

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, CAMPUS DO LITORAL PAULISTA**

**CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**João Vítor Castro**

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE PROTETORES SOLARES ORGÂNICOS E  
INORGÂNICOS EM ORGANISMOS MARINHOS NEOTROPICAIS.**

**São Vicente  
2024**

**JOÃO VÍTOR CASTRO**

**Avaliação da toxicidade de protetores solares orgânicos e inorgânicos em organismos marinhos neotropicais.**

**Orientador:** Caio Cesar-Ribeiro

**Co-Orientador:** Denis Moledo de Souza Abessa

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus do Litoral Paulista, para obtenção do grau de Bacharel em Ciências Biológicas com Habilitação em Biologia Marinha

**São Vicente**

**2024**

C355a

Castro, João Vítor

Avaliação da toxicidade de protetores solares orgânicos e inorgânicos em organismos marinhos neotropicais. / João Vítor Castro. -- São Vicente, 2024

39 f. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, São Vicente

Orientador: Caio Cesar Ribeiro

Coorientador: Denis Moledo de Souza Abessa

1. Protetor Solar. 2. Ecotoxicologia. 3. Neotropical. 4. Embriolarval. 5. Letalidade. I. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Esse trabalho só foi possível graças à ajuda de muitas pessoas incríveis que me apoiaram ao longo dessa jornada. Primeiro, quero agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. Denis Moledo de Souza Abessa e Prof. Dr. Caio Cesar-Ribeiro. Vocês me ensinaram muito, me ajudaram a crescer como pesquisador e sempre estiveram por perto para me dar apoio e direção.

Ao pessoal do Laboratório do Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática (NEPEA), meu muito obrigado por me acolherem durante a graduação. Ganhei não só um lugar para aprender, mas amigos para a vida toda: Vitória Nogueira, Lilly Cristine, Murilo Vieira, Erica Elias, Vinícius Gonçalves, Pedro Paixão, Maysa Ueda, Matheus Requejo e Letícia Albanati. Vocês são incríveis, e sou muito grato por tudo que fizeram por mim.

Aos meus amigos de sala, Marcelo Serra, Pedro Loyola, Lara Gonsalbez, Vitória Pico, Dora Miranda e Ana Beatriz, obrigado por estarem comigo todos os dias dessa graduação. Estudar com vocês sempre foi divertido, e nossa convivência tornou tudo mais leve. Vocês me ajudaram a enfrentar essa fase e, sem dúvida, me fizeram uma pessoa melhor. Um agradecimento especial ao Felipe Teixeira Santana e à Camila Prieto Martins, que estiveram comigo em todos os momentos. Esses quatro anos ao lado de vocês foram incríveis! As horas de estudo, os trabalhos bem feitos, as risadas e até as maluquices vão ficar para sempre na memória. Não poderia ter pedido amigos melhores para compartilhar essa caminhada.

Não posso deixar de agradecer à minha família, que sempre esteve ao meu lado. Meu pai, Roberto Castro, minha madrastra, Geanete, e minha mãe, Rosana, vocês são minha base. Sem o apoio de vocês, nada disso seria possível. E um abraço especial para toda a família, que sempre torceu por mim e me encheu de carinho.

Enzo e José Ricardo, meus irmãos de coração, obrigado por ficarem comigo nas madrugadas e nos momentos de desespero. Vocês ajudaram nas tabelas, nas apresentações e até ouviram um monte de coisas que nem faziam sentido para vocês, mas estavam sempre lá. Vocês são presentes que a vida me deu. Quero agradecer ao Robson, Nathan e à Gabi por todo o apoio durante essa jornada.

## RESUMO<sup>1</sup>

Este estudo avaliou os efeitos ecotoxicológicos de protetores solares em espécies marinhas, a partir da determinação das concentrações de inibição (CI50) e letais (CL50) a 50% dos organismos expostos. Foram testados três protetores solares disponíveis no mercado brasileiro: Neutrogena Sun Fresh (NEU) e Sundown Praia e Piscina (SUN), contendo filtros orgânicos, e Episol mineral (EPS), contendo filtros inorgânicos. Os organismos utilizados nos ensaios foram óvulos fecundados do ouriço-do-mar *Echinometra lucunter*, da bolacha-do-mar *Mellita quinquiesperforata*, e do mexilhão *Perna perna*, e náuplios do microcrustáceo *Artemia sp.*. Os resultados mostraram que todos os protetores solares apresentaram potencial tóxico para as espécies testadas, com variações na sensibilidade entre os organismos. A espécie *E. lucunter* exibiu maior sensibilidade ao EPS (CI50 de 12,07 mg/L), enquanto *M. quinquiesperforata* foi mais sensível aos protetores orgânicos (CI50 de 0,13 mg/L para NEU e 0,68 mg/L para SUN). Para *P. perna*, não houve diferença significativa na toxicidade entre os produtos. *Artemia sp.* foi menos sensível, não apresentando respostas significativas após a exposição aos protetores solares testados. Os resultados demonstram que tanto os filtros orgânicos quanto os inorgânicos podem causar efeitos adversos à fauna marinha, destacando a necessidade de atenção aos impactos ambientais desses produtos. Porém, a toxicidade observada nos produtos comerciais pode estar relacionada não apenas aos filtros UV, mas também a outros componentes presentes nas suas formulações. Conclui-se que esses produtos são tóxicos para invertebrados marinhos, representando uma ameaça potencial para ecossistemas costeiros, reforçando a importância de pesquisas adicionais sobre a toxicidade e dispersão ambiental destes compostos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Protetor Solar, Ecotoxicologia, Neotropical, Embriolarval, Letalidade

---

<sup>1</sup> O manuscrito foi formatado segundo a revista Marine Pollution Bulletin

## ABSTRACT

This study evaluated the ecotoxicological effects of sunscreens on marine species by determining the inhibitory concentrations (IC<sub>50</sub>) and lethal concentrations (LC<sub>50</sub>) for 50% of exposed organisms. Three sunscreens available in the Brazilian market were tested: Neutrogena Sun Fresh (NEU) and Sundown Praia e Piscina (SUN), containing organic filters, and Episol Mineral (EPS), containing inorganic filters. The organisms used in the assays were fertilized eggs of the sea urchin *Echinometra lucunter*, the sand dollar *Mellita quinquiesperforata*, and the mussel *Perna perna*, as well as nauplii of the microcrustacean *Artemia sp.*. The results showed that all sunscreens exhibited toxic potential for the tested species, with variations in sensitivity among organisms. The species *E. lucunter* displayed greater sensitivity to EPS (IC<sub>50</sub> of 12.07 mg/L), while *M. quinquiesperforata* was more sensitive to organic sunscreens (IC<sub>50</sub> of 0.13 mg/L for NEU and 0.68 mg/L for SUN). For *P. perna*, no significant differences in toxicity were observed among the products. *Artemia sp.* was less sensitive, showing no significant responses after exposure to the tested sunscreens. The results demonstrate that both organic and inorganic filters can cause adverse effects on marine fauna, highlighting the need to address the environmental impacts of these products. However, the observed toxicity in commercial products may be related not only to UV filters but also to other components in their formulations. It is concluded that these products are toxic to marine invertebrates, posing a potential threat to coastal ecosystems, and emphasizing the importance of further research on the toxicity and environmental dispersion of these compounds.

**KEYWORDS:** Sunscreen, Ecotoxicology, Neotropical, Embryo-larval, Lethality

## INTRODUÇÃO

A radiação solar é chamada de radiação eletromagnética porque é formada por ondas de campos elétricos e magnéticos que se propagam pelo espaço. Essas ondas transportam energia em diferentes comprimentos de onda, como luz visível, infravermelho e ultravioleta, e não precisam de um meio para se deslocar, podendo viajar pelo vácuo do espaço até a Terra (Halliday, Resnick & Walker, 2014). O espectro dos raios solares é composto, em geral, pelo espectro visível, infravermelho e ultravioleta (UV). A radiação UV compreende a faixa de 200 nm a 400 nm e pode ser dividida em três regiões: radiação ultravioleta-A (UVA) entre 320-400 nm, radiação ultravioleta-B (UVB) entre 280-320 nm e ultravioleta-C (UVC) entre 200-280 nm (CHRAPUSTA et al., 2017). Apenas 5% dos raios UVB e 95% dos raios UVA conseguem ultrapassar a camada de ozônio, sendo que a radiação UVC é completamente absorvida (BERRY et al., 2022).

A radiação UV pode afetar o sistema imunológico, causar câncer de pele, doenças autoimunes, eritemas, envelhecimento precoce da pele e, em casos raros, interferir na eficácia de vacinas (WU et al., 2021; HART et al., 2019; SCHNEIDER et al., 2019).

Loções de proteção solar, classificadas como produtos de cuidado pessoal (PCPs), contêm filtros UV projetados para proteger a pele humana contra os raios solares prejudiciais (UVA 320–400 nm e UVB 280–320 nm). Esses filtros, usados externamente, são categorizados em orgânicos ou inorgânicos, dependendo de sua composição e mecanismo de ação (CALONI et al., 2021). Além dos filtros UV, os protetores solares contêm outros ingredientes como conservantes, corantes, agentes formadores de filmes, surfactantes, quelantes, controladores de viscosidade e fragrâncias (TOVAR-SÁNCHEZ et al., 2013).

Os filtros solares químicos absorvem radiação UVA e UVB, convertendo a energia luminosa em calor por meio de vibrações moleculares. Exemplos comuns desses compostos incluem oxibenzona, octocrileno, octinoxato, avobenzona, homosalato, octisalato. Além de estarem presentes em protetores solares, esses químicos também podem ser encontrados em outros cosméticos como shampoos, perfumes, batons e cremes (WANG et al., 2011; MEEKER et al., 2013; BLÜTHGEN et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2019). Os filtros solares inorgânicos utilizam nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO) (MAVRIĆ et

*al.*,2018). Os filtros UV inorgânicos, também conhecidos como "físicos" ou "minerais", destacam-se por sua composição e pela capacidade de refletir grande parte da radiação UV. Embora os filtros orgânicos ainda predominem no mercado de cosméticos, os inorgânicos têm ganhado espaço devido à ampla proteção oferecida e à menor penetração na pele, o que reduz os riscos à saúde. Estima-se que 60% do  $\text{TiO}_2$  em nanopartículas ( $\text{nTiO}_2$ ) e 80% do  $\text{ZnO}$  em nanopartículas ( $\text{nZnO}$ ) produzidos mundialmente sejam usados na formulação de cosméticos (YUAN *et al.*, 2022).

O turismo global, especialmente o marinho, aumentou significativamente, alcançando 1,4 bilhões de turistas em 2018 (KIM *et al.*, 2021), sendo que parcela importante envolve turismo de sol e praia ou recreação em rios e lagoas. Esse crescimento, aliado ao aumento na produção e uso de protetores solares, tem levado à maior introdução de filtros solares em ambientes aquáticos (YUAN *et al.*, 2022), já que os produtos são liberados na água a partir da pele. Os compostos ativos de filtros solares podem causar contaminação direta, como a liberação de 25% do protetor durante atividades recreativas, e indireta, por resíduos em banhos e lavagens (MARCIN *et al.*, 2023). Mesmo após tratamentos, contaminantes como o oxybenzone persistem devido à baixa solubilidade em água e alta lipofilicidade, dificultando sua remoção (SCHNEIDER *et al.*, 2019).

Ambos filtros UV foram detectados em várias amostras de água ao redor do mundo com na Ilha de Okinawa, Ilha de Maiorca, Ilhas Virgens, Mar Báltico Meridional, Mar Mediterrâneo, Antártica (CHATZIGIANNI *et al.*, 2022; D'AMICO *et al.*, 2022). Foram encontrados em áreas costeiras movimentadas, zonas protegidas e até em regiões com baixa pressão antropogênica (MARCIN *et al.*, 2023). No Brasil, por exemplo, a presença de filtros UV foi observada em amostras coletadas de estações de tratamento de água potável em diferentes períodos, com concentrações de benzophenone-3 (BP-3) variando de 18 a 115 ng/L (DU *et al.*, 2017). No Havaí, especificamente na baía de Hanauma, ilha de Oahu, há preocupação acerca da contaminação de oxybenzone e octinoxate, que poderia causar efeitos deletérios para a fauna aquática local e aos recifes de corais, o que levou à proibição da venda e uso de protetores solares contendo esses ingredientes a partir de 2021 (OUCHENE *et al.*, 2019).

Os filtros UV inorgânicos micrométricos tendem a ser altamente laváveis devido à sua hidrofilicidade, com até 49% da quantidade aplicada sendo liberada na



água do mar, enquanto as nanopartículas (nTiO<sub>2</sub> e nZnO) podem ser liberadas em quantidades variáveis, de 8% a 72%, dependendo da formulação do protetor solar (CALONI *et al.*, 2021). Esses filtros podem sofrer modificações quando expostos a condições ambientais, como pH e salinidade, que afetam sua agregação e a liberação de íons metálicos (BOTTA *et al.*, 2011). As nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, por exemplo, podem sofrer dissolução, foto-oxidação e outras transformações físico-químicas que alteram sua toxicidade, bioacumulação e persistência no ambiente marinho (RUIZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2022; CALONI *et al.*, 2021; YUAN *et al.*, 2022).

Por outro lado, os filtros UV orgânicos, como benzofenonas e derivados de ácido p-aminobenzóico, tendem a se concentrar na camada superficial do mar e podem afetar a fotossíntese de organismos como fitoplâncton e corais, especialmente em recifes de barreira (MCCOSHUM *et al.*, 2016). Esses filtros UV orgânicos possuem atividade fotocatalítica, o que pode resultar na formação de ROS, que causam estresse oxidativo na biota com consequências ambientais potencialmente graves, como a superprodução de algas e eventos de eutrofização (CALONI *et al.*, 2021).

Diversos estudos têm investigado a toxicidade dos protetores solares, abordando tanto os filtros orgânicos quanto os inorgânicos em diferentes organismos aquáticos. Nos corais, os filtros UV causaram inibição do crescimento celular, branqueamento (*bleaching*), impacto na fotossíntese e na divisão celular de organismos endossimbióticos, além de estresse foto-oxidativo, deformações levando à mortalidade, e a redução da imunidade, que por sua vez facilita a disseminação de infecções virais (JESUS *et al.*, 2022; JULIANO *et al.*, 2017). Em algas, foi observada inibição do crescimento, redução de pigmentos fotossintéticos, estresse oxidativo, citotoxicidade (SUMAN *et al.*, 2015; MAO *et al.*, 2018; THOREL *et al.*, 2020). Em crustáceos como *Daphnia magna*, os filtros reduziram a capacidade de detectar ou responder a estímulos luminosos (BOYD *et al.*, 2021), toxicidade aguda (PABLOS *et al.*, 2015; DU *et al.*, 2017) e diminuíram a taxa reprodutiva quando expostos ao ZnO (DE SCHAMPHELAERE *et al.*, 2004). Nos embriões de peixes como *Danio rerio* (zebrafish), foram detectados efeitos como neurotoxicidade, malformações, redução da frequência cardíaca, alterações na diferenciação sexual e mudanças na expressão gênica (CHEN *et al.*, 2014; JESUS *et al.*, 2022). Em peixes *Oncorhynchus mykiss*, os filtros causaram alterações metabólicas, aumento da quantidade de leucócitos,

estresse oxidativo e supressão imunológica (GRABICOVA *et al.*, 2013). Em mexilhões (*M. edulis* e *M. galloprovincialis*), houve bioacumulação de compostos UV, estresse oxidativo induzido por nano-TiO<sub>2</sub> e desestabilização de membranas lisossomais em células imunológicas e digestivas (CANESI *et al.*, 2010; BACHELOT *et al.*, 2012). Nos mamíferos marinhos, como a Toninha *Pontoporia blainvillei*, espécie brasileira, foi observada bioacumulação de octocrileno (GAGO-FERRERO *et al.*, 2013), sugerindo biomagnificação na teia trófica.

Os filtros UV são considerados contaminantes emergentes devido à sua ampla dispersão no ambiente, especialmente em ambientes aquáticos. Esse tipo de contaminante é uma preocupação crescente, visto que sua liberação continua a aumentar com o uso crescente de produtos como protetores solares e cosméticos (SANCHES *et al.*, 2021). O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos tóxicos causados por protetores solares em espécies marinhas. Para tal, espécies modelo foram expostas aos protetores solares em diferentes concentrações, sob condições controladas, para determinar as concentrações de efeito observado (CEO) e não observado (CENO), concentrações de inibição (CI50) e letais (CL50) a 50% dos organismos expostos. Os organismos teste selecionados incluem óvulos fecundados de ouriço-do-mar (*Echinometra lucunter*), bolacha-do-mar (*Mellita quinquiesperforata*), e mexilhões (*Perna perna*), e náuplios do microcrustáceo *Artemia salina*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados 3 organismos-teste para o ensaio crônico (*E. lucunter*, *Mellita quinquiesperforata* e *Perna perna*) e 1 organismo para o ensaio agudo (*A. salina*), sendo ambos expostos a 3 marcas diferentes de protetores solares, comercializados no mercado brasileiro. As marcas utilizadas foram Neutrogena Sun Fresh (NEU) e Sundown Praia e Piscina (SUN), contendo filtros orgânicos, e Episol mineral (EPS), contendo filtros inorgânicos

Os protetores solares passaram por diluições seriadas em água do mar reconstituída (Red Sea Salt®, com salinidade 35 e aerada por 48 h) para preparação das concentrações, a partir de uma solução estoque, 100 mg L<sup>-1</sup> para os ensaios embriolarvais e 500 mg L<sup>-1</sup> para os ensaios de letalidade. As concentrações foram preparadas em quadruplicata, em frascos contendo 10 ml da solução-teste. A faixa

de concentrações utilizadas foram definidas após ensaios preliminares realizados para cada uma das espécies, e em concentrações ambientais encontradas na literatura (Tovar-Sánchez *et al.*, 2020). Todos os experimentos realizados possuíam um controle negativo constituído da mesma água reconstituída utilizada para as concentrações.

Os ensaios ecotoxicológicos embriolares, ao final do tempo de exposição estipulado, foram finalizados e os embriões fixados com a adição de 0,5 mL de formol tamponado (10%). A leitura do ensaio foi realizada utilizando câmaras de Sedgwick-rafter sob microscópio óptico da marca Zeiss modelo Primo Star 3, foram realizadas contagens das 100 primeiras larvas para cada réplica, avaliando quaisquer anomalias encontradas nos desenvolvimentos das larvas, aquelas que apresentaram o desenvolvimento regular foram classificadas como “normais” caso contrário foram designadas como “anormais”.

Para garantir a sensibilidade do lote de organismos-teste utilizados e validar os resultados obtidos, foi realizado concomitantemente aos experimentos, ensaio com uma substância de referência, Dodecil sulfato de sódio (DSS).

#### *Echinometra lucunter* (Linnaeus, 1758)

Os ensaios foram realizados com óvulos fecundados de *E. lucunter*, adaptando o protocolo da ABNT NBR 15350 (2023). Indivíduos adultos foram coletados na Ilha das Palmas, situada em Guarujá, São Paulo, Brasil. O transporte foi realizado em recipientes preenchidos com água do mar filtrada e com parâmetros físico-químicos monitorados e controlados.

A liberação dos gametas foi induzida através de um choque osmótico com uma injeção de 5 mL de KCl 0,5M na superfície oral. O esperma, identificado pela coloração esbranquiçada, foi coletado por meio de conta-gotas e depositado em um béquer, mantidos sob baixas temperaturas, “sobre gelo” e sem qualquer contato com água do mar, evitando ativação prematura dos espermatozóides, até o momento da fecundação. As fêmeas, identificadas pelos gametas de coloração alaranjada, foram dispostas sobre béqueres com a região oral para cima, de modo que os gonóporos ficassem submersos em água do mar reconstituída (salinidade 35), permitindo a precipitação dos óvulos. A coleta dos óvulos não ultrapassou o limite de 15 minutos para garantir a qualidade, evitando a utilização de imaturos. Cada solução com os

óvulos passou por uma avaliação para garantir a sua viabilidade, por meio da verificação da membrana vitelínica, analisados em um microscópio. Os óvulos viáveis foram colocados em um mesmo recipiente, sendo aguardada a sedimentação dos gametas, e o sobrenadante foi retirado e o resto filtrado em uma malha de 350 µm, em seguida foi adicionada água do mar reconstituída filtrada (salinidade 35) elevando o volume para 600 ml, repetindo o processo 3 vezes. Uma solução de esperma foi preparada diluindo 0,5 mL de esperma em 24,5 mL de água do mar reconstituída, e então foi feita a fertilização, adicionando-se 2 mL da solução espermática à solução com óvulos. A viabilidade dos embriões foi determinada sob microscópio, com a identificação da membrana de fertilização em no mínimo 80% dos ovos, após 1 hora depois da fecundação.

Os ovos foram expostos a concentrações de 0; 1; 2.5;10; 20; 50 e 100 mg/L, para cada uma das marcas de protetores solares, e cerca de 500 ovos foram adicionados a cada frasco. O período de exposição foi de 36 h a 42 h, até o desenvolvimento do estágio de larva pluteus, sendo o experimento mantido em temperatura de  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e fotoperíodo de 12h/12h (claro/escuro).

#### *Mellita quinquiesperforata* (Leske, 1778)

O protocolo utilizado para este organismo foi uma adaptação da ABNT NBR 15350 (2012), proposta por Laitano *et al.* (2008), possuindo os mesmos processos de extração de gameta, fertilização de embriões e realização de ensaio ecotoxicológico, que os utilizados para *E. lucunter*.

A coleta dos espécimes para o experimento foi realizada na praia do Itararé, em São Vicente, São Paulo. Foram coletados cerca de 100 indivíduos, os quais foram transportados para o laboratório em um recipiente com água do mar reconstituída com parâmetros físico-químicos controlados. Imediatamente após a chegada ao laboratório, foi induzida a liberação dos gametas e os testes foram realizados.

#### *Perna Perna* (Linnaeus, 1758)

A coleta dos mexilhões utilizados foi realizada na Baía de Santos, e os organismos foram dispostos em um caixa térmica de 34 L, preenchida com água do mar reconstituída (com salinidade 35), retirada do local da coleta, sob aeração constante, e tendo os parâmetros físico-químicos monitorados.

O ensaio de fertilização adaptou os métodos do trabalho de Zaroni (2005) e do protocolo ABNT NBR 16456 (2022), o qual utiliza do método de indução térmica para extração dos gametas. Após a liberação dos gametas, sua qualidade e integridade foram avaliadas com o auxílio de um microscópio. Os ovócitos foram analisados quanto à forma e ao tamanho, enquanto os espermatozoides foram examinados quanto ao movimento e às dimensões. O processo seguinte, de fertilização e confirmação da fertilização por microscópio, é similar ao utilizado nos ensaios de *E. lucunter*.

O ensaio seguiu o padrão dos anteriores com a utilização de aproximadamente 500 embriões fecundados por réplicas, os quais foram expostos a concentrações de 0; 0.5; 10; 12.5; 20; 50; 100 mg/L, para cada um dos produtos testados. O tempo de exposição foi de 48 h, e os testes foram mantidos sob temperatura de  $25 \pm 2$  °C e com fotoperíodo de 12h:12h (claro/escuro), com finalização e contagem seguindo o padrão supracitado para ensaios de desenvolvimento embriolarval, direcionados a analisar anomalias no desenvolvimento das larvas D.

#### *Artemia sp.*

Os cistos de *Artemia sp.* estavam livres de contaminantes e foram obtidos de uma indústria de sal em Macau, Rio Grande do Norte, Brasil, seguindo todos os padrões de qualidade.

O ensaio de toxicidade aguda com *Artemia sp.* foi adaptado no trabalho Nascimento *et al.* (2002), que foi base para os padrões estabelecidos para ensaios ecotoxicológicos com essa espécie segundo a NBR 16530 de 09/2021, logo este trabalho também adaptou as recomendações dessa norma. Cistos de *Artemia sp.* foram eclodidos  $48h \pm 2$  antes do experimento, em água do mar reconstituída (salinidade 35), para que durante o experimento fossem utilizados metanáuplios nos estágios II e III.

O ensaio foi realizado com a adição de 10 organismos em cada um dos frascos de 10 ml, contendo a solução com protetor solar, utilizando um conta-gotas com a ponta larga e arredondada, evitando prejudicar a integridade dos indivíduos. Os organismos ficaram expostos por 48 h a concentrações de 0; 12.5; 25; 50; 100; 500 mg/L, em temperatura de  $25 \pm 2$  °C, na ausência total de luz. Após 24 h e 48 h, os

organismos foram analisados, sendo contabilizado o número de organismos mortos ou imóveis.

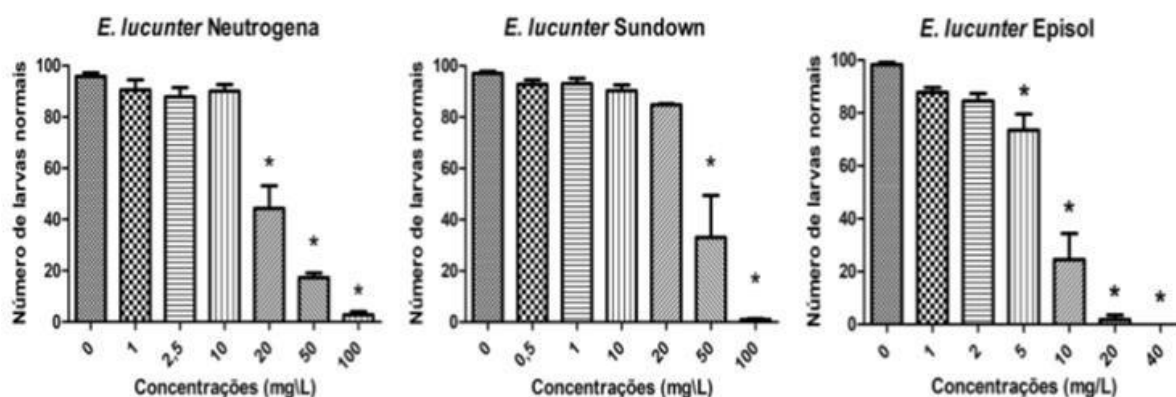
#### Análise estatística

A normalidade dos dados e a homocedasticidade em cada experimento (ensaio crônicos embrionários e ensaios agudos de letalidade) foram verificadas usando os testes de Shapiro-Wilk e Levene ( $p < 0,05$ ), respectivamente. As diferenças estatísticas entre o controle negativo e cada tratamento foram analisadas por meio de Análise de Variância de uma via (one-way ANOVA), seguida pelo teste a posteriori de comparações múltiplas de Dunnett ( $p < 0,05$ ). Em seguida, as concentrações de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO) foram determinadas com base na menor concentração que apresentou diferença significativa em relação ao controle e na maior concentração que não apresentou diferença significativa em relação ao controle, respectivamente. Os cálculos para o CI50 e CL50 foram realizados no software Statística (StatSoft, Inc., 2001), por meio do método de regressão de probitos, seguido de uma regressão múltipla.

## RESULTADOS

### *Echinometra lucunter*

Todos os resultados dos experimentos apresentaram diferenças significativas em relação ao controle ( $p < 0,05$ ). Os valores de 36h-CE50 foram estimados, com o EPS apresentando maior toxicidade  $12,07 \pm 4,3$  mg/L, seguido pelo NEU  $36,4 \pm 5,5$  mg/L e pelo SUN  $79,6 \pm 2,8$  mg/L, apontados na Tabela 1. Os valores de CEO foram de 20, 50 e 5 mg/L, enquanto os de CENO foram de 10, 20 e 2 mg/L, para NEU, SUN e EPS, respectivamente, dispostos na Figura 1 e na Tabela 1. *E. lucunter* apresentou maior tolerância aos protetores solares orgânicos se comparado com os inorgânicos, o que não se manteve para os demais ensaios embrionários.



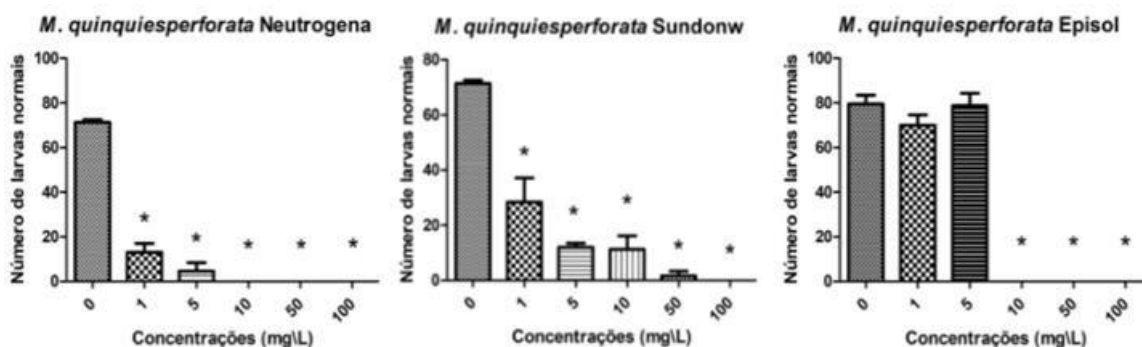
**Figura 1** - Desenvolvimento embriolaval normal de *Echinometra lucunter*. Asteriscos indicam diferenças significativas em relação ao controle ( $p < 0,05$ ). As barras de erro indicam desvios padrão.

**Tabela 1** - Valores referentes ao CEO, CENO e CI50%/CL50% e seus respectivos intervalos de confiança, dentro dos parênteses, dos testes crônicos embriolavais de *E. lucunter*.

| Organismo                  | NEU<br>mg/L      | SUN<br>mg/L      | ESP<br>mg/L        |
|----------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| <i>E. lucunter</i> (CI50%) | 36,4 (30,9–41,9) | 79,6 (76,8–82,3) | 12,07 (8,04–16,09) |
| <i>E. lucunter</i> (CEO)   | 20               | 50               | 5                  |
| <i>E. lucunter</i> (CENO)  | 10               | 20               | 2                  |

### *Mellita quinquiesperforata*

Os valores de 36h-CI50 foram estimados, ambos os protetores solares orgânicos apresentaram maior toxicidade em relação ao inorgânico, sem, contudo, exibirem diferenças significativas entre si, com valores de 0,13 (NA - 3,27) mg/L para NEU,  $0,68 \pm 0,18$  mg/L para SUN e  $4,82 \pm 0,12$  mg/L para EPS. Os valores de CEO foram de 1, 1 e 10 mg/L, enquanto os de CENO foram de 0, 0 e 5 mg/L, para NEU, SUN e EPS, respectivamente, dispostos na Figura 2 e na Tabela 2. O *Mellita quinquiesperforata* apresentou a menor tolerância dentre todos os ensaios embriolavais.



**Figura 2** - Desenvolvimento embriolar normal de *Mellita quinquiesperforata*. Asteriscos indicam diferenças significativas em relação ao controle ( $p < 0,05$ ). As barras de erro indicam desvios padrão.

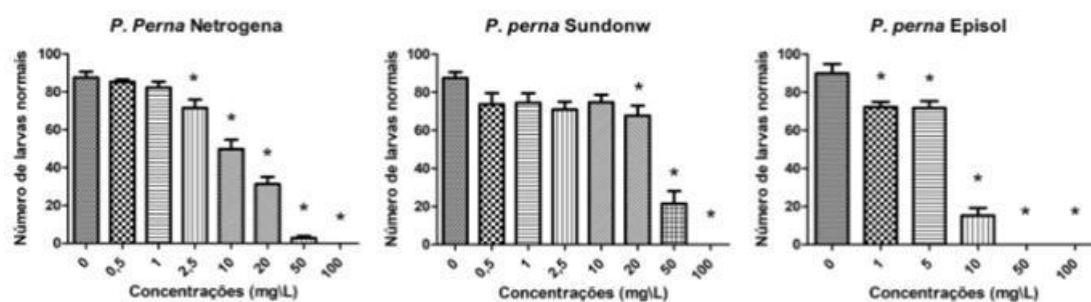
**Tabela 2** - Valores referentes ao CEO, CENO e CI50%/CL50% e seus respectivos intervalos de confiança dentro dos parênteses, dos testes crônicos embriolares de *M. quinquiesperforata*. O símbolo "NA" indica que não foi possível calcular o valor.

| Organismo                            | NEU<br>mg/L   | SUN<br>mg/L      | ESP<br>mg/L      |
|--------------------------------------|---------------|------------------|------------------|
| <i>M. quinquiesperforata</i> (CI50%) | 0,13 (NA-3,4) | 0,68 (0,50-0,86) | 4,82 (4,70-4,94) |
| <i>M. quinquiesperforata</i> (CEO)   | 1             | 1                | 10               |
| <i>M. quinquiesperforata</i> (CENO)  | 0             | 0                | 5                |

### Perna Perna

Os valores de 48h-CI50 foram estimados, não houve diferença significativa na toxicidade entre os produtos testados, cujos valores foram de  $24,2 \pm 8,4$  mg/L para NEU,  $38,3 \pm 8,7$  mg/L para SUN e  $33,3 \pm 8,7$  mg/L para EPS. Os valores de CEO foram de 2,5, 20 e 1 mg/L, enquanto os de CENO foram de 1, 10 e 0 mg/L, para NEU, SUN e EPS, respectivamente dispostos na Figura 3 e na Tabela 3.





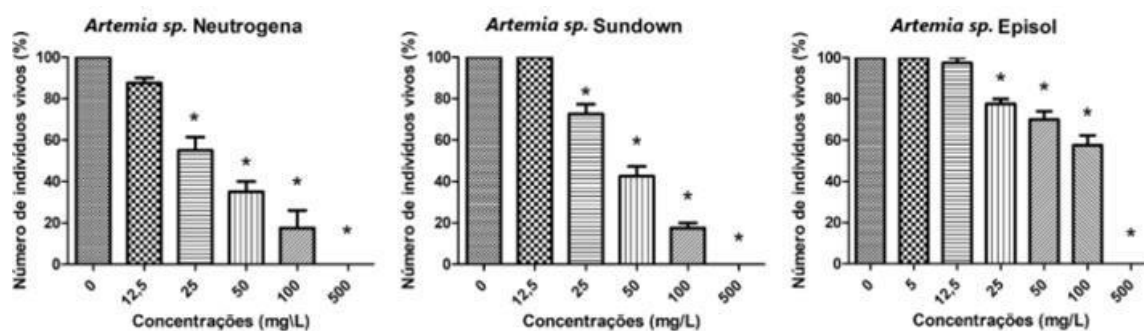
**Figura 3** - Desenvolvimento embriolarval normal de *Perna perna*. Asteriscos indicam diferenças significativas em relação ao controle ( $p < 0,05$ ). As barras de erro indicam desvios padrão.

**Tabela 3** - Valores referentes ao CEO, CENO e CI50%/CL50% e seus respectivos intervalos de confiança, dentro dos parênteses, dos testes crônicos embriolarvais de *P. perna*.

| Organismo               | NEU<br>mg/L      | SUN<br>mg/L      | ESP<br>mg/L       |
|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| <i>P. perna</i> (CI50%) | 24,2 (15,8–32,6) | 38,3 (29,6–46,1) | 33,3 (29,6- 37,0) |
| <i>P. perna</i> (CEO)   | 2,5              | 20               | 1                 |
| <i>P. perna</i> (CENO)  | 1                | 10               | 0                 |

### *Artemia salina*

Os valores de 48h-CL50 foram estimados, os protetores solares orgânicos e inorgânicos não apresentaram diferença significativa entre si, com valores de  $113,9 \pm 78,8$  mg/L para NEU,  $136,6 \pm 77,5$  mg/L para SUN e  $210,3 \pm 33,7$  mg/L EPS . Os valores de CEO foram de 25, 25 e 25 mg/L, enquanto os de CENO foram de 12,5, 12,5 e 12,5 mg/L, para NEU, SUN e EPS, respectivamente, dispostos na Figura 4 ou na Tabela 4.



**Figura 4** - Sobrevivência de indivíduos *Artemia salina*. Asteriscos indicam diferenças significativas em relação ao controle ( $p < 0,05$ ). As barras de erro indicam desvios padrão.

**Tabela 4** - Valores referentes ao CEO, CENO e CE50%/CL50% e seus respectivos intervalos de confiança dentro dos parênteses, dos testes agudos de letalidade de *A. salina*.

| Organismo                  | NEU<br>mg/L         | SUN<br>mg/L         | ESP<br>mg/L            |
|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| <i>Artemia</i> sp. (CL50%) | 113,9 (36,1- 191,7) | 136,6 (59,1- 214,2) | 210,3 (176,6 - 244,02) |
| <i>Artemia</i> sp. (CEO)   | 25                  | 25                  | 25                     |
| <i>Artemia</i> sp. (CENO)  | 12,5                | 12,5                | 12,5                   |

## DISCUSSÃO

A bateria de bioensaios marinhos realizada neste estudo revelou que todos os filtros UV avaliados – tanto orgânicos quanto inorgânicos – apresentaram potencial para causar efeitos tóxicos nas espécies testadas. Com base nos valores de CL50 e CL50, observou-se uma resposta variável quanto à toxicidade dos produtos, com cada espécie mostrando respostas distintas a cada tipo de filtro solar. No entanto, de forma geral, o protetor solar inorgânico apresentou níveis de toxicidade estatisticamente semelhantes ou inferiores aos dos filtros orgânicos, exceto no caso de *E. lucunter*. Ao comparar os protetores solares orgânicos entre si, não houve diferença significativa na toxicidade para todos os organismos, com exceção de *E. lucunter*, em que o protetor Neutrogena apresentou maior toxicidade.

Classificando os resultados de acordo com a Diretiva da União Europeia 93/67/EEC (CEC, 1996), que define as seguintes faixas de toxicidade: extremamente

tóxico (menor que 0,1 mg/L), muito tóxico (0,1 a 1 mg/L), tóxico (1 a 10 mg/L), nocivo (10 a 100 mg/L) e não tóxico (acima de 100 mg/L). Assim, os resultados obtidos por estes trabalhos apontaram que os produtos Neutrogena e Sundown foram classificados como nocivos para *E. lucunter* e *P. perna*; não tóxicos para *A. salina*; e muito tóxicos para *M. quinquiesperforata*. Por sua vez, o produto EPS foi classificado como nocivo para *E. lucunter* e *P. perna*, tóxico para *M. quinquiesperforata*, e não tóxico para *A. salina*, como demonstrado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Classificação dos protetores solares testados de acordo com a Diretiva da União Europeia 93/67/EEC (CEC, 1996), que define as seguintes faixas de toxicidade: extremamente tóxico (menor que 0,1 mg/L), muito tóxico (0,1 a 1 mg/L), tóxico (1 a 10 mg/L), nocivo (10 a 100 mg/L) e não tóxico (acima de 100 mg/L).

| Organismo                    | NEU          | SUN          | ESP        |
|------------------------------|--------------|--------------|------------|
| <i>E. lucunter</i>           | Nocivo       | Nocivo       | Nocivo     |
| <i>P. perna</i>              | Nocivo       | Nocivo       | Nocivo     |
| <i>M. quinquiesperforata</i> | Muito tóxico | Muito tóxico | Tóxico     |
| <i>Artemia salina</i>        | Não tóxico   | Não tóxico   | Não tóxico |

Os filtros orgânicos listados na embalagem do protetor Neutrogena incluem Homosalato, Dióxido de Titânio, Octocrileno, Butil Metoxidibenzoilmetano (Avobenzona), Etilhexil Salicilato, Metileno Bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol, Etilhexil Triazona, Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazinina. A embalagem do protetor Sundown afirma que este produto contém a composição de filtros solares semelhante ao Neutrogena, com exceção do Homosalato, Etilhexil Salicilato, Metileno Bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol. Em contrapartida, o protetor solar Episol mineral possui apenas os filtros inorgânicos dióxido de titânio e monóxido de zinco, com dados fornecidos pela empresa Mantecorp. Entretanto, neste trabalho não foi realizada uma análise química dos produtos e assim não há valores precisos das concentrações de filtros solares e dos outros componentes do produto.

O monóxido de zinco (ZnO) presente no protetor solar inorgânico pode ser um fator importante no aumento da toxicidade em embriões de *Echinometra lucunter*, quando comparado aos protetores solares orgânicos. Essa toxicidade está diretamente relacionada à solubilidade do ZnO em ambientes aquáticos, liberando íons  $Zn^{2+}$ , que são amplamente reconhecidos por induzir alterações no

desenvolvimento embrionário de ouriços-do-mar (CUNNINGHAM *et al.*, 2020; RADENAC *et al.*, 2001; HWANG *et al.*, 2012; KOBAYASHI *et al.*, 2005).

Atualmente novos estudos estão sendo realizados com os filtros utilizados nos produtos testados como octocrileno, avobenzona e homosalato, com resultados que demonstram sua toxicidade em algas, mexilhões, peixes, crustáceos e poliquetas (LOZANO *et al.*, 2020; MARCIN *et al.*, 2023; LEE *et al.*, 2023). No estudo de Marcin (2023), foi avaliada a toxicidade de quatro protetores solares — octocrileno, homosalato, 2-etilhexil salicilato e avobenzona — comparados a filtros UV à base de benzofenonas. Os resultados indicaram que os protetores octocrileno, homosalato, avobenzona e 2-etilhexil salicilato apresentaram menor toxicidade para *Artemia franciscana*, com valores de CL50 de 0,55 mg/L, 3,06 mg/L, 3,26 mg/L e 7,45 mg/L, respectivamente, quando comparados aos outros filtros testados. O estudo de Park (2017) realizou experimentos com *Daphnia magna* expostas a ethylhexyl methoxycinnamate, octocrileno e avobenzona, que apresentaram valores de CE50 de 2,73 µg/ml, 3,18 µg/ml e 1,95 µg/ml, respectivamente. Sanches (2021) avaliou a sensibilidade de organismos expostos a filtros UV orgânicos e inorgânicos, incluindo 2-etilhexil-4-metoxycinamato, 4-metilbenzilideno cânfora, avobenzona, octocrileno, benzofenona-3, nTiO<sub>2</sub> e nZnO. Para o poliqueta *Ficopomatus enigmaticus* os valores de CE50 foram observados na seguinte ordem decrescente: 4-metilbenzilideno cânfora (0,84 mg/L), nZnO (1,09 mg/L), 2-etilhexil-4-metoxycinamato (2,81 mg/L), benzofenona-3 (4,04 mg/L), avobenzona (9,89 mg/L), octocrileno (14,74 mg/L), e o nTiO<sub>2</sub> não apresentou toxicidade na maior concentração testada. Para a alga *Phaeodactylum tricornutum*, o filtro solar mais tóxico foi nTiO<sub>2</sub> (0,043 mg/L), seguido por 2-etilhexil-4-metoxycinamato (2,33 mg/L), benzofenona-3 (2,42 mg/L), 4-metilbenzilideno cânfora (3,90 mg/L), nZnO (4,55 mg/L), avobenzona (9,45 mg/L) e octocrileno (menos tóxico, sem possibilidade de cálculo). Isso demonstra que, assim como neste estudo, a toxicidade dos filtros solares varia de acordo com o organismo, sem seguir um padrão fixo, podendo apresentar toxicidade diferente dos orgânicos dependendo da espécie analisada.

A disparidade em relação a composição e misturas dos filtros solares entre os dois protetores solares orgânicos utilizados podem gerar efeitos sinérgicos ou aditivos, o que explicaria a maior toxicidade do Neutrogena em relação ao Sundown, para o *Echinometra lucunter*.

O conhecimento sobre as interações de misturas de filtros solares ainda está em desenvolvimento. Por um lado, há evidências na literatura que indicam efeitos sinérgicos (Kunz *et al.*, 2006; Marcin *et al.*, 2023; Cahova *et al.*, 2021), demonstrando que misturas de filtros solares orgânicos, como o octocrileno, podem apresentar toxicidade aumentada quando combinados com outros filtros, como o homosalato e a benzofenona-2. Por outro lado, o estudo de Park (2017) revelou que misturas binárias e ternárias envolvendo octocrileno, avobenzona e ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC) apresentaram efeitos antagônicos em comparação aos resultados individuais obtidos. Isso torna incerta a determinação de que a presença de mais filtros solares seja o principal fator responsável pela diferença de toxicidade observada entre as duas marcas

O que leva a considerar que a diferença esteja também direcionada a escolha de outros compostos presentes na composição do produto, uma vez que os filtros solares não foram isolados para realização destes experimentos e foi utilizado o produto completo, que contém consigo somado aos filtros solares, emolientes, perfumes, estabilizadores, espessantes, emulsificantes, conservantes e antioxidantes. Como alguns componentes podem pertencer em mais de umas das classificações mencionadas anteriormente, como caso do Poli-Hidroxiestearato de Poliglicerila-6 que pode ser tanto emulsificante quanto um emoliente, quando separados posteriormente será para facilitar a interpretação. De qualquer forma, a avaliação da toxicidade das formulações comerciais é importante porque se refere à forma como esses produtos são utilizados e consequentemente como a biota aquática acaba sendo exposta.

Iniciando pelas fragrâncias, compostos utilizados pelos produtos tabela 6, o trabalho de Klaschka (2010) analisa o Artigo 1 (10) da Diretiva 2003/15/EC, que menciona 26 fragrâncias, das quais apenas uma é considerada prejudicial para o ambiente (Benzyl cinnamate), tal produto não utilizado por nenhuma das marcas, porém o próprio autor destaca que esta lista não abrange totalmente os riscos do ambiente por não fornecer dados o suficiente para analisar efeitos ao ambiente e saúde humana. Entretanto, estudos mais recentes, apontaram dados positivos para as fragrâncias utilizadas nos produtos como limonene e d-limonene (ANANDAKUMAR *et al.*, 2020; LEBEDEV *et al.*, 2022), benzyl salicylate em testes de desenvolvimento larval de *Acartia tonsa* (PICONE *et al.*, 2021), linalool em testes com

ratos, peixes, algas e *Daphnias* (TELES *et al.*, 2020; KHALIQ *et al.*, 2023), O eugenol foi considerado um produto sem risco ambiental, junto com o linalool e benzyl salicylate, por Musee (2023), que avaliou compostos que apareciam em sanitizantes e desinfetantes. Foi observado que ambas as fragrâncias de geraniol e citronelol podem causar paralisação em peixes *Colossoma macropomum*, que pode ser revertida após exposição, além de não causar mortalidades (DE ARAÚJO *et al.*, 2021). O composto Alpha-Isomethyl Ionone foi classificado como tóxico para a vida aquática e com efeito duradouro por Raclavská (2023) e classificado como benigno por Balakrishnan (2024), considerando sua toxicidade, persistência no ambiente e capacidade de bioacumular. De acordo com a Agência Europeia das Substâncias Químicas (ECHA), o composto tridecano não possui resultados sobre sua toxicidade, com a última manutenção de dados em 19 de maio de 2023. A substância Betasizofirana, também chamada de beta-santalene, não possui estudos sobre sua toxicidade. O composto hydroxycitronellal não possui dados referentes sobre sua toxicidade, apenas dados de compostos próximos como 7-hydroxycitronellal com níveis de toxicidade apenas voltados para a saúde humana (ECHA, 2023; PLUYM *et al.*, 2020). O composto Benzyl Benzoate apresentou toxicidade para o inseto *Tribolium castaneum* e também apresentou inibição significativa da enzima acetilcolinesterase (AChE) (ABOELHADID *et al.*, 2023), além disso, em estudo realizado com zebra fish (*Danio rerio*) este composto apresentou CE50% de 1,60 g/mL no desenvolvimento embrionário, e anormalidades na eclosão e mortalidade na concentração de 12.5 g/mL (KWON *et al.*, 2023).

Haja vista que a escassez de resultados sobre as fragrâncias utilizadas nos protetores, e dos poucos resultados a maioria apresentando dados de pouca toxicidade, principalmente para organismos marinhos, provavelmente a influência destes compostos para toxicidade do protetor solar seja relativamente baixa, já que a maioria deles se demonstrou pouca ou nenhuma toxicidade e os compostos mais tóxicos da lista, estão presentes no produto que apresentou menor toxicidade, quando houve diferença significativa.

**Tabela 6** - Fragrâncias dos protetores solares utilizados nos ensaios biológicos. O "x" representa que o composto está presente no produto.

| Compostos              | NEU | SUN | ESP |
|------------------------|-----|-----|-----|
| <b>Fragrâncias</b>     |     |     |     |
| Amyl Cinnamal          | x   | x   |     |
| Benzyl Salicylate      | x   |     |     |
| Limonene               | x   |     |     |
| Benzyl Benzoate        |     | x   |     |
| D-Limonene             |     | x   |     |
| Eugenol                |     | x   |     |
| Geraniol               |     | x   |     |
| Hydroxycitronellal     |     | x   |     |
| Linalool               |     | x   |     |
| Citronelol             |     | x   |     |
| Alpha-Isomethyl Ionone |     | x   |     |
| Coumarin               |     |     |     |
| Betasizofirana         |     |     | x   |
| Tridecano              |     |     | x   |

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis formados por uma mistura de duas fases líquidas imiscíveis e uma terceira fase chamada emulsificante (BABY *et al.*, 2008). Estes emulsificantes, aqueles usados pelos produtos destacados na Tabela 7, são classificados conforme a carga da cabeça hidrofílica: aniônicos (carga negativa), usados em detergentes, catiônicos (carga positiva), aplicados em amaciantes e condicionadores, anfotéricos (carga variável conforme o pH), que se adaptam a diferentes condições, e não iônicos (sem carga), eficazes como emulsificantes e estabilizadores de espuma (JOHNSON *et al.*, 2021). Os agentes solubilizantes são um dos métodos mais simples e fáceis para melhorar a solubilidade de algum composto em água e podem ser classificados conforme suas propriedades químicas e mecanismos principais: complexantes/carregadores solúveis em água, cosolventes orgânicos solúveis em água, solubilizantes/tensoativos solúveis em água, complexantes à base de lipídios e nanopartículas (HAMID *et al.*, 2009). No geral estes surfactantes demonstraram toxicidade em algas, bactérias, peixes, mexilhões,

crustáceos (*Daphnia magna*) ostras afeta o desenvolvimento embrionário, sendo um grupo de compostos bem estudado (JOHNSON et al., 2021; BALL et al., 2008)

Estes grupos de compostos estão na mesma tabela, por serem surfactantes com a função de ajudar compostos a se misturar, o que sem eles seria inviável. A maioria dos compostos desta tabela não possuem resultados individuais sobre sua ecotoxicidade, sendo apresentados dados sobre toxicidade em roedores, necessária para garantir a segurança do produto em humanos: PEG-75 Stearate que em um experimento de toxicidade aguda em ratos foi considerado inofensivo (BELSITO et al., 2016); Steareth-20 não apresentou toxicidade em coelhos, considerado seguro (FIUME et al., 2021). Apenas os compostos triethanolamine (LIBRALATO et al., 2010), Monoestearato de Glicerila (Balakrishnan et al., 2024), Stearyl Alcohol (Balakrishnan et al., 2024) Magnesium Stearate (TUREK et al., 2023). Este grupo de substâncias não demonstrou individualmente informações satisfatórias individualmente, da mesma forma que aconteceu com as fragrâncias. Contudo, este grupo de substâncias é largamente estudado e seus riscos ecológicos conhecidos (BADMUS et al., 2021; JACKSON et al., 2016), que pode indicar uma influência significativa na toxicidade dos protetores solares. Ademais, de acordo com o trabalho de OSTERWALDER (2014) os emulsificantes representam ~5% da composição de um protetor solar, ficando apenas atrás do emoliente (~15%) e dos filtros solares UV (~10-20%), o que corrobora para a possível influência em sua toxicidade.

Contudo, um estudo realizado na Espanha por González (2022) obteve valores altos de CE50% em embriões do ouriço-do-mar *Paracentrotus lividus* chegando a valores que variaram de 122,44mg/L a 3225,81mg/L, e o autor afirma que provavelmente a redução da toxicidade de filtros solares conhecidos por sua toxicidade como octocrylene, tenha ocorrido por conta da grande afinidade que os emulsificantes têm com os filtros, o que reduz a biodisponibilidade destes compostos mais tóxicos para o ambiente. Estes valores obtidos em embriões de ouriço do estudo anterior tiveram valores excessivamente acima dos obtidos no presente estudo para *E. lucunter* e *M. quinquiesperforata*, e um dos motivos plausíveis para essa discrepância está na diferença do metabolismo dos organismos, uma vez que, utilizamos organismos neotropicais enquanto González (2022) utilizou organismos de climas temperados.



**Tabela 7** - Compostos emulsificantes e agentes estabilizadores dos protetores solares utilizados nos ensaios biológicos. O “x” representa que o composto está presente no produto.

| Compostos                                    | NEU | SUN | ESP |
|----------------------------------------------|-----|-----|-----|
| Emulsificantes e Agentes Solubilizantes      |     |     |     |
| Potassium Cetyl Phosphate                    | x   | x   |     |
| PEG-75 Stearate                              | x   |     |     |
| Ceteth-20                                    | x   |     |     |
| Steareth-20                                  | x   |     |     |
| Glyceryl Stearate                            | x   |     |     |
| C14-22 Alcohols                              |     | x   |     |
| C12-20 Alkyl Glucoside                       |     | x   |     |
| Triethanolamine                              |     | x   |     |
| Poli-Hidroxiestearato de Poliglicerila-6     |     |     | x   |
| Estearato de Poliglicerila-2                 |     |     | x   |
| Poliricinoleato de Poliglicerila-6           |     |     | x   |
| DI-Isoestearato de Poliglicerila-3           |     |     | x   |
| Estearato de Magnésio                        |     |     | x   |
| Cetil Fosfato                                |     |     | x   |
| Monoestearato de Glicerila                   |     |     | x   |
| Álcool Esteárico                             |     |     | x   |
| Fosfato de Perfluoroalquil-C6-16 Etil Amônio |     |     | x   |
| Penteniloxanol                               |     |     | x   |

O próximo grupo de substâncias analisadas são os emolientes, compostos com efeitos hidratantes, que estão dispostos na Tabela 8. Os emolientes nas emulsões cosméticas influenciam a aparência e o toque na pele e no cabelo, com efeitos como alisamento e espalhabilidade. Há métodos para caracterizar diversos tipos de emolientes, como silicones, parafina e produtos oleoquímicos (glicerídeos e ésteres), adaptados para diferentes necessidades de desempenho (HILL *et al.*, 2007). Presentes em alta proporção nos protetores solares, exercem três funções principais: solubilizam certos filtros UV (ésteres de benzoato), estabilizam filtros UV instáveis

(salicilatos de butiloctila) e aprimoram a sensação sensorial, melhorando espalhabilidade, oleosidade e pegajosidade (carbonato de dicapriilo) (SÁNCHEZ-QUILES *et al.*, 2015). Este grupo, assim como outros, apresenta uma lacuna de conhecimento em relação à sua toxicidade para organismos marinhos ou em ensaios ecotoxicológicos em geral. No entanto, existem dados sobre a segurança do uso desses compostos em seres humanos, baseados em estudos realizados em roedores (FUME *et al.*, 2015). No caso do glicerol e seus derivados, foi observada toxicidade em *Daphnia magna*, com valores de CE50 de 68,78 mg/L, concentrações muito superiores às que seriam encontradas em protetores solares utilizados em seres humanos (PERALES *et al.*, 2017). Para o silicone, que é classificado como um produto seguro ao ambiente, há estudos preocupados com sua persistência no ambiente, o que pode ser um sinal de toxicidade a longo prazo, além de alguns silicones voláteis que apresentem níveis consideráveis de toxicidade, como o caso do Dimethicone (KOSTIC *et al.*, 2021; MONTIEL *et al.*, 2019).

Os emolientes mesmo representando uma parcela significativa da composição dos protetores solares, como foi supracitado, a falta de informação sobre estes compostos torna inviável afirmar sua influência sobre os demais compostos pertencentes ao produto.

**Tabela 8** - Compostos emolientes dos protetores solares utilizados nos ensaios biológicos. O "x" representa que o composto está presente no produto.

| Compostos                | NEU | SUN | ESP |
|--------------------------|-----|-----|-----|
| <b>Emolientes</b>        |     |     |     |
| Glycerin                 | x   |     |     |
| Caprylyl Methicone       | x   |     |     |
| Dimethicone              | x   | x   |     |
| Cetyl Alcohol            | x   |     |     |
| Hydrolyzed Jojoba Esters | x   |     |     |
| Jojoba Esters            | x   |     |     |
| C12-15 Alkyl Benzoate    |     | x   |     |
| Butylene Glycol          |     | x   |     |
| Caprylyl Methicone       |     | x   |     |
| Stearyl Alcohol          |     | x   |     |
| Tribehenin               |     | x   |     |
| Cetyl Palmitate          |     | x   |     |
| Oleato de Oleila         |     |     | x   |
| Glicerol                 |     |     | x   |
| Eritritol                |     |     | x   |
| Ácido Hialurônico        |     |     | x   |
| Betasistosterol          |     |     | x   |
| Caprililglicol           |     |     | x   |
| Pidolato de Sódio        |     |     | x   |
| Dodecano                 |     |     | x   |
| Undecano                 |     |     | x   |

Conservantes são definidos como "substâncias químicas, naturais ou sintéticas, adicionadas a um produto com o objetivo de prolongar sua vida útil", e são subdivididos em três grupos funcionais menores: antimicrobianos, antioxidantes e agentes anti-escurecimento (CAROCHO *et al.*, 2018). Antioxidantes, por sua vez, são "substâncias que, quando presentes em baixas concentrações em comparação com as de um substrato oxidável, atrasam significativamente ou previnem a oxidação desse substrato" (HALLIWELL *et al.*, 1990), os conservantes e antioxidantes utilizados pelas marcas estão dispostos na Tabela 9.

O potencial de toxicidade dos conservantes é bem conhecido, e por definição estes compostos são bem tóxicos, principalmente por conta dos fatores antimicrobianos, dentre os efeitos tóxicos estão: Alterações histopatológicas, modificação de proteínas, neurotoxicidade e genotoxicidade, anomalias reprodutivas

e estruturais, embriotoxicidade e distúrbios endócrinos foram observados como resultado da toxicidade de conservantes em organismos aquáticos (NOWAK-LANGE *et al.*, 2022). Foi observado efeitos de citotoxicidade em benzyl alcohols (KAPUR *et al.*, 2000), genotoxicidade em roedores expostos a Sorbato de Potássio (DEHGHAN *et al.*, 2018). Contudo há resultados que demonstram baixa toxicidade reportada em *Daphnia magna* de 7,04 (6,25 – 7,85) mmol/L de ácido benzóico (KAMAYA *et al.*, 2005).

As evidências de toxicidade destes compostos os colocam em uma posição de possibilidade de influenciar significativamente na toxicidade dos protetores solares, mesmo representando apenas 0,3-3% da composição (OSTERWALDER *et al.*, 2014). Ademais, há evidências de que conservantes possuem efeitos sinérgicos em relação a sua atividade microbiana com alguns compostos ativos dos protetores solares, alguns surfactantes (HALLA *et al.*, 2018; PATRONE *et al.*, 2010). Além de aumentar a toxicidade quanto relacionados com compostos estrogênicos (ROTSIDOU *et al.*, 2015), o que indica a possibilidade de interagir no aumento da toxicidade do protetor solar.

**Tabela 9** - Compostos Conservantes e antioxidantes dos protetores solares utilizados nos ensaios biológicos. O “x” representa que o composto está presente no produto.

| Compostos                             | NEU | SUN | ESP |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|
| Conservantes e Antioxidantes          |     |     |     |
| Benzyl Alcohol                        |     | x   |     |
| Phenoxyethanol                        | x   | x   |     |
| Tocopheryl Acetate (Vitamina E)       | x   | x   |     |
| Hydroxyacetophenone                   | x   |     |     |
| Extrato da Folha de Camellia Sinensis |     |     | x   |
| Ácido Cítrico                         |     |     | x   |
| Ácido Benzóico                        |     |     | x   |
| Ácido Sórbico                         |     |     | x   |
| Sorbato de Potássio                   |     |     | x   |
| Benzoato de Sódio                     |     |     | x   |

Os espessantes e agentes estabilizadores podem ser classificados como “Substâncias utilizadas para criar soluções viscosas ou dispersões, destinadas a

proporcionar corpo, aprimorar a consistência ou estabilizar emulsões, incluindo agentes suspensores, estruturantes, gelificantes, de configuração e de volume” (STAUFFER *et al.*, 2002), as substâncias que apresentam essa função nos protetores estão dispostas na Tabela 10. No geral existem muitos dados sobre a toxicidade de espessantes ou estabilizadores, os quais são considerados como não tóxicos ou sua toxicidade nem é mencionada (BOM *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2019; TERESCENCO *et al.*, 2021). Contudo alguns dos compostos apresentados no estudo possuem dados sobre a sua toxicidade. Os Acrilatos (Styrene/Acrylates Copolymer, Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) apresentam toxicidade em humanos, sendo considerados como carcinogênicos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (PETRIC, 2021). Outro composto muito usado na produção de materiais é a Sílica, principalmente no uso de nanopartículas (ALE *et al.*, 2021), e há evidências quanto à sua toxicidade em um grupo considerável de organismos, na revisão de Book (2022), a sílica demonstrou toxicidade em algas, peixes, crustáceos, echinodermatas, bivalves, insetos e anfíbios. Com valores de CE50 para embriões de *Paracentrotus lividus* de 0.06 mg/L (GAMBARDELLA *et al.*, 2015) e toxicidade em células das brânquias e hemócitos do mexilhão *Mytilus galloprovincialis* (KATSUMITI *et al.*, 2016), e CL50 de 23,59 mg/L.

**Tabela 10** - Compostos Espessantes e agentes estabilizadores dos protetores solares utilizados nos ensaios biológicos. O “x”

| Compostos                                    | NEU | SUN | ESP |
|----------------------------------------------|-----|-----|-----|
| Espessantes e agentes estabilizadores        |     |     |     |
| Styrene/Acrylates Copolymer                  | x   |     |     |
| Aluminum Starch Octenylsuccinate             | x   | x   |     |
| Silica                                       | x   | x   |     |
| Triaccontanyl PVP                            | x   | x   |     |
| Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer | x   | x   |     |
| Carbomer                                     |     | x   |     |
| Dióxido de Silício                           |     |     | x   |
| Sulfato de Magnésio                          |     |     | x   |
| Goma Xantana                                 |     |     | x   |
| Carragenina                                  |     |     | x   |
| Ácido Esteárico                              |     |     | x   |

Os demais compostos incluem: o Disodium EDTA, presente nos protetores solares NEU e SUN, com função de agente quelante (LANIGAN *et al.*, 2002); o Alfa-Glucano Oligossacarídeo, um probiótico (WIATER *et al.*, 2020), encontrado no EPS; e o Gliconato de Sódio, que atua como agente quelante também no EPS (RABIE *et al.*, 2015). Nos protetores solares, os quelantes de metal desempenham um papel importante ao evitar a degradação dos ingredientes ativos, como os filtros solares químicos, ligando-se a metais que poderiam causar oxidação. Além disso, aumentam a estabilidade da fórmula, prevenindo a formação de precipitados e a degradação de outros componentes. Eles também inibem a formação de radicais livres, proporcionando proteção tanto para a pele quanto para a própria fórmula, o que resulta em maior eficácia, durabilidade e segurança ao evitar reações adversas (GORAL *et al.*, 2024; CSIRE *et al.*, 2020).

Estudos mostram que os compostos quelantes como o EDTA com sais de sódio têm toxicidade em peixes, crustáceos e algas (KNEPPER *et al.*, 2003), enquanto o gluconato de sódio não demonstrou toxicidade no estudo de FIUME (2019). Os probióticos, em geral, são considerados seguros para o ambiente, com alguns estudos apontando até benefícios ambientais, como a redução de impactos ecológicos (NATHANAILIDES *et al.*, 2021). Com base na literatura e nas funções desses compostos, pode-se supor que os quelantes têm baixa contribuição na toxicidade dos protetores solares.

Um estudo publicado por Tovar-Sánchez (2020) reportou concentrações variando de 10 a 96,7 mg/L para um conjunto de filtros solares, tanto inorgânicos quanto orgânicos, em regiões da costa atlântica espanhola. Mesmo sem uma análise química detalhada das concentrações testadas neste trabalho, é possível afirmar que os resultados obtidos estão possivelmente dentro do intervalo descrito no estudo de Tovar-Sánchez mencionado anteriormente, refletindo o risco ambiental associado à presença de filtros UV em concentrações ambientais. Outros estudos demonstraram concentrações individuais de alguns filtros solares com intervalos variando de ng/L a µg/L (Wu *et al.*, 2014; Cuccaro *et al.*, 2023; SCHAAP *et al.*, 2018). O mesmo é observado na literatura para alguns estudos relacionados a algumas fragrâncias (VECCHIATO *et al.*, 2017). Evidenciando a necessidade de uma análise química detalhada para permitir uma comparação apropriada das concentrações ambientais destes contaminantes e a avaliação precisa do risco ambiental associado. Os

protetores solares são formulações complexas, com ingredientes que interagem entre si, tornando seus efeitos imprevisíveis (BUNSE *et al.*, 2022). Embora análises químicas identifiquem os componentes individualmente, é essencial realizar estudos como este para entender melhor a toxicidade das formulações comerciais, considerando as interações entre os ingredientes.

## CONCLUSÃO

Este estudo destaca a toxicidade significativa de protetores solares orgânicos e inorgânicos para organismos marinhos neotropicais, evidenciando os riscos ambientais associados ao uso desses produtos em ambientes costeiros. Os resultados demonstraram que tanto os filtros orgânicos quanto os inorgânicos causam efeitos deletérios, variando em intensidade conforme a composição do protetor solar e a espécie exposta. Espécies como *Echinometra lucunter* e *Mellita quinquiesperforata* apresentaram maior sensibilidade, reforçando a necessidade de atenção especial à ecotoxicidade de filtros solares nesses organismos.

A variação observada na toxicidade entre produtos orgânicos e inorgânicos, assim como entre diferentes espécies, sugere que os impactos ambientais desses produtos vão além dos filtros UV, envolvendo sinergias complexas com outros componentes das formulações, como conservantes, fragrâncias, emulsificantes e estabilizantes. Apesar de os inorgânicos apresentarem menor penetração na pele e serem considerados mais seguros para o uso humano, os resultados indicam que eles também possuem riscos ambientais significativos, especialmente devido à liberação de íons metálicos.

Estes achados reforçam a urgência em regulamentar e promover o uso responsável de protetores solares, especialmente em áreas de turismo costeiro e ecossistemas sensíveis. Além disso, destaca-se a necessidade de estudos futuros que avaliem de forma detalhada as interações químicas e sinérgicas entre os diversos componentes dos protetores solares, visando compreender melhor os mecanismos de toxicidade e propor alternativas mais seguras e sustentáveis para o meio ambiente.

Por fim, o presente trabalho evidencia que a crescente utilização de produtos de cuidado pessoal exige esforços integrados de pesquisa, regulamentação e conscientização pública, com foco na minimização dos impactos ambientais sem comprometer a proteção da saúde humana.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABOELHADID, Shawky M. et al. Toxicity and Repellency Efficacy of Benzyl Alcohol and Benzyl Benzoate as Eco-Friendly Choices to Control the Red Flour Beetle *Tribolium castaneum* (Herbst. 1797). **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7731, 2023.

ABNT NBR15350 DE 03/2023; Ecotoxicologia Aquática—Toxicidade Crônica de Curta Duração—Método de Ensaio Com Ouriço-Do-Mar (Echinodermata: Echinoidea). ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2023.

ABNT. **NBR 16456: Ecotoxicologia aquática—Método de ensaio de curta duração com embriões de bivalves (Mollusca—Bivalvia)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ALE, Analía et al. Ecotoxicity of silica nanoparticles in aquatic organisms: An updated review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 87, p. 103689, 2021.

ANANDAKUMAR, P.; KAMARAJ, S.; VANITHA, M. K. D-limonene: A multifunctional compound with potent therapeutic effects. **Journal of Food Biochemistry**, 2020.

BABY, André Rolim et al. Emulsified systems based on glyceryl monostearate and potassium cetyl phosphate: Scale-up and characterization of physical properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 361, n. 1-2, p. 99-103, 2008.

BACHELOT, Morgane et al. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. **Science of the Total Environment**, v. 420, p. 273-279, 2012.

BADMUS, Suaibu O. et al. Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-20, 2021.

BALAKRISHNAN, Abirami et al. Prioritization of chemicals in personal care products based on persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) potential: An Indian perspective. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 147, p. 105563, 2024.

BALL, G. F. A.; HERRINGTON, P. R.; PATRICK, J. E. **Environmental effects of emulsions**. Land Transport New Zealand, 2008.

BELSITO, Donald V. et al. Amended Safety Assessment of PEG Propylene Glycol Esters as Used in Cosmetics. **Cosmetic Ingredient Review**, 2016.

BERRY, E. G.; et al. Slip versus Slop: A Head-to-Head Comparison of UV-Protective Clothing to Sunscreen. **Cancers**, v. 14, n. 3, p. 542, 2022.

BLÜTHGEN, N.; et al. Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). **Science of the Total Environment**, v. 476-477, p. 207-217, 2014.

BOM, S. et al. A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review. **Journal of cleaner production**, v. 225, p. 270-290, 2019.

BOOK, Frida; BACKHAUS, Thomas. Aquatic ecotoxicity of manufactured silica nanoparticles: A systematic review and meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 806, p. 150893, 2022.

BOTTA, Céline et al. TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 6, p. 1543-1550, 2011.



BOYD, Aaron et al. A burning issue: The effect of organic ultraviolet filter exposure on the behaviour and physiology of *Daphnia magna*. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141707, 2021.

BUNSE, Marek et al. Essential oils as multicomponent mixtures and their potential for human health and well-being. **Frontiers in Pharmacology**, v. 13, p. 956541, 2022.

CALONI, Samuele et al. Sunscreens' uv filters risk for coastal marine environment biodiversity: A review. **Diversity**, v. 13, n. 8, p. 374, 2021.

CANESI, L. et al. Biomarkers in *Mytilus galloprovincialis* exposed to suspensions of selected nanoparticles (Nano carbon black, C60 fullerene, Nano-TiO<sub>2</sub>, Nano-SiO<sub>2</sub>). **Aquatic Toxicology**, v. 100, n. 2, p. 168-177, 2010.

CAHOVA, Jana et al. Do single-component and mixtures selected organic UV filters induce embryotoxic effects in zebrafish (*Danio rerio*)?. **Water**, v. 13, n. 16, p. 2203, 2021.

CAROCHO, Márcio; MORALES, Patricia; FERREIRA, Isabel CFR. Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. **Trends in food science & technology**, v. 71, p. 107-120, 2018.

CEC (Commission of the European Communities). Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances. Part II, environmental risk assessment. Luxembourg: Office for official publication of the European Communities; 1996.

CHATZIGIANNI, Myrto et al. Environmental impacts due to the use of sunscreen products: a mini-review. **Ecotoxicology**, v. 31, n. 9, p. 1331-1345, 2022.

CHEN, Te-Hao; LIN, Chia-Chi; MENG, Pei-Jie. Zinc oxide nanoparticles alter hatching and larval locomotor activity in zebrafish (*Danio rerio*). **Journal of hazardous materials**, v. 277, p. 134-140, 2014.

CHRAPUSTA, E.; et al. Mycosporine-like amino acids: Potential health and beauty ingredients. **Marine Drugs**, v. 15, n. 10, p. 326, 2017.

CSIRE, Gizella et al. Both metal-chelating and free radical-scavenging synthetic pentapeptides as efficient inhibitors of reactive oxygen species generation. **Metallomics**, v. 12, n. 8, p. 1220-1229, 2020.

CUCCARO, Alessia et al. Multi-biomarker approach for the (eco) toxicity of UV-filter environmental pollution on the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* in a multiple stressor context. The case of 4-MBC under salinity shifts. **Environmental Pollution**, v. 336, p. 122490, 2023.

CUNNINGHAM, Brittany et al. Effects of three zinc-containing sunscreens on development of purple sea urchin (*Strongylocentrotus purpuratus*) embryos. **Aquatic Toxicology**, v. 218, p. 105355, 2020.

D'AMICO, Marianna et al. Occurrence of the UV-filter 2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC) in Antarctic snow: First results. **Microchemical Journal**, v. 183, p. 108060, 2022.

DE ARAÚJO, Ednara Ronise L. et al. Geraniol and citronellol as alternative and safe phytoconstituents to induce immobilization and facilitate handling of fish. **Aquaculture**, v. 537, p. 736517, 2021.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C. et al. Reproductive toxicity of dietary zinc to *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 70, n. 3, p. 233-244, 2004.

DE SOUZA ABESSA, D. M.; et al. Acute Toxicity of Cigarette Butts Leachate on Nauplii of *Artemia* sp. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 659-670, 2021.

DEHGHAN, Parvin et al. Pharmacokinetic and toxicological aspects of potassium sorbate food additive and its constituents. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 123-130, 2018.

DOWNS, C. A.; et al. Oxybenzone contamination from sunscreen pollution and its ecological threat to Hanauma Bay, Oahu, Hawaii, USA. **Chemosphere**, v. 291, p. 132880, 2022.

DOS SANTOS LAITANO, K.; GONÇALVES, C.; RESGALLA JR, C. Viability of the Use of the Sand Dollar *Mellita quinquiesperforata* as a Test Organism. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 3, n. 1, p. 9-14, 2008.

DU, Yang et al. Acute toxicity and ecological risk assessment of benzophenone-3 (BP-3) and benzophenone-4 (BP-4) in ultraviolet (UV)-filters. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 11, p. 1414, 2017.

FIUME, Monice M. et al. Safety assessment of alkyl PEG ethers as used in cosmetics. **International journal of toxicology**, v. 31, n. 5\_suppl, p. 169S-244S, 2012.

FIUME, Monice M. et al. Safety assessment of alkyl esters as used in cosmetics. **International journal of toxicology**, v. 34, n. 2\_suppl, p. 5S-69S, 2015.

FIUME, Monice M. et al. Safety assessment of monosaccharides, disaccharides, and related ingredients as used in cosmetics. **International journal of toxicology**, v. 38, n. 1\_suppl, p. 5S-38S, 2019.

GAGO-FERRERO, Pablo et al. First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 11, p. 5619-5625, 2013.

GAMBARDELLA, Chiara et al. Multidisciplinary screening of toxicity induced by silica nanoparticles during sea urchin development. **Chemosphere**, v. 139, p. 486-495, 2015.

GONZÁLEZ, María Pilar; VILAS, Alejandro; BEIRAS, Ricardo. Ecotoxicological evaluation of sunscreens on marine plankton. **Cosmetics**, v. 9, n. 1, p. 20, 2022.

GORAL, Olga et al. Understanding Avobenzone Crystallization in Sunscreen Formulations: Role of Metal Oxide-Driven Nucleation and Stabilization Strategies. **Crystals**, v. 14, n. 7, p. 663, 2024.

GRABICOVA, Katerina et al. Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) following a chronic toxicity test. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 96, p. 41-47, 2013.

HALLA, Noureddine et al. Cosmetics preservation: a review on present strategies. **Molecules**, v. 23, n. 7, p. 1571, 2018.

HALLIWELL, Barry. How to characterize a biological antioxidant. **Free radical research communications**, v. 9, n. 1, p. 1-32, 1990.

HAMID, Khuriah Abdul et al. The effects of common solubilizing agents on the intestinal membrane barrier functions and membrane toxicity in rats. **International journal of pharmaceutics**, v. 379, n. 1, p. 100-108, 2009.

HART, P. H.; et al. Exposure to ultraviolet radiation in the modulation of human diseases. **Annual Review of Pathology: Mechanisms of Disease**, v. 14, p. 55-81, 2019.

HILL, Karlheinz. Industrial development and application of biobased oleochemicals. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 11, p. 1999-2011, 2007.

HWANG, Un-Ki et al. Effects of lead and zinc on the fertilization and embryo development of the sea urchin (*Hemicentrotus pulcherrimus*). **Korean Journal of Environmental Biology**, v. 30, n. 2, p. 128-135, 2012.

JACKSON, Mathew et al. Comprehensive review of several surfactants in marine environments: fate and ecotoxicity. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1077-1086, 2016.

JESUS, Ana et al. UV filters: challenges and prospects. **Pharmaceuticals**, v. 15, n. 3, p. 263, 2022.

JOHNSON, Phillip et al. Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. **Advances in colloid and interface science**, v. 288, p. 102340, 2021.

JULIANO, Claudia; MAGRINI, Giovanni Antonio. Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern. A mini-review. **Cosmetics**, v. 4, n. 2, p. 11, 2017.

KAMAYA, Yasushi; FUKAYA, Yuki; SUZUKI, Kyoji. Acute toxicity of benzoic acids to the crustacean *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 59, n. 2, p. 255-261, 2005.

KAPUR, Sanjay et al. Toxicology of benzyl alcohols: a QSAR analysis. **Chemosphere**, v. 41, n. 10, p. 1643-1649, 2000.

KATSUMITI, Alberto et al. Cytotoxicity of Au, ZnO and SiO<sub>2</sub> NPs using in vitro assays with mussel hemocytes and gill cells: relevance of size, shape and additives. **Nanotoxicology**, v. 10, n. 2, p. 185-193, 2016.

KHALIQ, Farha Abdul; MUSHTAQ, Ayesha. The five most traded compounds worldwide: Importance, opportunities, and risks. **Int. J. Chem. Biochem. Sci.**, v. 23, p. 185-194, 2023.

KIM, G. S.; et al. Coastal tourism spatial planning at the regional unit: identifying coastal tourism hotspots based on social media data. **ISPRS International Journal of Geo-Information**, v. 10, n. 3, p. 167, 2021.

KLASCHKA, U. Risk management by labelling 26 fragrances. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 213, n. 4, p. 308–320, 2010.

KNEPPER, Thomas P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 708-724, 2003.

KOBAYASHI, Naomasa; OKAMURA, Hideo. Effects of heavy metals on sea urchin embryo development. Part 2. Interactive toxic effects of heavy metals in synthetic mine effluents. **Chemosphere**, v. 61, n. 8, p. 1198-1203, 2005.

KOSTIC, Antonia; PHARM, M. Silicones in cosmetics and their impact on the environment. **structure**, v. 2, p. 3, 2021.

KUNZ, Petra Y.; FENT, Karl. Estrogenic activity of UV filter mixtures. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 217, n. 1, p. 86-99, 2006.

KWON, Young Sang et al. Proteomic analysis of zebrafish (*Danio rerio*) embryos exposed to benzyl benzoate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 10, p. 26375-26386, 2023.

LANIGAN, Rebecca S.; YAMARIK, Torill A. Final report on the safety assessment of EDTA, calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA, TEA-EDTA, tetrasodium EDTA, tripotassium EDTA, trisodium EDTA, HEDTA, and trisodium HEDTA. **International journal of toxicology**, v. 21, p. 95-142, 2002.

LEBEDEV, Albert T. et al. Aqueous chlorination of D-limonene. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2988, 2022.

LEE, Sujin et al. Single and mixture toxicity evaluation of avobenzone and homosalate to male zebrafish and H295R cells. **Chemosphere**, v. 343, p. 140271, 2023.

LEVINE, A. Sunscreen use and awareness of chemical toxicity among beach goers in Hawaii prior to a ban on the sale of sunscreens containing ingredients found to be toxic to coral reef ecosystems. **Marine Policy**, v. 117, p. 103875, 2020.

LIBRALATO, Giovanni; GHIRARDINI, A. Volpi; AVEZZU, Francesco. Seawater ecotoxicity of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. **Journal of hazardous materials**, v. 176, n. 1-3, p. 535-539, 2010.

LOZANO, Clément et al. Bioaccumulation and toxicological effects of UV-filters on marine species. **Sunscreens in coastal ecosystems: Occurrence, behavior, effect and risk**, p. 85-130, 2020.

MARCIN, Stec; ALEKSANDER, Astel. Acute toxicity assessment of nine organic UV filters using a set of biotests. **Toxicological Research**, v. 39, n. 4, p. 649-667, 2023.

MARTINS, M. F.; COSTA, P. G.; BIANCHINI, A. Nanoparticulate zinc oxide (nZnO) as UV filter in sunscreens: An ecotoxicity evaluation in marine mussel *Perna perna*. **Environmental Advances**, v. 3, p. 100042, 2021.

MAVRIĆ, Z.; TOMŠIČ, B.; SIMONČIČ, B. Recent Advances in the Ultraviolet Protection Finishing of Textiles. **Tekstilec**, v. 61, n. 3, p. 163-173, 2018.

MAO, Feijian; HE, Yiliang; GIN, Karina Yew-Hoong. Evaluating the joint toxicity of two benzophenone-type UV filters on the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* with response surface methodology. **Toxics**, v. 6, n. 1, p. 8, 2018.

MCCOSHUM, Shaun M.; SCHLARB, Alicia M.; BAUM, Kristen A. Direct and indirect effects of sunscreen exposure for reef biota. **Hydrobiologia**, v. 776, p. 139-146, 2016.

MCCORMICK, P. V.; CAIRNS, J. Algae as indicators of environmental change. **Journal of Applied Phycology**, v. 6, n. 5, p. 509-526, 1994.

MEEKER, J. D.; et al. Distribution, variability, and predictors of urinary concentrations of phenols and parabens among pregnant women in Puerto Rico. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 7, p. 3439-3447, 2013.

MONTIEL, María Claudia et al. Biocatalytic solutions to cyclomethicones problem in cosmetics. **Engineering in Life Sciences**, v. 19, n. 5, p. 370-388, 2019.

MUSEE, Ndeke et al. Occurrence, effects, and ecological risks of chemicals in sanitizers and disinfectants: A review. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 5, p. 62-78, 2023.

NATHANAILIDES, Cosmas et al. Probiotics have the potential to significantly mitigate the environmental impact of freshwater fish farms. **Fishes**, v. 6, n. 4, p. 76, 2021.

NOWAK-LANGE, Marta; NIEDZIAŁKOWSKA, Katarzyna; LISOWSKA, Katarzyna. Cosmetic preservatives: hazardous micropollutants in need of greater attention?. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 22, p. 14495, 2022.

OUCHENE, L.; LITVINOV, I. V.; NETCHIPOROUK, E. Hawaii and other jurisdictions ban oxybenzone or octinoxate sunscreens based on the confirmed adverse environmental effects of sunscreen ingredients on aquatic environments. **Journal of Cutaneous Medicine and Surgery**, v. 23, n. 6, p. 648-649, 2019.

OSTERWALDER, Uli; SOHN, Myriam; HERZOG, Bernd. Global state of sunscreens. **Photodermatology, photoimmunology & photomedicine**, v. 30, n. 2-3, p. 62-80, 2014.

PABLOS, María Victoria; GARCÍA-HORTIGÜELA, Pilar; FERNÁNDEZ, Carlos. Acute and chronic toxicity of emerging contaminants, alone or in combination, in *Chlorella vulgaris* and *Daphnia magna*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5417-5424, 2015.

PARK, Chang-Beom et al. Single-and mixture toxicity of three organic UV-filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene, and avobenzone on *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 137, p. 57-63, 2017.

PATEL, Jwala et al. Xanthan gum derivatives: Review of synthesis, properties and diverse applications. **RSC advances**, v. 10, n. 45, p. 27103-27136, 2020.

PATRONE, Vania et al. In vitro synergistic activities of essential oils and surfactants in combination with cosmetic preservatives against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. **Current microbiology**, v. 60, p. 237-241, 2010.

PERALES, Eduardo et al. Ecotoxicity and QSAR studies of glycerol ethers in *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 183, p. 277-285, 2017.

PETRIC, Domina. Review of toxic chemicals in cosmetics. **ScienceOpen Preprints**, 2021.

PICONE, Marco et al. Fragrance materials (FMs) affect the larval development of the copepod *Acartia tonsa*: An emerging issue for marine ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 215, p. 112146, 2021.

PLUYM, Nikola et al. Biomonitoring data on young adults from the Environmental Specimen Bank suggest a decrease in the exposure to the fragrance chemical 7-hydroxycitronellal in Germany from 2000 to 2018. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 227, p. 113508, 2020.

RABIE, Ahmed I.; EL-DIN, Hisham A. Sodium gluconate as a new environmentally friendly iron controlling agent for HP/HT acidizing treatments. In: **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**. SPE, 2015. p. SPE-172640-MS.

RACLAVSKÁ, Helena et al. Municipal sludges as sources of energy or nutrients—What is the best?. **Energy**, v. 275, p. 127469, 2023.

RADENAC, G.; FICHET, D.; MIRAMAND, P. Bioaccumulation and toxicity of four dissolved metals in *Paracentrotus lividus* sea-urchin embryo. **Marine Environmental Research**, v. 51, n. 2, p. 151-166, 2001.

ROTSIDOU, Marina; SCRIMSHAW, Mark D. An approach for prioritizing “down-the-drain” chemicals used in the household. **International journal of environmental research and public health**, v. 12, n. 2, p. 1351-1367, 2015.

RUIZ-GUTIÉRREZ, Gema et al. Analysis and modeling of sunscreen ingredients' behavior in an aquatic environment. In: **Oceans**. MDPI, 2022. p. 340-363.

SANCHES, Matilde Vieira et al. Ecotoxicological screening of UV-filters using a battery of marine bioassays. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118011, 2021.

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

SCHAAP, Iris; SLIJKERMAN, Diana ME. An environmental risk assessment of three organic UV-filters at Lac Bay, Bonaire, Southern Caribbean. **Marine pollution bulletin**, v. 135, p. 490-495, 2018.

StatSoft, Inc. (2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).

STAUFFER, Clyde E. **Emulsifiers and stabilizers**. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2002.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. **Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine**, v. 35, n. 6, p. 442-446, 2019.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 80, n. 1, p. 266-271, 2019.

SUMAN, T. Y.; RAJASREE, SR Radhika; KIRUBAGARAN, R. Evaluation of zinc oxide nanoparticles toxicity on marine algae *Chlorella vulgaris* through flow cytometric, cytotoxicity and oxidative stress analysis. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 113, p. 23-30, 2015.

TELES, Amanda Mara et al. Aniba rosaeodora (Var. amazonica Ducke) essential oil: Chemical composition, antibacterial, antioxidant and antitrypanosomal activity. **Antibiotics**, v. 10, n. 1, p. 24, 2020.

TERESCENCO, Daria et al. Bio-sourced polymers in cosmetic emulsions: a hidden potential of the alginates as thickeners and gelling agents. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 43, n. 5, p. 573-587, 2021.

THOREL, Evane et al. Effect of 10 UV Filters on the Brine Shrimp *Artemia salina* and the Marine Microalga *Tetraselmis* sp. **Toxics**, v. 8, n. 2, p. 29, 2020.

TOVAR-SÁNCHEZ, A.; et al. A new approach for the determination of sunscreen levels in seawater by ultraviolet absorption spectrophotometry. **PLOS ONE**, v. 15, n. 12, e0243591, 2020.

TOVAR-SÁNCHEZ, Antonio et al. Sunscreen products as emerging pollutants to coastal waters. **PLoS One**, v. 8, n. 6, p. e65451, 2013.

TUREK, Marika et al. Can Pharmaceutical Excipients Threaten the Aquatic Environment? A Risk Assessment Based on the Microtox® Biotest. **Molecules**, v. 28, n. 18, p. 6590, 2023.

VECCHIATO, Marco et al. Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica. **Science of The Total Environment**, v. 593, p. 375-379, 2017.

WANG, S. Q.; BURNETT, M. E.; LIM, H. W. Safety of oxybenzone: putting numbers into perspective. **Archives of Dermatology**, v. 147, n. 7, p. 865-866, 2011.

WALKER, Jearl. Fundamentals of Physics 10th Edition. 2014.

WIATER, Adrian et al. Prebiotic potential of oligosaccharides obtained by acid hydrolysis of  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3)-glucan from *Laetiporus sulphureus*: A pilot study. **Molecules**, v. 25, n. 23, p. 5542, 2020.

WU, Z.; et al. Nonadiabatic Dynamics Mechanism of Chalcone Analogue Sunscreen FPPO-HBr: Excited State Intramolecular Proton Transfer Followed by Conformation Twisting. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 125, n. 33, p. 9572-9578, 2021.

WU, Chenxi et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze river, China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 106, p. 19-26, 2014.

YUAN, S.; et al. Environmental fate and toxicity of sunscreen-derived inorganic ultraviolet filters in aquatic environments: A review. **Nanomaterials**, v. 12, n. 4, p. 699, 2022.

ZARONI, L. P.; et al. Toxicity Testing with Embryos of Marine Mussels: Protocol Standardization for *Perna perna* (Linnaeus, 1758). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 74, n. 4, p. 788-795, 2005.

ZHU, X.-S.; et al. Fate and toxicity of UV filters in marine environments. **Huan Jing Ke Xue = Huanjing Kexue**, v. 39, n. 6, p. 2991-3002, 2018.

**ANEXO A**

**PARECER FINAL DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**



**PARECER FINAL DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Discente:** JOÃO VÍTOR CASTRO

**Título:** "AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE PROTETORES SOLARES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM ORGANISMOS MARINHOS NEOTROPICAIS."

**Orientador:** Dr. Caio Cesar Ribeiro

**Curso/Habilitação:** Bacharelado em Ciências Biológicas/Biologia Marinha

| COMISSÃO EXAMINADORA          | CONCEITO |
|-------------------------------|----------|
| Dr. Caio Cesar Ribeiro        | Aprovado |
| MSC. Renata Rodrigues de Melo | Aprovado |

**PARECER:**

---



---



---



---



---

**CONCEITO FINAL:**

A Comissão Examinadora abaixo assinada conclui que o discente **João Vítor Castro** obteve o seguinte conceito:

☒

APROVADO

☐

REPROVADO

São Vicente, 12 de dezembro de 2024.



**Dr. Caio Cesar Ribeiro**



**MSC. Renata Rodrigues de Melo**