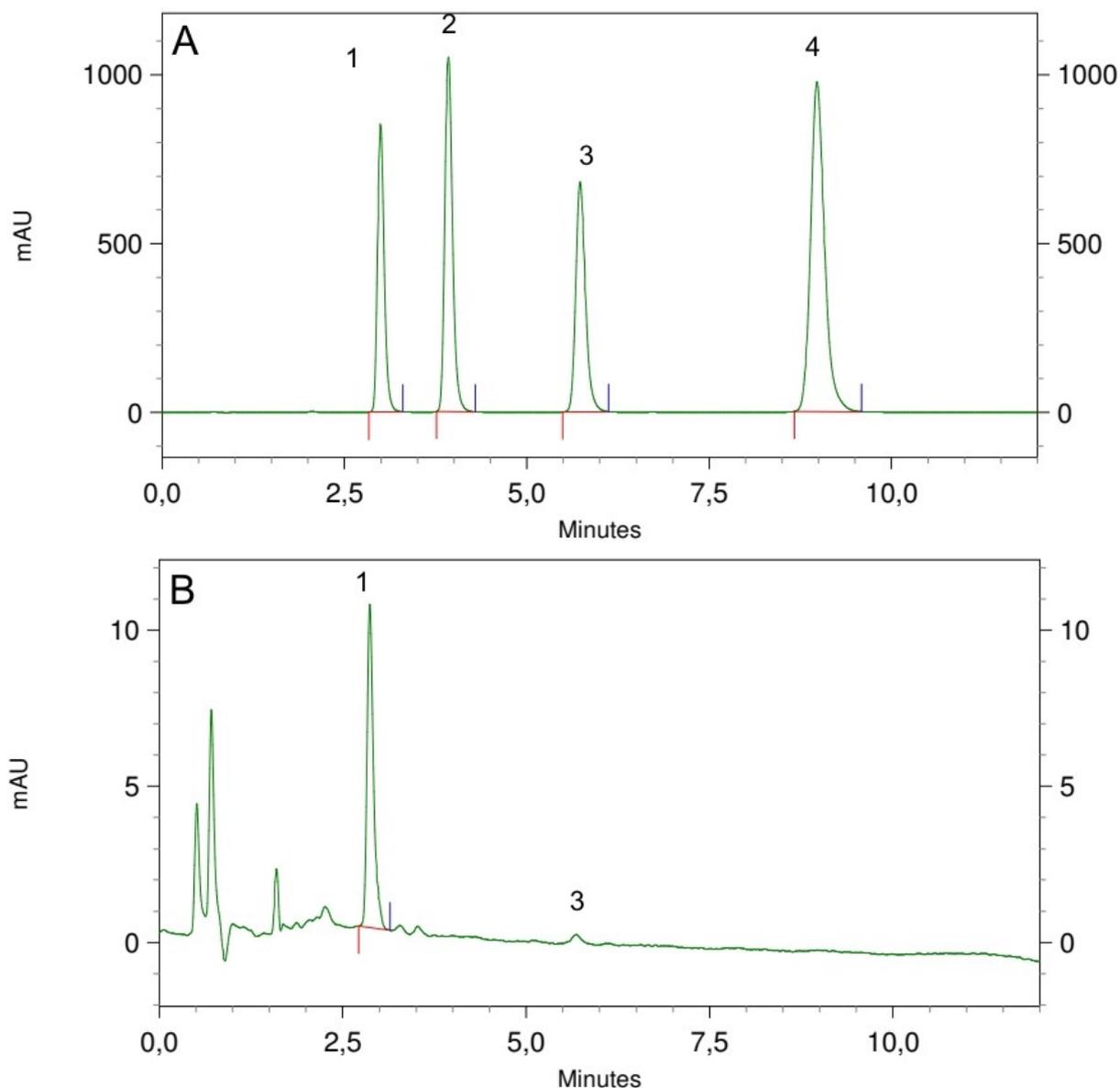
parâmetros de calibração e os valores de LOD (0,36 a 0,57 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e LOQ (1,09 a 1,74 $\mu\text{g mL}^{-1}$) para os parabenos.

Tabela 05 - Parâmetros das curvas de calibração dos parabenos: ^(a)(R²) para valores de n = 7, cada ponto da curva medidos em duplicata; ^(b)LOD = (3.3 x s) / S e LOQ = (10 x s) / S, onde s é o desvio padrão do intercepto e S é a média do coeficiente angular da equação da curva de calibração.

Parâmetros	MeP	EtP	PrP	BuP
Faixa linear ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,5 – 50			
Intercepto ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	47603,5 ± 75523,0	67848,4 ± 92668,4	511494,4 ± 26736,6	1000000 ± 0
Coefficiente angular	434617,3 ± 26804,4	619716,7 ± 40772,7	89327,6 ± 61248,3	275181,5 ± 109204,8
Coefficiente de determinação ^(a)	0,9832 ± 0,0293	0,9933 ± 0,0178	0,9937 ± 0,0166	0,9937 ± 0,0162
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^(b)	0,57	0,49	0,40	0,36
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^(b)	1,74	1,50	1,20	1,09

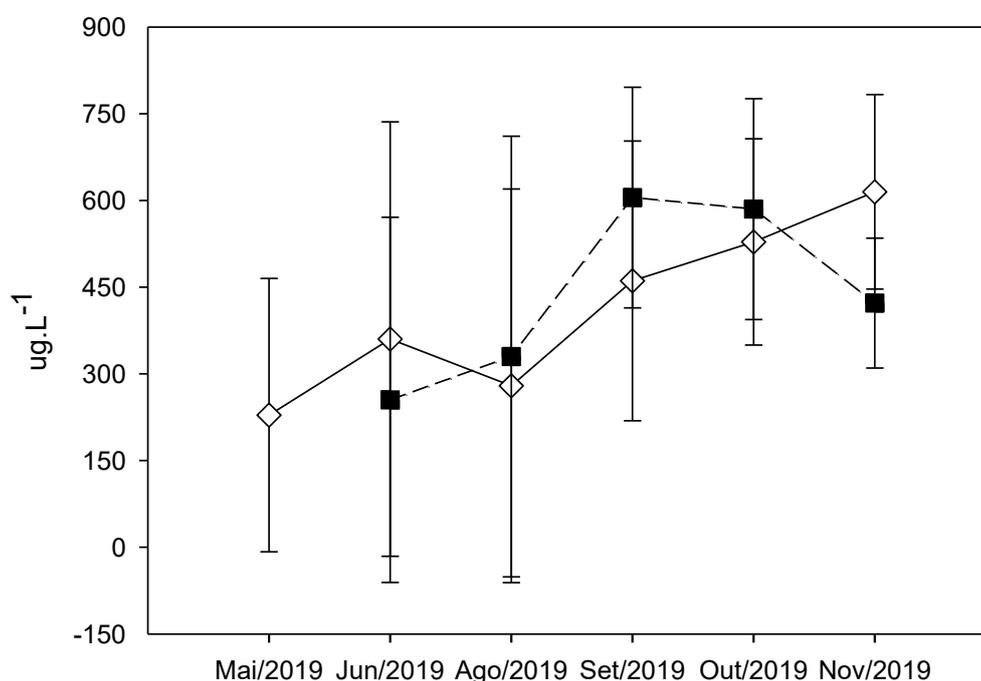
MeP foi detectado em todo período amostral, em concentrações que variaram de < LOQ a 1167,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Somente MeP foi detectado em amostras de água de abastecimento público, na concentração de 451,2 ± 206,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de torneira e 350 ± 330,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de filtro, porém, não apresentaram redução significativa em relação àquelas obtidas em águas de rio. Em alguns períodos de coleta, o contaminante apresentou concentrações superiores nas amostras de água de abastecimento público que naquelas de água de rio. Os demais analitos apresentaram concentrações < LOD (Etp e BuP) e < LOQ (PrP) (Figura 05 e 06).

Figura 05 – Cromatogramas das análises de parabenos (1 – metilparabeno; 2 – etilparabeno; 3 – propilparabeno e 4 – butilparabeno) por HPLC-DAD. A) solução padrão de 50 ug L⁻¹; B) amostra.



PrP foi detectado em três amostras do mês de outubro e em quatro amostras do mês de novembro, em concentrações $<1,19$ (LOQ), evidenciando que o analito possa estar presente no ambiente em determinados períodos ou condições, ou que as taxas de remoção sejam mais elevadas que sua entrada no ambiente.

Figura 06 – Gráfico das concentrações de metilparabeno (\diamond) em amostras de água de rio e de água de abastecimento público (\blacksquare) durante o período de estudo (maio a novembro de 2019).



A presença de MeP em concentrações detectáveis na água de abastecimento público evidencia que o sistema convencional de tratamento realizado pela ETA não consegue remover estes compostos químicos da água em sua totalidade, permitindo que ela chegue até o consumidor final. Embora haja remoção de partículas, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias prejudiciais à saúde humana (BOTERO, 2009), os atuais processos empregados para tratamento não foram capazes de reduzir a carga poluidora desta classe de contaminante na água tratada.

A presença de CE em água de abastecimento público, mesmo que em pequenas concentrações, podem representar risco à população, principalmente pela exposição crônica. Diversos estudos realizados no Brasil têm detectado contaminantes emergentes em águas de abastecimento público. Silveira (2012) detectou MeP em água de abastecimento no município de Morro Redondo (RS). cafeína, bisfenol A, estradiol e etinilestradiol foram identificados na mesma categoria de águas de abastecimento na região metropolitana do Rio de Janeiro (FERNANDES, 2018). Dezesesseis (16) contaminantes foram identificados nas águas de abastecimento das regiões metropolitanas de Belo Horizonte, São Paulo e Rio de Janeiro, incluindo ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco, naproxeno, entre outros

(DIAS, 2014). Na região de Campinas (SP) foram detectados compostos, como: nitrosaminas, ésteres ftálicos (dibutilftalato e dioctilftalato), surfactantes (octilfenol e nonifenol) e estrogênio (estriol), em concentrações maiores que aquelas encontradas nos mananciais de origem, demonstrando baixa eficiência de remoção de determinadas substâncias químicas pelas estações de tratamento convencional de água (VIZIOLI, 2019; RAIMUNDO, 2011).

Os demais analitos EtP, PrP e BuP não foram detectados em todas as amostras de água do rio Itajaí-Mirim, mas não se pode afirmar que não estavam presentes, pois poderiam estar ocorrendo em concentrações abaixo do LOD para o método empregado.

O uso frequente de MeP em formulações cosméticas e produtos de higiene pessoal pode explicar a maior concentração encontrada. MeP e PrP são os mais amplamente utilizados e, normalmente, usados em conjunto devido a sinergia do efeito conservante (PECK, 2006), o que possivelmente explique a ocorrência do PrP em concentrações, mesmo em concentrações < LOQ. A não detecção de EtP e BuP nas amostras pode estar relacionado à taxa de degradação/transformação (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011), associado com sua menor utilização nos produtos consumidos pela população residente nesta bacia hidrográfica.

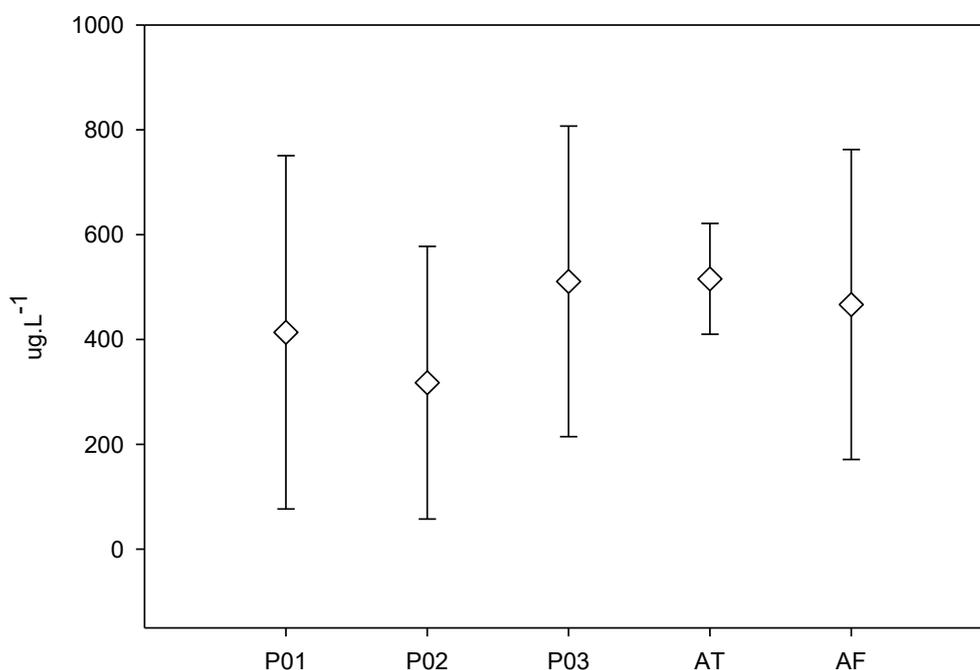
Maiores concentrações de MeP com relação a outros análogos foram, também, observadas para águas superficiais em estudos realizados no Brasil e em países, como Estados Unidos, Polônia, Japão, Espanha, Suíça, Bélgica e Nigéria (Tabela 06). Os estudos realizados no Rio Iguaçu (Brasil) e no Pearl River (China), foram dois trabalhos que apresentaram expressivos valores de MeP. Atravessando o Estado do Paraná, o Rio Iguaçu percorre áreas densamente povoadas, como Curitiba e sua região metropolitana, sendo o maior rio do Estado. Ao longo de seu trajeto, recebe águas residuais de oito principais ETEs (SCIPIONI, 2018). O Pearl River localiza-se em uma das áreas mais densamente povoadas da China, cuja carga de esgoto é de cerca de 3,2 milhões de toneladas, sendo 70% deste volume tratado e o restante despejado diretamente no rio (PENG et al., 2008). Quando comparado com estes e com os demais trabalhos, tanto à nível nacional, como internacional, as concentrações de MeP detectadas neste estudo apresentam valores muito expressivos, sugerindo um elevado grau de pressão antrópica na microbacia do rio Itajaí-Mirim.

Tabela 06 – Concentrações de MeP ($\mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais amostradas em diferentes países

Metilparabeno		Localização	País	Referência
Min	Máx			
	0,08	Não informado	Bélgica	Benijts, Lambert, Leenheer (2004)
0,003	0,02	Glatt river	Suíça	Jonkers et al. (2008)
	1,06	Pearl River	China	Peng et al. (2008)
	0,037	Galicia region	Espanha	Blanco et al. (2009)
0,02	0,67	Riachos urbanos de Tokushima e Osaka	Japão	Yamamoto et al. (2011)
0,002	0,02	Allegheny and Monongahela Rivers	EUA	Renz et al. (2013)
0,001	0,01	Ebro river	Espanha	Gorga et al. (2013)
	0,20	Ribeirão das Cruzes	Brasil	Luizete (2013)
< LOD	2,8	Rios da região metropolitana de Curitiba, PR	Brasil	Santos et al. (2016)
0,10	0,26	Arroio Ronda, bacia do Alto Tibagi, PR	Brasil	Reichert (2017)
0,03	0,95	Rio Barigui, PR	Brasil	Goulart (2017)
	1,6	Warta River	Polônia	Czarczyńska-Goślińska et al. (2017)
0,79	1,08	Rio Iguaçu	Brasil	Scipioni (2018)
0,01	0,84	Canal de São Gonçalo, RS	Brasil	Caldas et al. (2019)
0,09	0,45	Ologe Lagoons / Lagos	Nigéria	Folarin et al. (2019)
< LOD (1,74)	1.167,6	Itajaí-Mirim	Brasil	Presente estudo

Embora apresentem variações em suas concentrações, parabenos foram detectados nos três pontos de coleta e em amostras de água de abastecimento público (Figura 07). A concentração média de MeP no ponto P01 foi de $437,8 \pm 330,5 \mu\text{g L}^{-1}$. O ponto P01 localiza-se em área rural, fora do perímetro urbano, sendo o ponto amostral mais próximo do município vizinho (Brusque), região onde concentram-se indústrias têxteis e metalmeccânicas. A região no entorno apresenta área de produção agrícola e pecuária.

Figura 07 – Gráfico com as médias e os desvios-padrão (SD) das concentrações de metilparabeno (\diamond), nos pontos de coleta P01, P02, P03, AT (água de torneira) e AF (água de filtro).



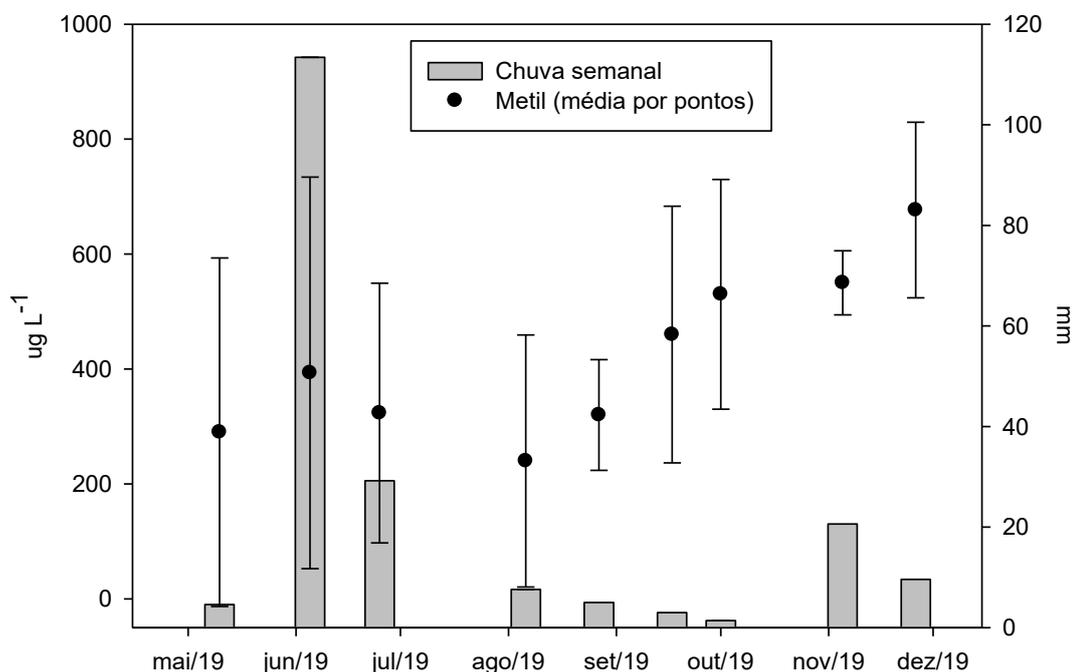
No ponto P02, a concentração média de MeP foi de $317,5 \pm 260,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Este ponto está situado na calha original do rio, em área urbanizada. Verificou-se, no local, a proliferação de macrófitas, indicando um ambiente eutrofizado. Neste ponto, o rio apresenta meandros, o que contribui para a diminuição da vazão. Com vazão reduzida e devido a capacidade dos parabenos em aderirem à fração orgânica dos sedimentos (LIAO et al., 2013), há possibilidade destes contaminantes estarem presentes no lodo do rio, o que poderia justificar menores concentrações de MeP neste ponto. Estudos têm citado a utilização de algumas espécies de macrófitas aquáticas na remoção de poluentes, por adsorção e por processos fito metabólicos, para o tratamento de águas poluídas, técnica conhecida como fitorremediação (ZHAO et al., 2014; REINHOLD et al., 2010; GÀRCIA- RODRIGUEZ et al., 2015). Ainda são necessários estudos com as espécies existentes no ponto de coleta para comprovar a possibilidade das macrófitas aquáticas metabolizarem contaminantes como os parabenos.

No ponto P03 houve a maior concentração média do analito MeP, $517,4 \pm 235,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste ponto, densamente povoado, o rio sofre maior influência da carga poluidora do rio Itajaí-Açú e do efeito da variação de marés, pois sua localização está a cerca de seis quilômetros da foz do rio Itajaí-Açu. Este ponto localiza-se à jusante da ETE do Serviço Municipal de Água, Saneamento Básico e Infraestrutura (SEMASA)

da cidade de Itajaí.

A relação da presença de MeP, o mais abundante nas amostras, não foi significativamente associada com a pluviometria (Figura 08). Nos meses de agosto a outubro, períodos de menor pluviosidade, as concentrações de MeP apresentaram uma tendência de aumento, mantendo este padrão até o final do ano, inclusive quando foram observados aumento na pluviometria acumulada (novembro e dezembro). A presença de parabenos em períodos de menor pluviosidade pode ser resultado da menor diluição do contaminante nas águas do rio devido ao menor volume disponível. Já nos períodos de maior pluviosidade, as concentrações de MeP podem estar relacionadas as fontes difusas (ex. drenagem pluvial) e às inúmeras fontes pontuais como incremento na vazão da rede de drenagem urbana que muitas vezes recebe o aporte clandestino de efluentes domésticos bruto ou não tratado (fossas).

Figura 08 – Gráficos com as médias e os respectivos desvios-padrão (SD) das concentrações de metilparabeno e os valores de chuva acumulada semanal no período de estudo (maio a novembro de 2019).



O analito MeP foi quantificado durante todo o período amostral, o que permite indicar que a contaminação por efluentes urbanos, tratados ou não, no rio Itajaí-Mirim, é constante, considerando que a taxa de degradação de parabenos de cadeias curtas, em ambientes naturais, são de cerca de 2,1 dias (GONZALEZ-MARINO et al., 2011). O município de Brusque, que possui grande polo industrial metalúrgico e têxtil e uma

população estimada em 134.723 habitantes (IBGE, 2019), não possui serviços de coleta e tratamento do esgoto sanitário, o que significa que, embora haja ligações prediais que utilizem soluções individuais para destinação final de esgotos sanitários, como fossas sépticas, por exemplo, a ausência de coleta e tratamento do volume de esgoto pode contribuir para o agravamento da poluição hídrica do rio Itajaí-Mirim. Já o município de Itajaí possui ETE, localizada no bairro Cidade Nova, a qual atende a 27% das residências do município com rede coletora de esgoto (ANA, 2017).

Inúmeros estudos indicam que a qualidade das águas do rio Itajaí-Mirim apresenta-se ruim. Silveira (2007) demonstrou alterações na qualidade das águas e do sedimento deste rio. O trabalho de Oliveira e colaboradores (2017) identificou concentrações elevadas de cromo hexavalente (Cr^{6+}) e hidrazina em pontos do rio Itajaí-Mirim no município de Brusque e sugere que os efluentes despejados pelas indústrias não estejam sendo tratados da forma correta. Duarte et al. (2009) demonstraram altos níveis de compostos organo-halogenados adsorvíveis nas águas do rio Itajaí-Mirim. Um estudo realizado por Bortolotto (2017) identificou a ocorrência de fármacos e hormônios no rio Itajaí-Mirim, no município de Brusque, e comprovou a contaminação por esgoto sanitário sem tratamento nas águas do rio.

3.2 Avaliação de parâmetros físico-químicos

Durante o período de coleta, a pluviosidade (Figura 09-A) apresentou maiores volumes nos meses de junho, onde a chuva mensal acumulada foi de 214,20 mm, seguida de uma redução nos meses de agosto e setembro (26,20 mm e 34,80 mm, respectivamente), que voltou a aumentar no mês de novembro. A vazão, acompanhou o comportamento da pluviosidade, apresentando seu valor mais alto no mês de junho ($13,38 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Gotado et al., 2018, estudando a distribuição espacial e temporal das chuvas em Santa Catarina, observou que o verão tende a ser a estação responsável pela maior média pluviométrica (499,32 mm) e o inverno com a menor (364,74 mm).

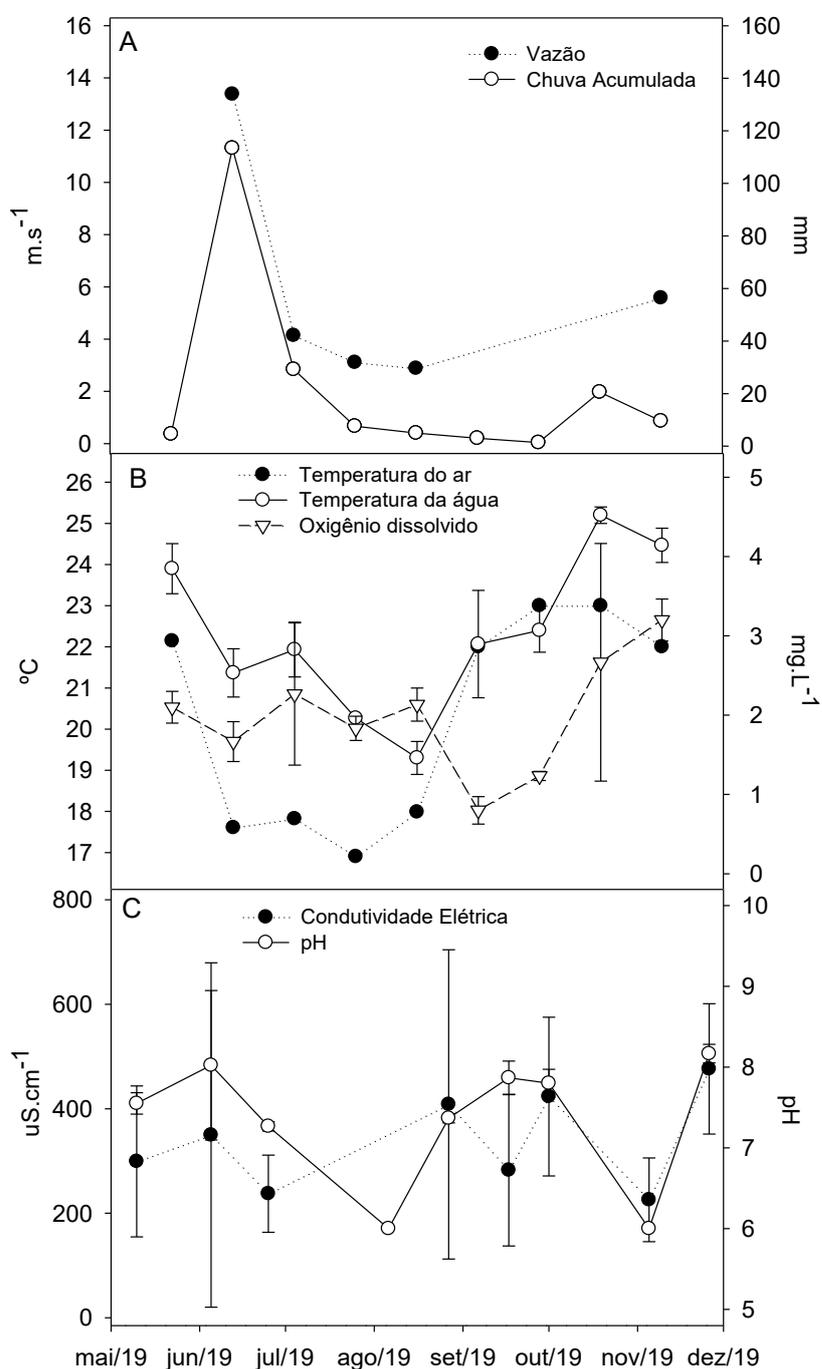
O teor de oxigênio dissolvido (OD), um dos indicadores de poluição por matéria orgânica, variou entre $0,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ e $3,9 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, e de acordo com a resolução CONAMA nº 357/05 estabelece para águas doces classe 2 (destinadas ao abastecimento público) o valor mínimo de OD não pode ser inferior a $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, indicando que nos pontos de coleta, o teor de OD caracteriza o rio com um grau de eutrofização crítico. A temperatura da água apresentou valores que variaram entre

18,9 °C e 25,4°C, e seu comportamento sazonal foi diretamente relacionada com a temperatura do ar e dentro da normal climatológica da região (Figura 09-B).

A condutividade elétrica (CEL) contribui para o reconhecimento de possíveis impactos ambientais ocasionados pelo lançamento de efluentes, sendo que, em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados negativamente (ARAÚJO; FREITAS; FILHO, 2016). Os valores de CEL, nos pontos avaliados, variaram entre 132,10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 729 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Valores de CEL não são regulamentadas em legislação, porém, as águas naturais apresentam condutividade entre 10 a 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, e em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais, os valores podem chegar até 1.000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (VON SPERLING, 2007).

Quanto ao pH, as amostras apresentaram valores levemente ácidos a alcalinos, variando de 6,0 a 8,8, atendendo aos padrões de qualidade da água estabelecidos pela resolução CONAMA nº 357/05 (Figura 09-C).

Figura 09 – Gráficos com os parâmetros físico-químicos obtidos durante o período de coleta: vazão (m.s^{-1}) e chuva semanal acumulada (mm), (A); temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$) e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), (B); condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) e pH, (C).



Os parâmetros físico-químicos mensurados neste estudo demonstram que o rio Itajaí-Mirim sofre grande pressão antrópica. Apesar de ser um curso d'água destinado ao abastecimento para consumo humano, os resultados obtidos, aliados aos demais estudos sobre qualidade ambiental realizados, indicam que pode ser necessário revisar o enquadramento da classe de água deste rio. A presença dos

parabenos representa mais um indicativo do nível de impacto que este importante manancial de água está exposto e dos riscos que esses contaminantes podem causar na população abastecida com esta água.

4 CONCLUSÕES

Parabenos foram identificados em todo período amostral, independente da pluviosidade. Metilparabeno foi o analito mais abundante, coincidindo com a maioria dos trabalhos que analisaram parabenos em matrizes aquáticas. Propilparabeno foi detectado, porém, abaixo do LOQ e os analitos Etilparabeno e Butilparabeno não foram detectados nas amostras, possivelmente por sofrerem degradação mais rápida que as demais formas.

O ponto P03 foi o que apresentou maiores concentrações de MeP, provavelmente devido a sua proximidade com o rio Itajaí-Açú e por estar localizado à jusante da ETE do município de Itajaí, no entanto, os valores encontrados não foram estatisticamente diferentes daqueles encontrados nos demais pontos.

Comparado com os valores encontrados na literatura, o rio Itajaí-Mirim apresenta níveis elevados de contaminação por parabenos sugerindo um aporte constante destes contaminantes, o que associado com os resultados obtidos nas análises físico-químicas, evidenciam que este rio sofre elevada pressão antrópica.

Esses resultados reforçam a importância dos investimentos em saneamento básico e no aprimoramento de métodos de tratamento de efluentes que sejam eficientes na remoção de contaminantes químicos como os parabenos. Além disso, a atualização da legislação vigente quanto a inclusão de limites definidos para a presença de contaminantes emergentes em águas residuais e a devida fiscalização são imprescindíveis para haver a melhora na qualidade das águas.

Neste sentido, os resultados deste trabalho foram submetidos à publicação em revista científica (Apêndice B) e também serão enviados, através de uma carta, à Secretaria de Vigilância em Saúde (Ministério da Saúde), e ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (Ministério do Meio Ambiente), a fim de sugerir a alteração da Portaria de Consolidação nº 5, que trata da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e da resolução CONAMA nº430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, incluindo os parabenos na lista de parâmetros a serem monitorados e, desta forma, restringindo a entrada deste

contaminante químico nas águas naturais (Apêndice C).

5 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, recomenda-se ampliar as análises sobre a ocorrência de outras classes de contaminantes emergentes na microbacia do rio Itajaí-Mirim, bem como para demais bacias hidrográficas, cujos resultados irão contribuir com um diagnóstico da qualidade ambiental, refletindo nas tomadas de decisões acerca da preservação das matrizes aquáticas.

Recomenda-se, também, a determinação de parabenos em amostras de sedimentos e biomassa vegetal de rios, além de estudos com a fauna aquática, avaliando a toxicidade dos parabenos, seus produtos de degradação e possíveis metabólitos.

REFERÊNCIAS

- ACD – ASEAN COSMETIC DIRECTIVE. **List of preservatives allowed for use in cosmetic products**. Disponível em <<https://www.hsa.gov.sg/cosmetic-products/asean-cosmetic-directive>>. Acesso em 15 abr. 2020.
- ALSHANA, U.; ERTAS, N.; GOGER, N.G. Determination of parabens in human milk and other food samples by capillary electrophoresis after dispersive liquid–liquid microextraction with back-extraction. **Food Chemistry**, v. 181, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.074>
- ANA - Agência Nacional de Águas. **Sistema Hidro-Telemetria**. Disponível em <<http://www.snirh.gov.br/hidrotelemetria/Mapa.aspx>>. Acesso em: 30 jan. 2020.
- ANA - Agência Nacional de Águas, 2017. **Atlas Esgotos – Despoluição de Bacias Hidrográficas**. Disponível em <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em 20 ago. 2020.
- ANVISA. **Resolução RDC nº 29, de 04 de julho de 2011**. Ministério da Saúde - MS. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Disponível em <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0030_04_07_2011.html>. Acesso em: 16 maio 2020.
- ANVISA. **Resolução RDC nº 29, de 01 de junho de 2012**. Ministério da Saúde - MS. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285739/RDC_29_2012_.pdf/c74fbb1a-c98b-4899-81ae-7ad9e18d807e>. Acesso em: 16 maio 2020.
- ANDERSEN, H.R.; LUNDSBYE, M.; WEDEL, H.V.; ERIKSSON, E.; LEDIN, A. Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. **Water Science & Technology**, v. 56, n. 12, 2007. DOI: [10.2166/wst.2007.821](https://doi.org/10.2166/wst.2007.821)
- ANJOS, M.L. **Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabens de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lemne**. 2017. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, p. 129. 2017.
- ARAÚJO, A.D.; FREITAS, M.O.; FILHO, H.B. Qualidade ambiental da água superficial do córrego Quatro Vinténs no município de Diamantina – MG. **Revista Cerrados**, v. 14, n. 1. DOI: [10.22238/rc24482692v14n12016p77a95](https://doi.org/10.22238/rc24482692v14n12016p77a95)
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trend in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003. DOI: [10.1016/S0165-9936\(03\)01106-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3)
- BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M.J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B.D.; LQBAL, R.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. **Science of The Total Environment**, v. 612, 2019. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.09.013](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.013)
- BENIJTS, T.; LAMBERT, W.; LEENHEER, A. Analysis of Multiple Endocrine Disruptors in Environmental Waters via Wide-Spectrum Solid-Phase Extraction and Dual-

Polarity Ionization LC-Ion Trap-MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 3, 2004. DOI: [10.1021/ac035062](https://doi.org/10.1021/ac035062)

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 2007. DOI: [10.1590/S0100-40422007000300027](https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027)

BLAIR, B.D. **The occurrence, fate, environmental impact, and management implications of pharmaceutical and personal care products in wastewater and the environment**. 2014. Dissertation for the degree of doctor of philosophy in freshwater sciences. University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, 220p. 2014.

BLANCO, E.; CASAIS, M.C.; MEJUTO, M.C.; CELA, R. Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and *p*-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, 2009. DOI: [10.1016/j.aca.2009.05.024](https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.024)

BLEDZKA, D.; GROMADZINSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, v. 67, 2014. DOI: [10.1016/j.envint.2014.02.007](https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.02.007)

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R. A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal. **Desalination**, v. 239, 2009. DOI: [10.1016/j.desal.2008.03.020](https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020)

BORTOLOTTI, R. **Ocorrência de fármacos e hormônios no rio Itajaí-Mirim e micróbacias em Brusque-SC**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Naturais, Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 73 p. 2017.

BOTERO, G.W.; SANTOS, A.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J.C. Caracterização de lodo gerado em Estações de Tratamento de Água: perspectivas de aplicação agrícola. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, 2009. DOI: [10.1590/S0100-40422009000800007](https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800007)

BOUND, J.P.; VOULVOULIS, N. Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 12, 2005. DOI: [10.1289/ehp.8315](https://doi.org/10.1289/ehp.8315)

BRANCO, J.O.; LUNARDON-BRANCO, M.J.; BELLOTTO, V.R. **Estuário do rio Itajaí-açu, Santa Catarina: caracterização ambiental e alterações antrópicas**. Itajaí: Editora Univali, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Mapa. **Instrução Normativa Conjunta Mapa, Anvisa e Ibama nº 01, de 18 de abril de 2013, sobre alteração de formulação de agrotóxicos e afins**.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005.

BYFORD, J.R.; SHAW, L.E.; DREW, M.G.B.; POPE, G.S.; SAUER, M.J.; DARBRE, P.D. Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 80, n. 1, 2002. DOI: [10.1016/S0960-0760\(01\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0960-0760(01)00174-1)

CALDAS, S.S.; ARIAS, J.L.O.; ROMBALDI, C.; MELLO, L.L.; CERQUEIRA, M.BR.; MARTINS, A.F.; PRIMEL, E.G. Ocorrência de pesticidas e PPCPs em águas superficiais e potáveis no sul do Brasil: dados sobre monitoramento em quatro anos. **Revista da Sociedade Brasileira de Química**, v. 30, n.1, 2019. DOI: [10.21577/0103-5053.20180154](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180154)

CANADA. **List of Permitted Preservatives**. 2019. Disponível em <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/food-safety/food-additives/lists-permitted/11-preservatives.html>>. Acesso em 18 abr. 2020.

CANADA. **Water Quality – Reports and Publications**. 2020. Disponível em <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality.html#guidance>>. Acesso em 21 abr. 2020.

CAON, T. **Padronização do modelo de difusão ex vivo da câmara de Franz para estudos de permeabilidade e permeação de fármacos e adjuvantes farmacêuticos, através das mucosas bucal e esofágica e da pele de suínos**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 141 p. 2009.

COMITÊ DO ITAJAÍ. **Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí**. 2010. Disponível em <<http://www.aguas.sc.gov.br/o-comite-rio-itajai/inicial-rio-itajai>>. Acesso em 20 jan. 2020.

COSTA J., R.; CAMPOS, M. S.; LIMA, R. F.; GOMES, L. S.; MARQUES, M. R.; TABOGA, S. R.; BIANCARDI, M. F.; BRITO, P. V. A.; SANTOS, F. C. A. Endocrine-disrupting effects of methylparaben on the adult gerbil prostate. **Environmental toxicology**, v. 32, n. 6, 2017. DOI: [10.1002/tox.22403](https://doi.org/10.1002/tox.22403).

CZARCZYŃSKA-GOŚLIŃSKA, B.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; JESZKASKOWRON, M.; FRANKOWSK, R.; GRZEŚKOWIAK, T. Detection of bisphenol A, cumylphenol and parabens in surface waters of Greater Poland Voivodeship. **Journal of Environmental Management**, v. 204, 2017. DOI: [10.1016/j.jenvman.2017.08.034](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.034)

DARBRE, P.D.; ALJARRAH, A.; MILLER, W.R.; COLDHAM, N.G.; SAUER, M.J.; POPE, G.S. Concentrations of parabens in human breast tumours. **Journal of Applied Toxicology**, v. 24, n. 1, 2004. DOI: [10.1002/jat.958](https://doi.org/10.1002/jat.958)

DARBRE, P.D.; HARVEY, W. Parabens can enable hallmarks and characteristics of cancer in human breast epithelial cells: a review of the literature with reference to new exposure data and regulatory status. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, 2014. DOI: [10.1002/jat.3027](https://doi.org/10.1002/jat.3027)

DERISSO, C.R. **Análise de parabenos em amostras de água de rios e de esgoto da cidade de São Carlos/SP**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 68 p. 2017.

DIAS, R.V.A. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 158p. 2014.

DUARTE, A.C.E.; RÖRIG, L.R.; AMARAL, M.D.; VIEIRA, M.G.V.; DADAM, L. Compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) na água de abastecimento público dos municípios de Itajaí e Navegantes – SC. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 13, 2009. ISSN: 1983-9057. DOI: [10.14210/bjast.v13n1.p11-17](https://doi.org/10.14210/bjast.v13n1.p11-17)

DUARTE, M.A.I. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. 2002. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) - Escola Politécnica da Universidade do Brasil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 37. 2002.

EC – EUROPEAN COMMISSION. **Consumers: Commission improves safety of cosmetics**. European Commission, Brussels, 26 September 2014. Disponível em <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_14_1051>. Acesso em 18 abr. 2020.

EC – EUROPEAN COMMISSION. **Commission Regulation nº358, of 09 april 2014. Amending Annexes II and V to Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on cosmetic products**. Official Journal of the European Union, 10 april 2014.

EFSA – European Food Safety Authority. **Directive 2006/52/EC of the European Parliament and of the Council of 5 July 2006 amending Directive 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners and Directive 94/35/EC on sweeteners for use in foodstuffs**. Journal of the European Union, 26 July 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**. 2018. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>>. Acesso em 13 ago. 2020.

EPA – United States Environmental Protection Agency (2008). **Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern - General challenges and recommendations**. OW/ORD Emerging Contaminants Workgroup, 86 p.

FERNANDES, J.G. **Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Piraí, Piraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2018. 104p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

FERNANDES, J.P.S.; SAVINO, G.; AMARANTE, A.C.G.; SOUSA, M.R.; SILVA, G.R.; CIANCIULLI, M.E.; CORREA, M.F.; FERRARINI, M. Estudo das relações entre estrutura e atividade de parabens: uma aula prática. **Química Nova**, v. 36, n. 6, 2013. DOI: [10.1590/S0100-40422013000600026](https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000600026)

FILIPPE, F.G. **Cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no rio Palmital – PR**. 2018. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, p. 110. 2018.

FOLARIN, O.S.; OTITOLUJU, A.A.; AMAEZE, N.H.; SALIU, J.K. Occurrence of Acetaminophen, Amoxicillin, Diclofenac and Methylparaben in Lagos and Ologe Lagoons, Lagos, Nigeria. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 23, n. 12, 2019. DOI: [10.4314/jasem.v23i12.10](https://doi.org/10.4314/jasem.v23i12.10)

FRANCISCO, A.; FONSECA, A.P. Parabens paradoxes in cosmetic formulations: a review. **International Journal of Medical Research and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, 2016. DOI: [10.5281 / zenodo.61076](https://doi.org/10.5281/zenodo.61076)

GAMA, M.R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Virtual Química**, v. 4, n. 6, 2012. DOI: [10.5935/1984-6835.20120056](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120056)

GÁRCIA-RODRIGUEZ, A.; MATAMOROS, V.; FONTÀS, C.; SALVADÓ, V. The influence of *Lemna* sp. and *Spirogyra* sp. on the removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in treated wastewaters. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 7, 2015. DOI: [10.1007/s13762-014-0632-x](https://doi.org/10.1007/s13762-014-0632-x)

GIL, M.J.; SOTO, A.M.; USMA, J.I.; GUTIÉRREZ, O.M. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. **Producción + Limpia**, v. 7, n. 2, 2012.

GOLDEN, R.; GANDY, J.; VOLLMER, G.A. A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 35, 2005. DOI: [10.1080 / 10408440490920104](https://doi.org/10.1080/10408440490920104)

GONZALEZ-MARINO, I.; QUINTANA, J.; RODRÍGUEZ, I.; SCHRADER, S.; MOEDER, M. Fully automated determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in wastewater by microextraction by packed sorbents and gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 684, n. 1, 2011. DOI: [10.1016 / j.aca.2010.10.049](https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.10.049)

GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, 2013. DOI: [10.1016/j.chroma.2013.04.028](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.028)

GOTADO, R.; PIAZZA, G.A.; TORRES, E.; SEVERO, D.L.; KAUFMANN, V. Distribuição espacial e temporal das chuvas no Estado de Santa Catarina. **Geosul**, v. 33, n. 67, 2018. DOI: [10.5007/2177-5230.2018v33n67p253](https://doi.org/10.5007/2177-5230.2018v33n67p253)

GOULART, F.A.B. **Contaminantes emergentes em um país emergente: estudo de caso no rio Barigui**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, p. 139. 2017.

GUISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 2007. DOI: [10.1590/S0100-40422007000300032](https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032)

GÜLLE, S.; ULUSOY, H.I.; KABIR, A.; TARTAGLIA, A.; FURTON, K.G.; LOCATELLI, M.; SAMANIDOU, V.F. Application of a fabric phase sorptive extraction high performance liquid chromatography photodiode array detection method for the trace determination of methyl paraben, propyl paraben and butyl paraben in cosmetic and environmental samples. **Anal. Methods**, v. 11, 2019. DOI: [10.1039/c9ay02260k](https://doi.org/10.1039/c9ay02260k)

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J.F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, 2015. DOI: [10.1016/j.watres.2014.09.030](https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.030)

HOMECHIN, M.; BEAUMORD, A.C. Caracterização da qualidade das águas do trecho médio do rio Itajaí-Mirim, Santa Catarina. *In*: Congresso de Ecologia do Brasil, VIII, 2007, Caxambú. **Anais...Itajaí**: Sociedade de Ecologia do Brasil, 2007.

HOPPE, A.C.; PAIS, M.C.N. Avaliação da toxicidade de parabenos em cosméticos. **Revinter**, v. 10, n. 03, p. 49-70, 2017. DOI: [10.22280/revintervol10ed3.301](https://doi.org/10.22280/revintervol10ed3.301)

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019. **Cidades@**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em 01 jul. 2020.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. **Dados históricos – 2019**. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em 05 jan. 2020.

ITAJAÍ. Prefeitura Municipal. **Lei Complementar nº 215, de 31 de dezembro de 2012**. Institui normas para o Código de zoneamento, parcelamento e uso do solo no município de Itajaí. Disponível em <https://portaldocidadao.itajai.sc.gov.br/servico_link/28>. Acesso em 11 mar. 2020.

JANJUA, N.R.; FREDERIKSEN, H.; SKAKKEBAEK, N.E.; WULF, H.C.; ANDERSSON, A.M. Urinary excretion of phthalates and paraben after repeated whole-body topical application in humans. **International Journal of Andrology**, n. 31, p. 118-130, 2008. DOI: [10.1111 / j.1365-2605.2007.00841.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2007.00841.x)

JONKERS, N.; KOHLER, H.P.E.; DAMMSHA, A.; GIGER, W. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. **Environmental Pollution**, v. 157, 2009. DOI: [10.1016/j.envpol.2008.11.029](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.029)

KANG, K.S.; CHE J.H.; RYU D.Y.; KIM T.W.; LI G.X.; LEE Y.S. Decreased sperm number and motile activity on the F1 offspring maternally exposed to butyl p-hydroxybenzoic acid (butyl paraben). **Journal of Veterinary Medical Science**, v. 64, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1292/jvms.64.227>

KLEIN, R.M. 1978. **Mapa fitogeográfico do estado de Santa Catarina**. Flora Ilustrada Catarinense, Itajaí. 24p.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002. DOI: [10.1002 / 047147844X.gw2107](https://doi.org/10.1002/047147844X.gw2107)

LANÇAS, F.M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas: Ed. Átomo, 2009, 382 p.

LARSSON, K.; LJUNG BJÖRKLUND, K.; PALM, B.; WENNBERG, M.; KAJ, L.; LINDH, C. H.; JÖNSSON, B. A. G.; BERGLUND, M. Exposure determinants of phthalates, parabens, bisphenol A and triclosan in Swedish mothers and their children. *Environment International*, v. 73, 2014. DOI: [10.1016/j.envint.2014.08.014](https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.014)

LIAO, C.; SUNGGYU, L.; MOON, H.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K. Parabens in Sediment and Sewage Sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial Distribution and Temporal Trends. *Environmental Science and Technology*, v. 47, 2013. DOI: [10.1021/es402574k](https://doi.org/10.1021/es402574k)

LUIZETE, M. F. **Parabenos em água superficial: estudo analítico e aplicação em amostras ambientais**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, p. 74. 2013.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L.A.; CAMARGO, E.R.; MACHADO, S.L.O.; MACEDO, V.R.M. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. *Science Agricultural*, v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007. DOI: [10.1590/S0103-90162007000200005](https://doi.org/10.1590/S0103-90162007000200005)

MAYER, F.M. **Parabenos em efluente hospitalar: quantificação e identificação de metabólitos e subprodutos de oxidação avançada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 111 p. 2013.

MEYER, B. K.; NI, A.; HU, B.; SHI, L. Antimicrobial preservative use in parenteral products: past and present. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 96, n. 12, 2007. DOI: [10.1002/jps.20976](https://doi.org/10.1002/jps.20976)

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do Alto Iguazu/PR**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 166. 2016.

MMA – Ministério do Meio Ambiente, 2012. Áreas Contaminadas. Disponível em <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>>. Acesso em 10 ago. 2020.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017. DOI: [10.21577/0100-4042.20170091](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091)

MOREIRA, C.G. **Avaliação da presença de metilparabeno e propilparabeno no ambiente aquático e seus potenciais estrogênicos e a toxicidade aguda**. 2014. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 118 p. 2014.

MOREIRA, J.C.; GONÇALVES, E.S. Contaminantes emergentes – desafios e perspectivas. *RQI*, n. 738, p. 4, 2013.

OISHI S. Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. *Archives of Toxicology*, v. 76, 2002. DOI: [10.1007/s00204-002-0360-8](https://doi.org/10.1007/s00204-002-0360-8)

OLIVEIRA, D.V.; DEBATIN, E.L.; VENTURELLI, R.B. Análise dos parâmetros de cromo e hidrazina do rio Itajaí-Mirim da cidade de Brusque (SC) e seus efeitos na saúde pelo consumo indireto dessas águas. **Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde**, v. 6, n. 1, 2017. DOI: [10.33362/ries.v6i1.1316](https://doi.org/10.33362/ries.v6i1.1316)

ONU – Organização das Nações Unidas. **A ONU e a população mundial**. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/acao/populacaomundial/>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

PALHARIM, P.H. **Degradação de parabenos empregando biorreator com membrana e processo oxidativo baseado em persulfato**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 129. 2019.

PECK, A.M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 386, 2006. DOI: [10.1007/s00216-006-0728-3](https://doi.org/10.1007/s00216-006-0728-3)

PENG, X.; YU, Y.; CAIMING, T.; TAN, J.; HUANG, Q.; WANG, Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science of The Total Environment**, v. 397, 2008. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2008.02.059](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059)

PESCARA, I.C. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 138. 2014.

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003. DOI: [10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)

PIAO, C.; CHEN, L.; WANG, Y. A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of paraben. **Journal of Chromatography**, v. 969, 2014. DOI: [10.1016/j.jchromb.2014.08.015](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.015)

RAIMUNDO, C.C.M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. Tese de doutorado (Doutorado em Química Ambiental). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 172. 2011.

REICHERT, G. **Avaliação da influência antrópica na concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na bacia do Alto Tibagi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 125. 2017.

REINHOLD, D.; VISHWANATHAN, S.; PARK, J.J.; OH, D.; SAUNDERS, M. Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed. **Chemosphere**, v. 80, 2010. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2010.05.045](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.045)

RENZ, L.; VOLZ, C.; MICHANOWICZ, D.; FERRAR, K.; CHRISTIAN, C.; LENZNER, D.; EL-HEFNAWY, T. A study of parabens and bisphenol A in surface water and fish brain tissue from the Greater Pittsburgh Area. **Ecotoxicology**, v. 22, 2013. DOI: [10.1007/s10646-013-1054-0](https://doi.org/10.1007/s10646-013-1054-0)

RIBEIRO, G.L.O. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para análise de parabens em tecido de peixes**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 55. 2014.

RIFFEL, E.; BEAUMORD, A.C. 2002. Identificação das atividades potencialmente poluidoras do rio Itajaí-Mirim e seus tributários no Município de Brusque, S.C. *In*: I Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental. **Resumos**. 2002. Itajaí, S.C.

SANTA CATARINA. Secretaria de Estado do Planejamento; ROCHA, I. O. (Org.). **Atlas Geográfico de Santa Catarina: diversidade da natureza - fascículo 2**. Florianópolis: Ed. da UDESC, 2016. Disponível em: <<http://spg.sc.gov.br/atlas-geografico-de-santa-catarina/fasciculo2>>. Acesso em 03 fev. 2020.

SANTOS, M.M.; BREHM, F.A.; FILIPPE, T.C.; KNAPIK, H.G.; AZEVEDO, J.C.R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **RBRH**, v. 21, n. 3, p. 603-617, 2016. DOI: [10.1590/2318-0331.011616018](https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616018)

SCIPIONI, B. **Avaliação da interferência antrópica na Bacia do Alto e Médio Iguçu, utilizando contaminantes emergentes como indicadores de qualidade da água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 144. 2018.

SILVA, C.G.A.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, 2011. DOI: [10.1590/S0100-40422011000400020](https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020)

SILVEIRA, M.A.K. **Otimização de método para determinação de PPCPs em água empregando SPE e LC-ESI-MS/MS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/Rio Grande do Sul, 103p. 2012.

SILVEIRA, R.M. **Bioensaios de toxicidade e organismos bioindicadores como instrumento para caracterização ambiental do rio Itajaí-Mirim**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí/Santa Catarina, 125p. 2007.

SIRHESC - Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos do Estado de Santa Catarina. **Comitê de Gerenciamento Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí**. 2019. Disponível em <<http://www.aguas.sc.gov.br/o-comite-rio-itajai/inicial-rio-itajai>>. Acesso em 16 mar. 2020.

SODRÉ, F.F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: uma questão de saúde pública. **AQUA**, v. 1, 2012.

SONI, M.G.; TAYLOR, S.L.; GREENBERG, N.A.; BURDOCK, G.A. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, 2002. DOI: [10.1016/S0278-6915\(02\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00107-2)

SPADOTO, M. **Avaliação dos efeitos dos parabenos sobre organismos aquáticos e comparação de sensibilidade de espécies**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/São Paulo, p. 96. 2017.

STEFANACKIS, A.; BECKER, J.A. A review of emerging contaminants in water: classification, sources and potential risks. **Global IGI**, 2016. DOI: [10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003](https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003)

TAVARES, R.S.; MARTINS, F.C.; OLIVEIRA, P.J.; RAMALHO-SANTOS, J.; PEIXOTO, F.P. Parabens in male infertility—Is there a mitochondrial connection? **Reproductive Toxicology**, v. 27, 2009. DOI: [10.1016/j.reprotox.2008.10.002](https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2008.10.002)

TAVARES, A.T.; PEDRIALI, C.A. Relação do uso de parabenos em cosméticos e a sua ação estrogênica na indução do câncer no tecido mamário. **Revista Multidisciplinar da Saúde**, Jundiaí, v. 3, n. 6, 2011.

TORDIN, C. Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano. **Embrapa**, 11 fev. 2020. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>>. Acesso em 11 fev. 2020.

VAN NUIJS, A.L.N.; PECCEU, B.; THEUNIS, L.; DUBOIS, N.; CHARLIER, C.; JORENS, P.G.; BERVOETS, L.; BLUST, R.; NEELS, H.; COVACI, A. Spatial and temporal variations in the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in waste- and surface water from Belgium and removal during wastewater treatment. **Water Research**, v. 43, 2009. DOI: [10.1016/j.watres.2008.12.020](https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.020)

VIBRANS, A.C.; SCHRAMM, V.F.; LINGNER, D.V. Dinâmica sazonal da vegetação na bacia do rio Itajaí, SC, por meio de imagens Modis Terra. **Revista de Estudos Ambientais (Online)**, v. 13, n. 1, 2011. DOI: [10.7867/1983-1501.2011v13n1p42-52](https://doi.org/10.7867/1983-1501.2011v13n1p42-52)

VIZIOLI, B.C. **Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de nitrosaminas em água de abastecimento público: estudo de caso na região metropolitana de Campinas**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas/São Paulo, p. 114. 2019.

VON SPERLING, M. **Estudos de modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

WU, M.; MCGINITY, J.W. Influence of methylparaben as a solid-state plasticizer on the physicochemical properties of Eudragit® RS PO hot-melt extrudates. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 56, 2003. DOI: [10.1016/S0939-6411\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00035-3)

XIA, K.; BHANDARIA, A.; DAS, K.; PILLAR, G. Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, 2005. DOI: [10.2134/jeq2005.0091](https://doi.org/10.2134/jeq2005.0091)

YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of The Total Environment**, v. 410-411, 2011. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2011.09.040](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.040)

ZHAO, Y.; FANG, Y.; JIN, Y.; HUANG, J.; BAO, S.; FU, T.; HE, Z.; WANG, F.; ZHAO, H. Potential of duckweed in the conversion of wastewater nutrients to valuable biomass: a pilot-scale comparison with water hyacinth. **Bioresource Technology**, v. 163, 2014. DOI: [10.1016/j.biortech.2014.04.018](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.018)

APÊNDICE A – Imagens dos locais de coleta



APÊNDICE B – Artigo submetido para revista Engenharia Sanitária e Ambiental**Ocorrência de parabenos nas águas de uma microbacia hidrográfica na cidade de Itajaí (SC)****Parabens in waters of the micro watershed in the city of Itajai, Brazil**

Resumo

Parabens são compostos químicos utilizados como conservantes, principalmente em produtos como cosméticos, fármacos e alimentos. Neste trabalho, foram avaliadas a presença e concentração de quatro tipos de parabenos e de parâmetros físico-químicos nas águas do rio Itajaí-Mirim, na cidade de Itajaí. Seis campanhas de coletas de amostras foram realizadas, entre maio a novembro de 2019, em três pontos específicos, além de amostras de água de abastecimento público. As amostras foram submetidas ao método de microextração líquido-líquido (LLME) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Metilparabeno foi detectado em amostras de água de rio e de abastecimento público, comprovando sua presença constante no ambiente. As concentrações variaram de $< 1,74$ (LOQ) $\mu\text{g L}^{-1}$ a $1.167,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Propilparabeno apresentou concentrações $< 1,19$ (LOQ) $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto etilparabeno e butilparabeno não foram detectados. A presença de parabenos em água de abastecimento público demonstra que o tratamento convencional não remove este contaminante da água. Verificou-se que não há influência da pluviosidade sobre a presença e concentração de parabenos no rio. Os resultados indicam que há influência antrópica sobre o rio Itajaí-Mirim, com possível descarte de efluentes urbanos em suas águas. A presença de parabenos em recursos hídricos pode promover efeitos negativos na saúde da população. Recomenda-se, portanto, o aperfeiçoamento das técnicas de tratamento das águas de abastecimento e dos efluentes, tornando-as mais eficazes na remoção de parabenos.

Palavras-chave: HPLC-DAD. Contaminantes químicos. Qualidade da água. Esgoto. Poluentes.

Abstract

Parabens are chemical compounds used as preservatives, mostly in products such as cosmetics, drugs and foods. This work evaluated physical-chemical parameters, the presence and concentration of four parabens types, in the *Itajaí-Mirim* river, on the *Itajai* city. There were six campaigns for sample collection carried out between May to November 2019, at three specific location, besides samples from water public supply. The samples were submitted to the Liquid-

Liquid Microextraction (LLME) and subsequent high-performance liquid chromatography with diode array detection (HPLC-DAD) analysis. It was detected methylparaben at the river and public water supply samples, that revealed its constant presence on environment. The concentrations of this contaminant varied from < 1.74 (LOQ) to $1167.6 \mu\text{g L}^{-1}$. Propylparaben concentrations was revealed < 1.19 (LOQ) $\mu\text{g L}^{-1}$, while ethylparaben and butylparaben were not detected. The presence of parabens in water public supplies are indicates that conventional water treatment is not able to eliminate this class of the contaminant. These results do not evidence the rainfall influence on the presence and concentration of parabens in the river water. The anthropic influence, maybe, the main source of the *Itajaí-Mirim* river parabens, such as consequence of possible frequent disposal of urban sewage on its waters. Therefore the presence of parabens in a natural waters may promote negative effects to public health. It is suggest that it be improved the supply water and effluent treatment techniques.

Keywords: HPLC-DAD. Chemical contaminants. Water quality. Sewage. Pollutants.

Confirmação da submissão

Obrigado pela sua submissão

Submetido para

Engenharia Sanitária e Ambiental

ID do manuscrito

ESA-2020-0395

Título

Ocorrência de parabenos nas águas de uma microbacia hidrográfica na cidade de Itajaí (SC) Parabens in waters of the micro watershed in the city of Itajaí, Brazil

Autores

Wolf, Monica
Alves, Thiago
Piovezan, Marcel

Data da submissão

12-nov-AM

APÊNDICE C - Produto desenvolvido

Carta à ANVISA e ao CONAMA

À

Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS/MS), e
Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

Ref.: Solicitação de alteração do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 e da resolução CONAMA nº430/2011.

Prezados Senhores,

Submeto, a considerações, este documento, com a finalidade de apresentar os resultados de um estudo realizado no município de Itajaí-SC, o qual determinou a presença e concentração de parabenos nas águas do rio Itajaí-Mirim e em água de abastecimento público.

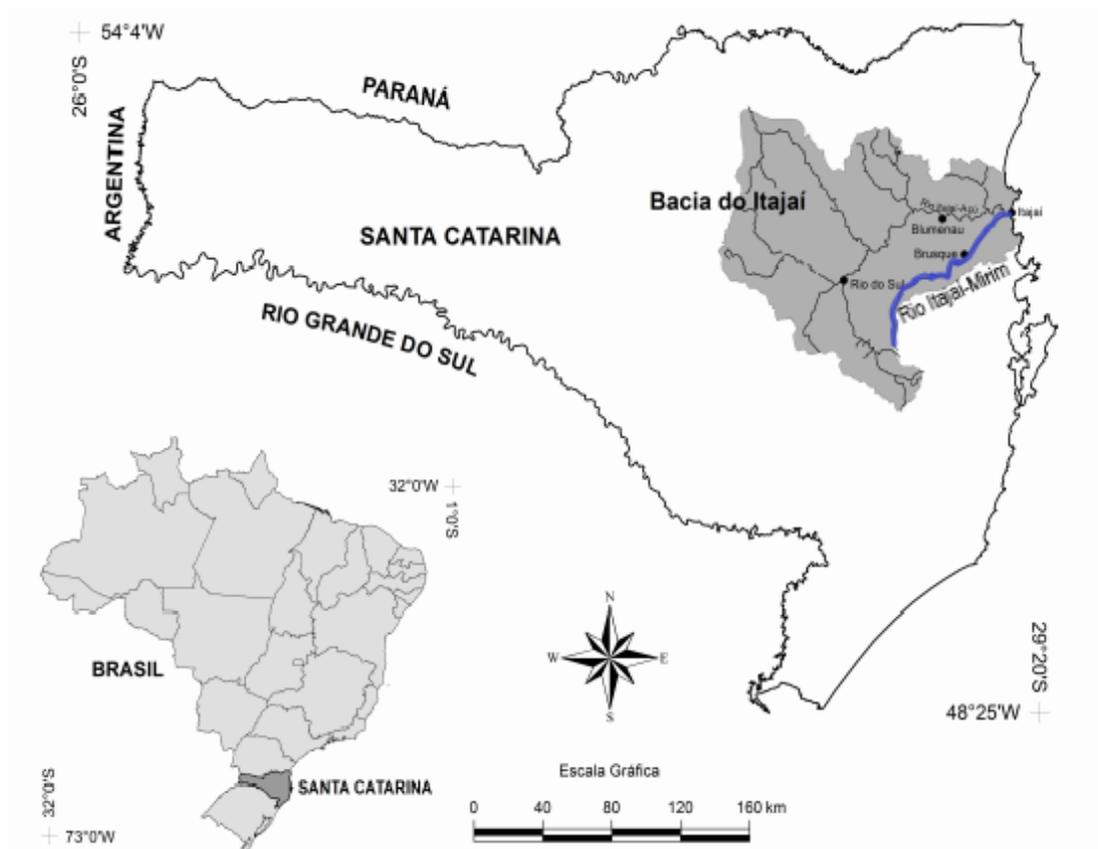
Os parabenos são substâncias químicas utilizadas como conservantes em uma grande variedade de produtos amplamente utilizados pela população, como medicamentos, produtos de cuidados pessoais (como cremes dentais, desodorantes, protetores solares, xampus, sabonetes), alimentos e produtos industriais, como colas e vernizes¹. Devido ao seu uso, amplamente distribuído, os parabenos têm sido encontrados em diversas matrizes aquáticas, tendo como fonte principal as águas provenientes das Estações de Tratamento de Efluentes - ETE². Uma vez no ambiente natural, essas substâncias passam a causar efeitos adversos ao meio ambiente, à saúde humana e de outros animais³. Estudos têm demonstrado a ação de parabenos como desreguladores endócrinos e sua ligação a determinados tipos de câncer, principalmente o câncer de mama^{4,5}, onde a exposição a longo prazo pode levar a um aumento da metástase dessas células⁴. Além das células mamárias, parabenos foram também encontrados em amostras de sangue, urina, placenta e leite humano^{4,6}.

Muitos mananciais utilizados para captação de água para abastecimento público, são, também, utilizados como corpos receptores de águas residuárias, após tratamento nas ETE. No entanto, os atuais métodos de tratamento de efluentes reduzem a carga poluidora, mas não são capazes de remover os parabenos em sua totalidade, mantendo este contaminante nas águas após o tratamento⁷. Mesmo ocorrendo em concentrações reduzidas, a exposição crônica a essas substâncias, através da água fornecida à população, pode oferecer riscos à saúde.

A ausência de monitoramento sistemático e de critérios e padrões específicos, estabelecidos em regulamentação, quanto aos limites seguros de parabenos nas águas residuais e de abastecimento público, fazem desta substância uma possível ameaça à saúde e ao meio ambiente.

Este estudo foi realizado no rio Itajaí-Mirim, que pertence a bacia hidrográfica do rio Itajaí, situado a leste do Estado de Santa Catarina, sendo a maior sub-bacia da bacia de drenagem do rio Itajaí-Açu, onde vivem, atualmente, cerca de 560 mil pessoas⁹ (Figura 01).

Figura 01 – Bacia hidrográfica do rio Itajaí-Açu⁸

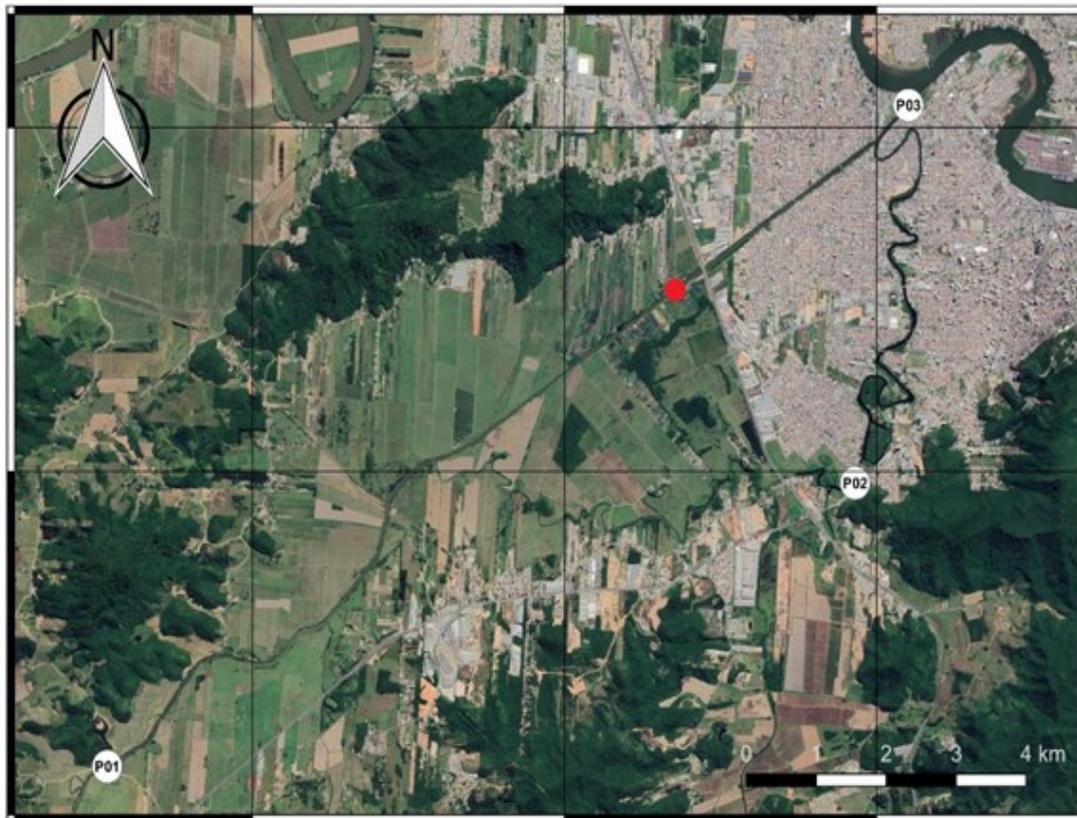


Ao longo do seu percurso, o rio Itajaí-Mirim recebe aporte de efluentes de centros urbanos e industriais das cidades inseridas em sua bacia hidrográfica, antes da captação para ser utilizado para abastecimento público para uma população de cerca de 303 mil pessoas.

Para fins de abastecimento público, mensalmente são captados cerca de 3 milhões metros cúbicos de água no município de Itajaí e 707 mil metros cúbicos no município de Brusque. Com base no volume de água captado para abastecimento público foi estimado um volume de lançamento de esgoto sanitário de aproximadamente 3 milhões m³/mês¹⁰.

As amostras de água bruta do rio Itajaí-Mirim foram coletadas, em duplicata, em três pontos distintos, na cidade de Itajaí, sendo um ponto à montante do local de captação pelo serviço municipal de abastecimento; um à jusante da captação e o terceiro ponto numa região intermediária, paralela à captação, na calha original do rio (Figura 02).

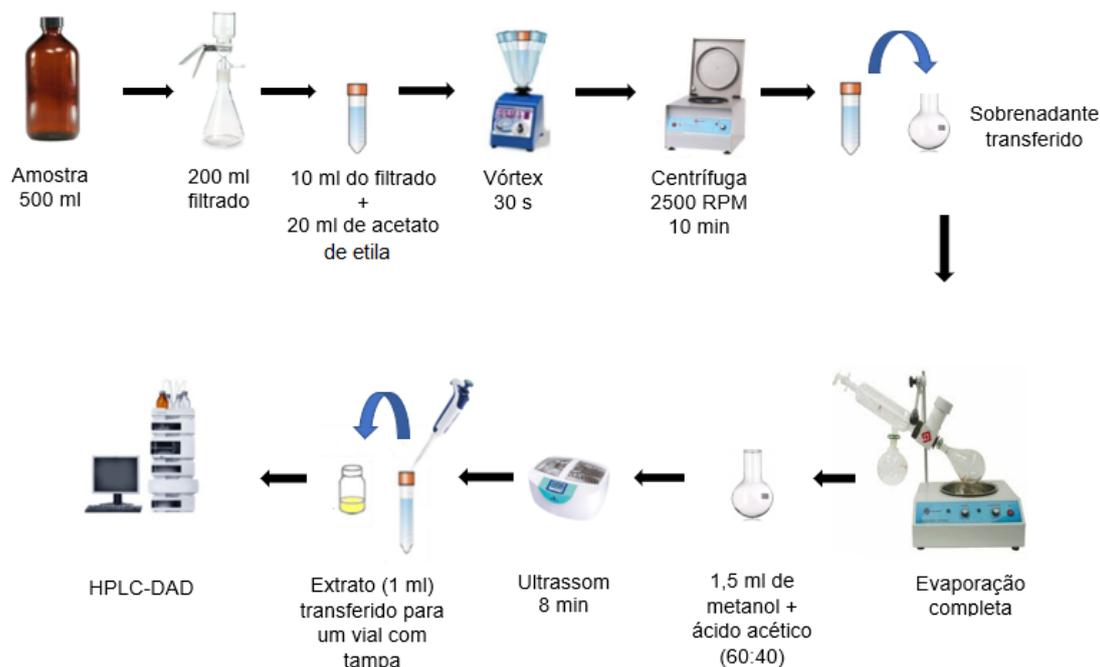
Figura 02 – Mapa da área de estudo indicando o local da captação de água para abastecimento público (círculo vermelha), e os pontos amostrais P01, P02 e P03 (círculos brancos)



Após a coleta, as amostras foram acondicionadas, à temperatura ambiente, em frascos de vidro âmbar de 500 ml, previamente higienizados com solventes orgânicos e secos em estufa a 60°C. Amostras de água de abastecimento público foram coletadas na torneira e no filtro de água localizados no Laboratório de Pesquisa e Monitoramento de Algas Nocivas e Ficotoxinas (LAQUA), do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), campus de Itajaí.

As amostras passaram por processo de extração seguido de concentração dos analitos que iniciou logo após as coletas (Figura 03). O processo de extração, concentração e análise, consistiu no uso de método analítico de microextração líquido-líquido (LLME) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) para determinação dos quatro parabenos: metilparabeno (MeP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (PrP) e butilparabeno (BuP).

Figura 03 - Fluxograma da extração e concentração de parabenos nas amostras

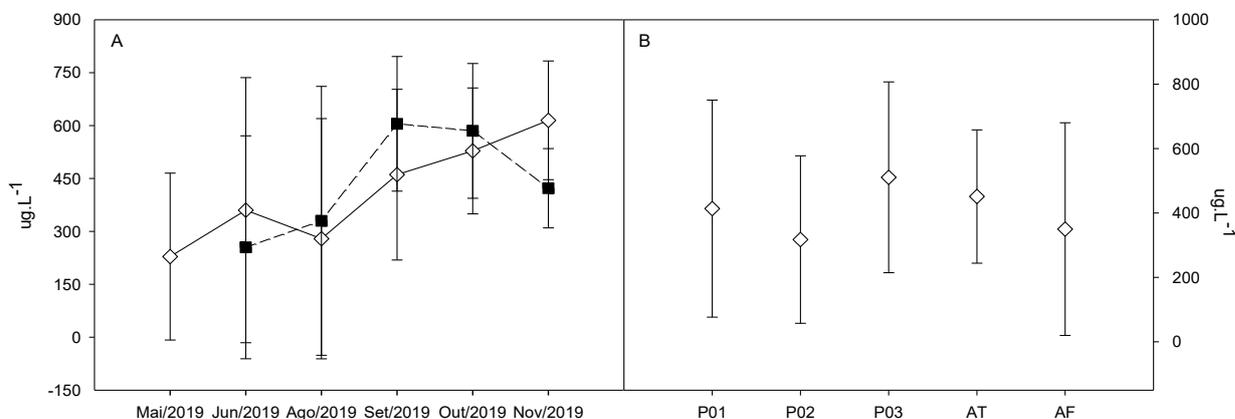


Metilparabeno (MeP) foi detectado em amostras de rio e de água de abastecimento público, comprovando sua presença constante no ambiente. As concentrações médias deste contaminante variaram de $< 1,74$ (LOQ) a $1.167,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 04-A). MeP é a forma mais utilizada nas formulações, o que pode explicar a maior frequência e concentração encontrada.

A presença de MeP em concentrações detectáveis na água de abastecimento público evidencia que o sistema convencional de tratamento realizado pela ETA não consegue remover estas substâncias da água em sua totalidade, fazendo com que ela chegue até o consumidor final (Figura 04-B), embora haja remoção de partículas, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias prejudiciais à saúde humana¹².

PrP foi detectado em três amostras dos meses de outubro e novembro, em concentrações $< 1,19$ (LOQ), evidenciando que o analito possa estar presente no ambiente em determinados períodos ou condições, ou que as taxas de remoção sejam mais elevadas que sua entrada no ambiente. Os analitos EtP e BuP não foram detectados nas amostras analisadas.

Figura 04 – A) Gráfico das médias e desvios-padrão das concentrações de metilparabeno em amostras de água de rio e de água de abastecimento público durante o período de estudo (maio a novembro de 2019), sendo: água de rio (\diamond) e água de abastecimento público (\blacksquare). B) Gráfico com as médias e os desvios-padrão (SD) das concentrações de metilparabeno nos pontos de coleta P01, P02, P03, AT (água de torneira) e AF (água de filtro);



Comparando os resultados obtidos com os valores encontrados na literatura (Tabela 01), constata-se que o rio Itajaí-Mirim apresenta nível elevado de contaminação por parabenos, sugerindo um aporte constante destes contaminantes, o que evidencia que este rio sofre elevada pressão antrópica.

Tabela 01 – Concentrações de MeP ($\mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais amostradas em diferentes países

Metilparabeno		Localização	País	Referência
Min	Máx			
0,08		Não informado	Bélgica	Benijts, Lambert, Leenheer (2004)
0,003	0,02	Glatt river	Suíça	Jonkers et al. (2008)
1,06		Pearl River	China	Peng et al. (2008)
0,037		Galicia region	Espanha	Blanco et al. (2009)
0,02	0,67	Riachos urbanos de Tokushima e Osaka	Japão	Yamamoto et al. (2011)
0,002	0,02	Allegheny and Monongahela Rivers	EUA	Renz et al. (2013)
0,001	0,01	Ebro river	Espanha	Gorga et al. (2013)
0,20		Ribeirão das Cruzes	Brasil	Luizete (2013)
< LOD	2,8	Rios da região metropolitana de Curitiba, PR	Brasil	Santos et al. (2016)
0,10	0,26	Arroio Ronda, bacia do Alto Tibagi, PR	Brasil	Reichert (2017)
0,03	0,95	Rio Barigui, PR	Brasil	Goulart (2017)
1,6		Warta River	Polônia	Czarczyńska-Goślińska et al. (2017)
0,79	1,08	Rio Iguazu	Brasil	Scipioni (2018)
0,01	0,84	Canal de São Gonçalo, RS	Brasil	Caldas et al. (2019)
0,09	0,45	Ologe Lagoons / Lagos	Nigéria	Folarin et al. (2019)
< 1,74 (LOQ)	1.167,6	Itajaí-Mirim	Brasil	Presente estudo

Dada a presença de parabenos nos corpos hídricos avaliados e os efeitos negativos

que causam à saúde humana, sugere-se um aperfeiçoamento das técnicas de tratamento das águas de abastecimento e dos efluentes, tornando-as mais eficazes na remoção de parabenos.

Aliados aos demais estudos que têm comprovado a presença de parabenos no ambiente aquático, esses resultados reforçam a importância dos investimentos em saneamento básico e no aprimoramento de métodos de tratamento de efluentes que sejam eficientes na remoção de contaminantes químicos como os parabenos.

Portanto, é visível a necessidade da atualização da legislação vigente quanto a inclusão de limites para parabenos no lançamento de águas residuais nos corpos hídricos receptores. Ainda, a presença dessa substância em águas de abastecimento público, além da devida fiscalização, é imprescindível para haver a melhora na qualidade das águas.

Baseado nessas informações e com a finalidade de restringir a entrada de parabenos nos corpos aquáticos e preservar a saúde da população, sugere-se a alteração do Anexo XX, da Portaria de Consolidação (PRC) MS/GM nº 5, de 28 de setembro de 2017, que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade¹¹. Considerando o artigo 48 do referido Anexo, que determina que o Ministério da Saúde promova a revisão deste Anexo no prazo de cinco anos, ou a qualquer tempo, solicita-se a inclusão dos parabenos como parâmetro, na lista do Anexo 7 do Anexo XX da PRC nº 5/2017 (Tabela de Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde).

Da mesma forma, sugere-se a alteração da resolução nº 430, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores¹², incluindo os parabenos como parâmetro na tabela I da seção II.

Sugere-se que as regulamentações que irão dispor dos programas de monitoramento de parabenos em águas residuais e de água para consumo humano, contemplem as técnicas de preparo de amostras, extração e métodos analíticos para determinação de parabenos. A escolha da técnica deve considerar as características do local onde a amostra será coletada, como o nível de contaminação da bacia hidrográfica e os tipos de usos da terra, pois alguns locais onde o grau de contaminação seja reduzido requerem métodos analíticos com limites de detecção muito baixos para que os contaminantes sejam detectados, enquanto outros podem não necessitar de etapas de concentração da amostra devido ao nível mais elevado de contaminação.

O preparo da amostra que se deseja analisar é uma das etapas mais importantes, visto que os analitos são isolados da matriz e pré-concentrados. Esta etapa é muito importante para a qualidade do resultado final, e deve promover seletividade, sensibilidade, confiabilidade, exatidão e reprodutibilidade nas análises²⁸. Diversas técnicas de preparo das amostras podem ser utilizadas para a determinação de parabenos em amostras de água, podendo-se citar: Extração em Fase Sólida, Dispersão da Matriz em Fase Sólida, Extração por Líquido Pressurizado, QuEChERS, Extração Sortiva em Barra de Agitação, Extração Sólido-Líquido e Extração Líquido-Líquido, além de técnicas miniaturizadas, que utilizam menores volumes de solventes, como a microextração líquido-líquido, que é caracterizada por ser simples, rápida e de baixo custo^{28, 29}.

Quanto aos métodos analíticos de determinação de parabenos, as principais técnicas de separação sugeridas, são Cromatografia Líquida, Cromatografia gasosa e Eletroforese capilar, sendo que a cromatografia é o método mais utilizado³¹. Os detectores empregados, sugere-se devido a boa seletividade e baixo limite de detecção, o UV (Ultravioleta), e DAD (Detector por Arranjo de Diodos), sendo o detector de UV mais utilizados para determinação de parabenos^{28, 30}. Quando possível utilizar detector inequívoco, como Espectrômetro de Massas (MS), ou MS-MS.

Para o estabelecimento de critérios amostrais, definição de limites e das técnicas a serem empregadas nas análises de parabenos, sugere-se a criação de um projeto de incentivo à pesquisa, relacionada a determinação da presença e concentração de parabenos nas principais bacias hidrográficas, em cada Estado, a fim de estabelecer parâmetros e critérios metodológicos do contaminante nas águas de forma mais abrangente. Recomenda-se, também, a inclusão de testes ecotoxicológicos que permitam avaliar o potencial de risco ambiental e a definição de limites aceitáveis de toxicidade de parabenos em espécies representativas da biota aquática, pertencentes a cada nível trófico da cadeia alimentar.

Os resultados reunidos desta pesquisa poderão constituir um guia para a elaboração e implementação do programa de monitoramento de parabenos em águas residuais e de água para consumo humano, além de auxiliar na tomada de decisões quanto a necessidade de investimentos em saneamento básico, os quais são imprescindíveis para haver a melhora na qualidade das águas.

Atenciosamente,

Mônica Dias Wolf
Mestranda em Clima e Ambiente
Instituto Federal de Santa Catarina

REFERÊNCIAS

- (1) GONZALEZ-MARINO, I.; QUINTANA, J.; RODRÍGUEZ, I.; SCHRADER, S.; MOEDER, M. Fully automated determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in wastewater by microextraction by packed sorbents and gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 684, n. 1, 2011. DOI: [10.1016 / j.aca.2010.10.049](https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.10.049)
- (2) BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 2007. DOI: [10.1590/S0100-40422007000300027](https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027)
- (3) HOPPE, A.C.; PAIS, M.C.N. Avaliação da toxicidade de parabenos em cosméticos. **Revinter**, v. 10, n. 03, p. 49-70, 2017. DOI: [10.22280/revintervol10ed3.301](https://doi.org/10.22280/revintervol10ed3.301)
- (4) DARBRE, P.D.; HARVEY, W. Parabens can enable hallmarks and characteristics of cancer in human breast epithelial cells: a review of the literature with reference to new exposure data and regulatory status. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, 2014. DOI: [10.1002/jat.3027](https://doi.org/10.1002/jat.3027)
- (5) FRANCISCO, A.; FONSECA, A.P. Parabens paradoxes in cosmetic formulations: a review. **International Journal of Medical Research and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, 2016. DOI: [10.5281 / zenodo.61076](https://doi.org/10.5281/zenodo.61076)
- (6) ALSHANA, U.; ERTAS, N.; GÖGER, N.G. Determination of parabens in human milk and other food samples by capillary electrophoresis after dispersive liquid–liquid microextraction with back-extraction. **Food Chemistry**, v. 181, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.074>
- (7) SILVEIRA, M.A.K. **Otimização de método para determinação de PPCPs em água empregando SPE e LC-ESI-MS/MS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/Rio Grande do Sul, 103p. 2012.
- (8) VIBRANS, A.C.; SCHRAMM, V.F.; LINGNER, D.V. Dinâmica sazonal da vegetação na bacia do rio Itajaí, SC, por meio de imagens Modis Terra. **Revista de Estudos Ambientais (Online)**, v. 13, n. 1, 2011. DOI: [10.7867/1983-1501.2011v13n1p42-52](https://doi.org/10.7867/1983-1501.2011v13n1p42-52)
- (9) IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019. **Cidades@**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em 01 jul. 2020.
- (10) COMITÊ DO ITAJAÍ. **Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí**. 2010. Disponível em <<http://www.aguas.sc.gov.br/o-comite-rio-itajai/inicial-rio-itajai>>. Acesso em 20 jan. 2020.
- (11) BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro De 2011**, de 12 de dezembro de 2011, sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.
- (12) BRASIL. **Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011.

- (13) CALDAS, S.S.; ARIAS, J.L.O.; ROMBALDI, C.; MELLO, L.L.; CERQUEIRA, M.BR.; MARTINS, A.F.; PRIMEL, E.G. Ocorrência de pesticidas e PPCPs em águas superficiais e potáveis no sul do Brasil: dados sobre monitoramento em quatro anos. **Revista da Sociedade Brasileira de Química**, v. 30, n.1, 2019. DOI: [10.21577/0103-5053.20180154](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180154)
- (14) GOULART, F.A.B. **Contaminantes emergentes em um país emergente: estudo de caso no rio Barigui**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, p. 139. 2017.
- (15) REICHERT, G. **Avaliação da influência antrópica na concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na bacia do Alto Tibagi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 125. 2017.
- (16) SANTOS, M.M.; BREHM, F.A.; FILIPPE, T.C.; KNAPIK, H.G.; AZEVEDO, J.C.R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. *RBRH*, v. 21, n. 3, p. 603-617, 2016. DOI: [10.1590/2318-0331.011616018](https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616018)
- (17) LUIZETE, M. F. **Parabens em água superficial: estudo analítico e aplicação em amostras ambientais**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, p. 74. 2013.
- (18) RENZ, L.; VOLZ, C.; MICHANOWICZ, D.; FERRAR, K.; CHRISTIAN, C.; LENZNER, D.; EL-HEFNAWY, T. A study of parabens and bisphenol A in surface water and fish brain tissue from the Greater Pittsburgh Area. **Ecotoxicology**, v. 22, 2013. DOI: [10.1007/s10646-013-1054-0](https://doi.org/10.1007/s10646-013-1054-0)
- (19) CZARCZYŃSKA-GOŚLIŃSKA, B.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; JESZKA-SKOWRON, M.; FRANKOWSK, R.; GRZEŚKOWIAK, T. Detection of bisphenol A, cumylphenol and parabens in surface waters of Greater Poland Voivodeship. **Journal of Environmental Management**, v. 204, 2017. DOI: [10.1016/j.jenvman.2017.08.034](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.034)
- (20) PENG, X.; YU, Y.; CAIMING, T.; TAN, J.; HUANG, Q.; WANG, Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science of The Total Environment**, v. 397, 2008. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2008.02.059](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059)
- (21) YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of The Total Environment**, v. 410-411, 2011. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2011.09.040](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.040)
- (22) GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, 2013. DOI: [10.1016/j.chroma.2013.04.028](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.028).
- (23) BLANCO, E.; CASAIS, M.C.; MEJUTO, M.C.; CELA, R. Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of

parabens and *p*-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, 2009. DOI: [10.1016/j.aca.2009.05.024](https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.024)

(24) JONKERS, N.; KOHLER, H.P.E.; DAMMSHA, A.; GIGER, W. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. **Environmental Pollution**, v. 157, 2009. DOI: [10.1016/j.envpol.2008.11.029](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.029)

(25) BENIJTS, T.; LAMBERT, W.; LEENHEER, A. Analysis of Multiple Endocrine Disruptors in Environmental Waters via Wide-Spectrum Solid-Phase Extraction and Dual-Polarity Ionization LC-Ion Trap-MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 3, 2004. DOI: [10.1021/ac035062](https://doi.org/10.1021/ac035062)

(26) FOLARIN, O.S.; OTITOLUJU, A.A.; AMAEZE, N.H.; SALIU, J.K. Occurrence of Acetaminophen, Amoxicillin, Diclofenac and Methylparaben in Lagos and Ologe Lagoons, Lagos, Nigeria. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 23, n. 12, 2019. DOI: [10.4314/jasem.v23i12.10](https://doi.org/10.4314/jasem.v23i12.10)

(27) SCIPIONI, B. **Avaliação da interferência antrópica na Bacia do Alto e Médio Iguaçu, utilizando contaminantes emergentes como indicadores de qualidade da água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 144. 2018.

(28) DERISSO, C.R. **Análise de parabens em amostras de água de rios e de esgoto da cidade de São Carlos/SP**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 68 p. 2017.

(29) SANCHEZ, A.V.M. **Estudo de métodos empregando SPE, QuEChERS e LC-MS/MS para extração de parabens em amostras de água e lodo de ETA**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, p. 110. 2017.

(30) PIAO, C.; CHEN, L.; WANG, Y. A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabéns. **Journal of Chromatography B**, v. 969, p. 139-148, 2017. DOI: [10.1016/j.jchromb.2014.08.015](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.015)

(31) RIBEIRO, G.L.O. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de parabens em tecidos de peixes**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 65. 2014.