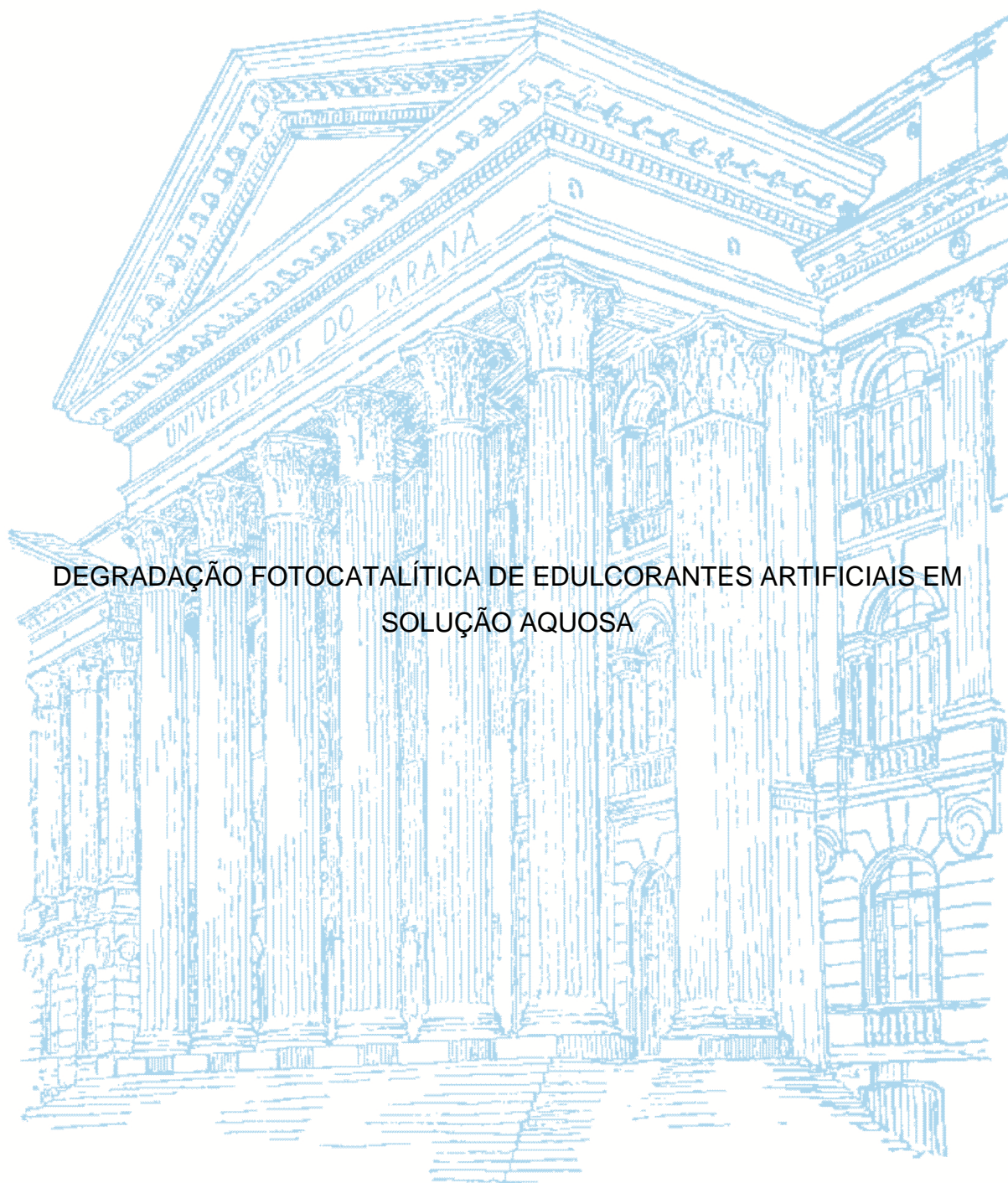


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELLE WISNIEWSKI ZELINSKI



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EDULCORANTES ARTIFICIAIS EM
SOLUÇÃO AQUOSA

CURITIBA

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELLE WISNIEWSKI ZELINSKI

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EDULCORANTES ARTIFICIAIS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

CURITIBA

2017

DANIELLE WISNIEWSKI ZELINSKI

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EDULCORANTES ARTIFICIAIS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi Mafra

CURITIBA

2017

Z49d

Zelinski, Danielle Wisniewski

Degradação fotocatalítica de edulcorantes artificiais em solução aquosa /
Danielle Wisniewski Zelinski. – Curitiba, 2017.

74 f. : il. color ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2017.

Orientador: Luciana Igarashi Mafra

Bibliografia: p. 57-65.


1. Acessulfame. 2. Sacarina. 3. Corantes. 4. Fotocatálise . I. Universidade
Federal do Paraná. II.Mafra, Luciana Igarashi. III. Título.


CDD: 547.86


DANIELLE WISNIEWSKI ZELINSKI

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EDULCORANTES
ARTIFICIAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a Dr.^a LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Setor de Ciências Exatas, UFPR


Prof.^a Dr.^a ÉRIKA DE CASTRO VASQUES
Campus Jandaia do Sul, UFPR

Curitiba, 17 de março de 2017.

Dedico este trabalho aos meus amores, que dão sentido a minha vida e motivos para eu continuar sempre em busca de crescimento pessoal e profissional, sem nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alberto e Maria, pelo amor incondicional e por estarem sempre presentes na minha vida. Sem vocês não seria possível chegar até aqui. Serei eternamente grata!

Ao meu marido Marcio, pelo apoio fundamental neste período, cuidando de tudo e de todos. Todo meu amor e gratidão, pela sua paciência, dedicação e compreensão.

Aos meus filhos, João Vitor e Gustavo, agradeço o carinho espontâneo, o sorriso sincero, o beijo melado, o abraço apertado e as alegrias sem fim. Vocês fazem os meus dias mais felizes!

Aos familiares que sempre me apoiaram e torceram por mim: meus irmãos Junior e Nando, minhas cunhadas Vanessa, Myrian e Cláudia, meu sobrinho Julio, minha tia Loni e meu sogro José (*in memoriam*).

A minha orientadora, professora Dr.^a Luciana Igarashi Mafra, pelo incentivo e confiança no meu trabalho.

Aos professores Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora e Dr.^a Érika de Castro Vasques, por disponibilizarem seu tempo tanto na participação da qualificação como na defesa deste trabalho, pelas inúmeras contribuições e em especial ao professor Patricio pelas valiosas sugestões.

Aos docentes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, pelo apoio recebido em especial do professor Alexandre Knesebeck.

A Jéssica Schneider e Bianca do Amaral, do grupo TECNOTRATER, pela disponibilidade e informações compartilhadas.

Ao técnico Ivan Ricardo, do PPGEQ, por todo o apoio e colaboração com as análises cromatográficas.

A coordenadora do LABEAM, Luciane L. do Prado, pela viabilidade das análises de Carbono Orgânico Total.

Ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, pela análise de BET.

As amigas institucionais Andrea, Sheila, Patricia, Ana, Cintya e Silvia pela cumplicidade, carinho, apoio e ajuda nesta caminhada.

Aos amigos de mais de 20 anos que a vida me presenteou, pelo apoio, companheirismo e por todos os momentos que passamos juntos.

Aos amigos do LATOS, Beatriz, Caroline, Catalina, Cintia, Fabiane, Filipe, Giovanna, Grazielle, Julia e Lizandra por todos os conselhos, companheirismo, trocas de conhecimentos e momentos de descontração. Em especial a Elaine, a Tâmisia e a Vanessa pela ajuda com o artigo e alguns detalhes nos últimos minutos. E ao Thiago pelo auxílio e sugestões.

Aos amigos e colegas, Danielle, Eriel, João, Mariana, Michele pelos momentos de descontração nas horas vagas e por todas as dúvidas sanadas. Em especial ao Anderson por toda ajuda.

Aos alunos Arthur, Gabriela, Julia e Mateus pela ajuda e dedicação.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade e disponibilização dos recursos físicos e financeiros para a realização deste trabalho.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - PPGEAL, Paulo Krainski, pela paciência e auxílio nos procedimentos administrativos.

Finalmente, a Deus pela vida, proteção diária, força e serenidade.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

LEONARDO DA VINCI

RESUMO

Os edulcorantes artificiais são aditivos alimentares amplamente utilizados, principalmente, em alimentos e bebidas com redução ou isenção de açúcares. Acessulfame de potássio (ACE-K) e sacarina de sódio (SAC) estão entre os edulcorantes mais consumidos mundialmente. Estes compostos quando ingeridos não são metabolizados pelo organismo, sendo excretados inalterados. Assim, chegam às estações de tratamento onde são parcialmente degradados ou são lançados diretamente nos corpos hídricos. Atualmente, os edulcorantes artificiais têm sido detectados nos mais diversos ambientes aquáticos, sendo reconhecidos como contaminantes emergentes. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade do processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UVA) na degradação e mineralização do ACE-K e da SAC em solução aquosa. Neste estudo foram avaliados o efeito do pH e da massa de fotocatalisador no processo de degradação. A eficiência do processo foi verificada de acordo com a remoção do teor de Carbono Orgânico Total (COT) e de ensaios de toxicidade utilizando *Artemia salina* como organismo teste. Além disso, foi avaliada a cinética da degradação dos edulcorantes por meio do modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood e a contribuição das espécies reativas geradas na fotocatalise foi investigada usando inibidores de radicais específicos. Os resultados obtidos indicaram que o pH teve maior influência sob a degradação do acessulfame e que a massa de semicondutor foi mais significativa na degradação da sacarina. As soluções aquosas de ACE-K e SAC apresentaram degradação superior a 99% em 60 minutos de reação. A mineralização máxima foi de 57% para o ACE-K e de 49% para a SAC. A degradação de ambos os edulcorantes seguiu o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood ($R^2 > 0,99$ para o ACE-K e $R^2 > 0,96$ para a SAC). Os ensaios de toxicidade demonstraram a baixa toxicidade de soluções fotocatalisadas de ACE-K e SAC. O oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) foi significativo na degradação fotocatalítica do ACE-K e da SAC.

Palavras-chave: Acessulfame. Sacarina. Contaminantes emergentes. TiO_2/UVA .

ABSTRACT

Artificial sweeteners are food additives widely used mainly in foods and beverages with reduced or exemption sugars. Acesulfame potassium (ACE-K) and saccharin sodium (SAC) are among the most consumed sweeteners worldwide. These compounds when ingested are not metabolized by body being excreted unchanged. Thus, they arrive at treatment plants, where they are partially degraded or are released directly into water bodies. Currently, the artificial sweeteners have been detected in several aquatic environments, being recognized as emerging contaminants. In this way, the aim of this research was to evaluate the potential of advanced oxidation process of heterogeneous photocatalysis (TiO_2/UVA) in degradation and mineralization of ACE-K and SAC in aqueous solution. The effect of pH and mass of catalyst were evaluations of degradation process. Efficiency of process was verified according to removal of Total Organic Carbon content (TOC) and toxicity tests using *Artemia salina* as test organism. In addition, kinetics of sweetener degradation were evaluated using Langmuir-Hinshelwood pseudo first-order model and contribution of reactive species generated in photocatalysis was investigated using specific radical inhibitors. Results indicated that pH had a greater influence on acesulfame degradation and semiconductor mass was more significant in degradation of saccharin. Aqueous solutions of ACE-K and SAC showed degradation higher than 99% in 60 minutes of reaction. Maximum mineralization was 57% for ACE-K and 49% for SAC. Degradation of both sweeteners followed Langmuir-Hinshelwood's pseudo-first order kinetic model ($R^2 > 0,99$ for ACE-K and $R^2 > 0,96$ for SAC). Toxicity assays demonstrated low toxicity of photocatalysed ACE-K and SAC solutions. Singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was significant in photocatalytic degradation of ACE-K and SAC.

Keywords: Acesulfame. Saccharin. Emerging contaminants. TiO_2/UVA .

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS ADITIVOS ALIMENTARES QUANTO A SUA ORIGEM E O MODO QUE SE APRESENTAM NOS ALIMENTOS.....	6
FIGURA 3.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES QUANTO AO SEU VALOR NUTRICIONAL.....	7
FIGURA 3.3 – DIAGRAMA DE PARTIÇÃO GENERALIZADO DO COMPORTAMENTO DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS EM FUNÇÃO DE $\log K_{ow}$	14
FIGURA 3.4 – REPRESENTAÇÃO DA FOTOATIVAÇÃO DA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR NA PRESENÇA DE CONTAMINANTE (C).....	23
FIGURA 4.1 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOCATALÍTICO.....	34
FIGURA 5.1 – DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO POR FOTÓLISE. CONDIÇÕES: RADIAÇÃO UVA, pH = 6 E T = 25 °C.....	40
FIGURA 5.2 – REMOÇÃO DO (a) ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA (b) SACARINA DE SÓDIO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO. CONDIÇÕES: $m_{catalisador} = 100$ mg, $V_{edulcorante} = 200$ mL, pH = 4, 6 E 8, T = 25 °C, AGITAÇÃO CONSTANTE.....	42
FIGURA 5.3 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 UTILIZADO PARA INVESTIGAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DO (a) ACE-K E DA (b) SAC EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	43

FIGURA 5.4 –	REMOÇÃO DO TEOR DE COT, EM FUNÇÃO DO TEMPO, DE SOLUÇÕES FOTOCATALISADAS DE ACE-K E SAC, NAS CONDIÇÕES: [ACE-K, SAC] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	45
FIGURA 5.5 –	PORCENTAGEM DE ORGANISMOS IMÓVEIS, EM 24 E 48 HORAS, EM SOLUÇÕES SEM TRATAMENTO E FOTOCATALISADAS DE ACE-K E SAC, NAS CONDIÇÕES: [ACE-K, SAC] = 1000 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	47
FIGURA 5.6 –	AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ACE-K. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	49
FIGURA 5.7 –	AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SAC. CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	50
FIGURA 5.8 –	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ACE-K NA PRESENÇA DE INIBIDORES. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 E [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	51
FIGURA 5.9 –	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SAC NA PRESENÇA DE INIBIDORES. CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 E [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	52
FIGURA A.1 –	ESPECTRO DE ADSORÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO.....	66
FIGURA A.2 –	ESPECTRO DE ADSORÇÃO DA SACARINA DE SÓDIO.....	66

FIGURA B.1 – CROMATOGRAMA DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E O SEU RESPECTIVO TEMPO DE RETENÇÃO. [ACE-K] = 20 mg L ⁻¹	67
FIGURA B.2 – CROMATOGRAMA DA SACARINA E O SEU RESPECTIVO TEMPO DE RETENÇÃO. [SAC] = 20 mg L ⁻¹	67
FIGURA C.1 – CURVA ANALÍTICA DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO.....	68
FIGURA C.2 – CURVA ANALÍTICA DA SACARINA DE SÓDIO.....	68
FIGURA E.1 – PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	70
FIGURA E.2 – PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DA SACARINA DE SÓDIO. CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L ⁻¹ , pH = 6 E [TiO ₂] = 375 mg L ⁻¹	70
FIGURA F.1 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 e [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹	71
FIGURA F.2 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 e [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	71
FIGURA F.3 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO 20 mg L ⁻¹ , pH = 8 e [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹	72

FIGURA F.4 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO 20 mg L ⁻¹ , pH = 8 e [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	72
FIGURA G.1 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 e [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹	73
FIGURA G.2 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L ⁻¹ , pH = 4 e [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	73
FIGURA G.3 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L ⁻¹ , pH = 8 e [TiO ₂] = 250 mg L ⁻¹	74
FIGURA G.4 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO SAC 20 mg L ⁻¹ , pH = 8 e [TiO ₂] = 500 mg L ⁻¹	74

LISTA DE QUADROS

QUADRO 3.1 – ESTRUTURA MOLECULAR PLANA E FUNÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS EDULCORANTES ARTIFICIAIS.....	11
QUADRO 5.1 – MECANISMO DE TRANSFORMAÇÃO DO ACESSULFAME (ACE) POR FOTÓLISE.....	41

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS ADITIVOS ALIMENTARES QUANTO A FUNÇÃO QUE DESEMPENHAM NOS ALIMENTOS.....	5
TABELA 3.2 – DOÇURA RELATIVA E FONTE DE OBTENÇÃO DE ALGUNS EDULCORANTES NATURAIS.....	8
TABELA 3.3 – DOÇURA RELATIVA E INGESTÃO DIÁRIA ACEITÁVEL (IDA) DE ALGUNS EDULCORANTES ARTIFICIAIS.....	9
TABELA 3.4 – ADITIVOS EDULCORANTES PARA ALIMENTOS / BEBIDAS E SEUS RESPECTIVOS LIMITES MÁXIMOS DE USO.....	10
TABELA 3.5 – PROPRIEDADES DOS EDULCORANTES ARTIFICIAIS RELEVANTES NESTE ESTUDO, ENTRE OUTROS.....	13
TABELA 3.6 – OCORRÊNCIA DE EDULCORANTES ARTIFICIAIS EM DIVERSOS PAÍSES.....	16
TABELA 3.7 – POTENCIAL DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES OXIDANTES.....	20
TABELA 3.8 – GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILAS POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	21
TABELA 4.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGENEA..	35

TABELA 4.2 –	CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE INIBIDORES DE RADICAIS E VOLUME UTILIZADO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO.....	38
TABELA 5.1 –	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 VISANDO AVALIAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DO ACE-K (t = 2,5 min) E DA SAC (t = 15 min).....	43
TABELA 5.2 –	RELAÇÃO ENTRE A TOXICIDADE E A CONCENTRAÇÃO EFETIVA CE_{50}	46
TABELA 5.3 –	PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PELO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA O ACE-K E A SAC.....	48
TABELA 5.4 –	CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE k_{app} , ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA A DEGRADAÇÃO DO ACE-K E DA SAC NA PRESENÇA DE INIBIDORES.....	51
TABELA D.1 –	DADOS CROMATOGRÁFICOS OBTIDOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO.....	69

LISTA DE SIGLAS

ACE-K	Acessulfame de potássio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASP	Aspartame
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CI	Carbono inorgânico
CIC	Ciclamato de sódio
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INS	<i>International Numbering System</i>
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
JECFA	<i>Joint Expert Comitee on Food Additives</i>
L-H	Langmuir-Hinshelwood
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA's	Processos Oxidativos Avançados
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
SAC	Sacarina de sódio
SUC	Sucralose
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVC	Ultravioleta C

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
μL	unidade de volume, microlitro
μm	unidade de comprimento, micrometro
®	marca registrada
e^-	elétron
eV	unidade de energia, elétron-volt
g	unidade de massa, grama
$h\nu$	energia do fóton
h^+	lacuna
Kg	unidade de massa, kilograma
L	unidade de volume, litro
$m_{\text{catalisador}}$	massa do catalisador
mg	unidade de massa, miligrama
mL	unidade de volume, mililitro
mmol	unidade de concentração, milimol
nm	unidade de comprimento, nanometro
°C	unidade de temperatura, graus Celsius
R^2	coeficiente de determinação
s	unidade de tempo, segundo
t	tempo
V	unidade de tensão elétrica, volt
$V_{\text{edulcorante}}$	volume de solução do edulcorante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1	ADITIVOS ALIMENTARES	4
3.2	EDULCORANTES	6
3.2.1	Edulcorantes naturais	8
3.2.2	Edulcorantes artificiais	9
3.3	MARCADORES AMBIENTAIS DE ÁGUAS RESIDUAIS.....	14
3.4	CONTAMINANTES EMERGENTES	18
3.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19
3.5.1	Fotocatálise heterogênea.....	21
3.5.2	Cinética de degradação das reações fotocatalíticas	26
3.5.3	Espécies reativas que atuam na degradação dos poluentes	27
3.6	TOXICIDADE AGUDA	29
3.7	CONSIDERAÇÕES E JUSTIFICATIVAS.....	30
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1	AMOSTRAS E REAGENTES	32
4.2	PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	32
4.2.1	Planejamento fatorial do processo de fotocatalise heterogênea.....	34
4.3	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CATALISADOR.....	35
4.4	METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES	35
4.5	DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	36
4.6	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA.....	36

4.7	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM A ADIÇÃO DE INIBIDORES ..	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES	39
5.1.1	Verificação do comprimento de onda	39
5.1.2	Curva analítica para a quantificação dos edulcorantes	39
5.2	ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CATALISADOR (BET)	40
5.3	ENSAIOS PRELIMINARES	40
5.3.1	Fotólise e adsorção	40
5.4	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	42
5.4.1	Efeito do pH e da massa de fotocatalisador	42
5.4.2	Mineralização.....	44
5.4.3	Avaliação da toxicidade aguda	46
5.4.4	Cinética de degradação	47
5.4.5	Contribuição de espécies reativas na degradação fotocatalítica	50
6	CONCLUSÃO.....	54
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE ADSORÇÃO DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC	66
	APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC	67
	APÊNDICE C – CURVAS ANALÍTICAS DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC.....	68
	APÊNDICE D – DADOS CROMATOGRÁFICOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO ACE-K E DA SAC	69
	APÊNDICE E – PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K E DA SAC	70

APÊNDICE F – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA O ACE-K.....	71
APÊNDICE G – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA A SAC.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os aditivos são ingeridos, diariamente, pois estão presentes em diversos alimentos. Essas substâncias são utilizadas mundialmente, com as mais diversas funcionalidades.

Uma classe tradicional de aditivo alimentar que está em crescente utilização pela indústria de alimentos são os edulcorantes artificiais, empregados em substituição total ou parcial do açúcar (sacarose) com a finalidade de conferir sabor doce aos alimentos.

Os edulcorantes possuem poder adoçante muito superior ao da sacarose, assim pequenas quantidades são suficientes para proporcionar um sabor doce intenso. São conhecidos popularmente como adoçantes e encontrados principalmente nos alimentos e bebidas com redução de açúcares, *diet* e *light*.

No Brasil, os edulcorantes artificiais mais utilizados pela indústria são o acesulfame de potássio, o aspartame, o ciclamato de sódio, a sacarina de sódio, a sucralose e em menor quantidade o neotame e a taumatina.

O significativo aumento, a nível mundial, no consumo desses edulcorantes está atrelado à preocupação da população com a estética e a saúde, pois essas substâncias apresentam baixo ou nenhum valor energético, pelo fato de não serem metabolizadas pelo organismo, com exceção do aspartame.

Dessa forma, os edulcorantes são excretados sem modificações, ou seja, inalterados. Por esse motivo, várias investigações realizadas, em diversos países, tem detectado com frequência a presença de edulcorantes artificiais em diferentes ambientes, como águas residuais tratadas e não tratadas, superficiais, subterrâneas, potáveis, mares, entre outras.

Entretanto, a detecção desses edulcorantes em determinados ambientes pode indicar a presença de águas residuais. Logo, essas substâncias tem se destacado como marcadores ambientais, sendo úteis na identificação de fontes de contaminação de águas.

Por outro lado, os edulcorantes têm sido reconhecidos como contaminantes emergentes de alta prioridade, devido a sua persistência, ocorrência ubíqua e ausência de regulamentação quanto ao seu monitoramento. Diante disso, a preocupação com estes contaminantes está relacionada aos potenciais impactos, a longo prazo, no ambiente e à saúde humana.

Em geral, a contaminação das águas é proveniente da falta de tratamento dos esgotos domésticos, agrícolas e industriais ou da baixa eficiência dos tratamentos convencionais na degradação de compostos recalcitrantes.

Diante disso, a comunidade científica tem demonstrado sua preocupação acerca da problemática ambiental, contribuindo com estudos envolvendo a aplicabilidade de novas tecnologias de tratamento, como os processos oxidativos avançados.

Esses processos baseiam-se na geração de uma espécie transitória de elevado poder oxidante, geralmente o radical hidroxila, capaz de degradar os contaminantes persistentes, propiciando a sua completa mineralização na maioria dos casos. Por não serem seletivos, esses processos têm se mostrado eficientes na degradação de vários contaminantes.

Tendo em vista que as fontes desses contaminantes não podem ser totalmente eliminadas, processos de tratamento que promovam uma efetiva remoção destes compostos devem ser avaliados e posteriormente otimizados.

Assim, os edulcorantes artificiais acesulfame de potássio e sacarina de sódio, frequentemente, detectados mesmo após os tratamentos convencionais foram submetidos ao processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea.

Logo, conhecer o comportamento e as transformações envolvidas na degradação dos edulcorantes artificiais será útil para a aplicabilidade de tratamentos em condições adequadas, que sejam eficazes para a sua eliminação e que evitem a geração de produtos indesejados, muitas vezes, mais tóxicos que os produtos de origem.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar a potencialidade do processo oxidativo avançado de fotocátalise heterogênea na degradação dos edulcorantes artificiais acessulfame de potássio e sacarina de sódio, em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral desta pesquisa, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os efeitos do pH e da massa de fotocatalisador (TiO_2) na degradação.
- Verificar a eficiência da fotocátalise heterogênea em relação à mineralização e à toxicidade dos edulcorantes artificiais e dos produtos de transformação.
- Avaliar a cinética de degradação por meio do ajuste de um modelo cinético aos resultados experimentais da degradação fotocatalítica dos edulcorantes.
- Verificar a contribuição das espécies reativas, geradas na fotocátalise, na degradação dos edulcorantes.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma breve definição sobre aditivos alimentares, destacando-se os edulcorantes artificiais classificados recentemente como marcadores ambientais de águas residuais e contaminantes emergentes. Será abordado, em detalhes, o processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea.

3.1 ADITIVOS ALIMENTARES

A utilização de aditivos alimentares não é uma prática moderna, pois há séculos as antigas civilizações empregavam os aditivos com diferentes finalidades: o cloreto de sódio na conservação de carnes e peixes; condimentos para melhorar o sabor de certos alimentos e o enxofre na preservação de vinhos (GAVA, 1984; AUN et al., 2011).

O conceito de aditivo alimentar, até o início dos anos 60, era bastante variável de um país para outro, o que acarretava problemas principalmente no comércio de exportação (GAVA, 1984; ANTUNES, 2007). Logo, tornou-se necessária a unificação mundial do conceito, sendo definido pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) aditivo alimentar, como:

“toda substância, que não apresenta valor nutritivo, adicionada ao alimento com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor; modificar ou manter seu estado físico geral, ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação do alimento” (FAO, 1974).

No Brasil, o uso de aditivos alimentares é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão vinculado ao Ministério da Saúde. A Portaria nº 540 de 1997 aprova o “Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares: definições, classificação e emprego” e a Resolução nº 386 de 1999 aprova o “Regulamento Técnico sobre Aditivos utilizados segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas funções”.

A legislação brasileira, com base na *Codex Alimentarius Commission* criada pela FAO, define aditivo alimentar, em outras palavras, como:

“é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento” (BRASIL, 1997).

Os aditivos alimentares apresentam diversas classificações, dentre elas, a mais relevante está de acordo com a função que desempenham nos alimentos (BRASIL, 1997; EVANGELISTA, 2009; GAVA, 2009; FENNEMA, 2010). Com base nas funções desempenhadas, os principais aditivos estão descritos na TABELA 3.1.

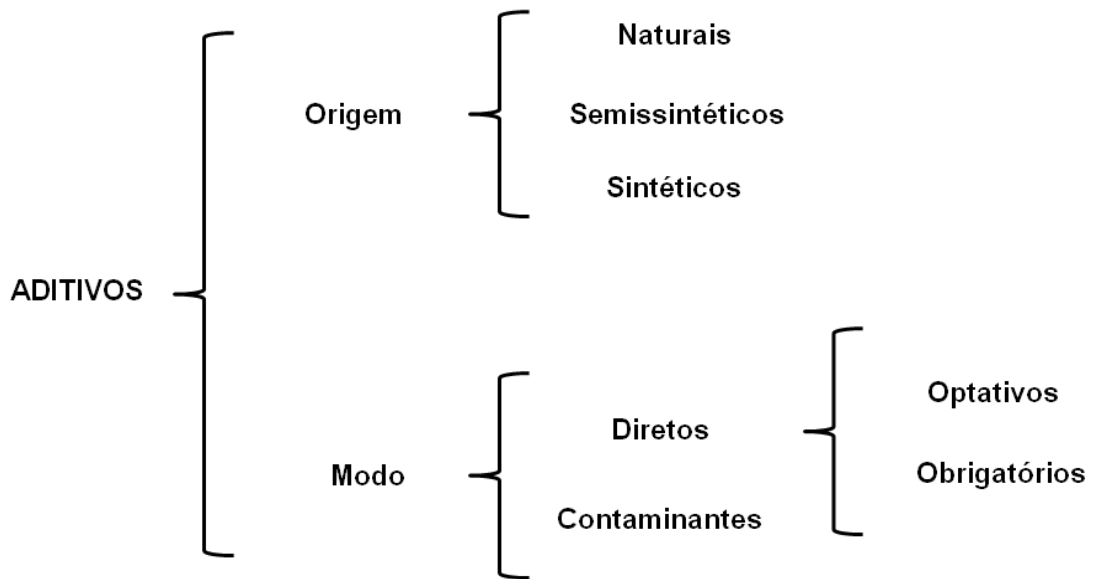
TABELA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS ADITIVOS ALIMENTARES QUANTO A FUNÇÃO QUE DESEMPENHAM NOS ALIMENTOS

ADITIVOS	FUNÇÕES
Acidulantes	Aumentam a acidez ou conferem sabor ácido aos alimentos
Antioxidantes	Retardam a ação de agentes oxidantes
Aromatizantes	Conferem ou intensificam o sabor e/ou aroma dos alimentos
Conservantes	Impedem ou retardam alterações causadas por microrganismos ou enzimas
Corantes	Conferem, intensificam ou restauram a coloração dos alimentos
Edulcorantes	Substâncias, diferentes dos açúcares, que conferem sabor doce aos alimentos
Espessantes	Aumentam a viscosidade de soluções, emulsões e suspensões
Estabilizantes	Auxiliam e conservam as características físicas de emulsões e suspensões
Espumíferos / Antiespumíferos	Modificam ou influem a tensão superficial dos alimentos
Umectantes / Antiumectantes	Umectantes protegem os alimentos contra a perda de umidade e os antiumectantes reduzem as características higroscópicas dos alimentos

FONTE: BRASIL, 1997; EVANGELISTA, 2009; GAVA, 2009; FENNEMA, 2010.

Os aditivos alimentares podem ainda ser classificados, conforme FIGURA 3.1, quanto a sua origem e o modo que se apresentam nos alimentos (EVANGELISTA, 2009).

FIGURA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS ADITIVOS ALIMENTARES QUANTO A SUA ORIGEM E O MODO QUE SE APRESENTAM NOS ALIMENTOS



FONTE: Adaptado de EVANGELISTA (2009).

3.2 EDULCORANTES

Os edulcorantes são definidos, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, como substâncias, diferentes dos açúcares, responsáveis por conferir sabor doce aos alimentos (BRASIL, 1997).

São utilizados em substituição parcial ou total do açúcar em alimentos e bebidas específicos para controle de peso, dietas com ingestão controlada e restrição de açúcares (BRASIL, 2008).

Além de serem mundialmente usados em alimentos e bebidas, os edulcorantes são empregados em produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, como creme dental e enxaguatório bucal, e até mesmo na alimentação animal (WOLF; ZWIENER; ZEMANN, 2012; GAN et al., 2013).

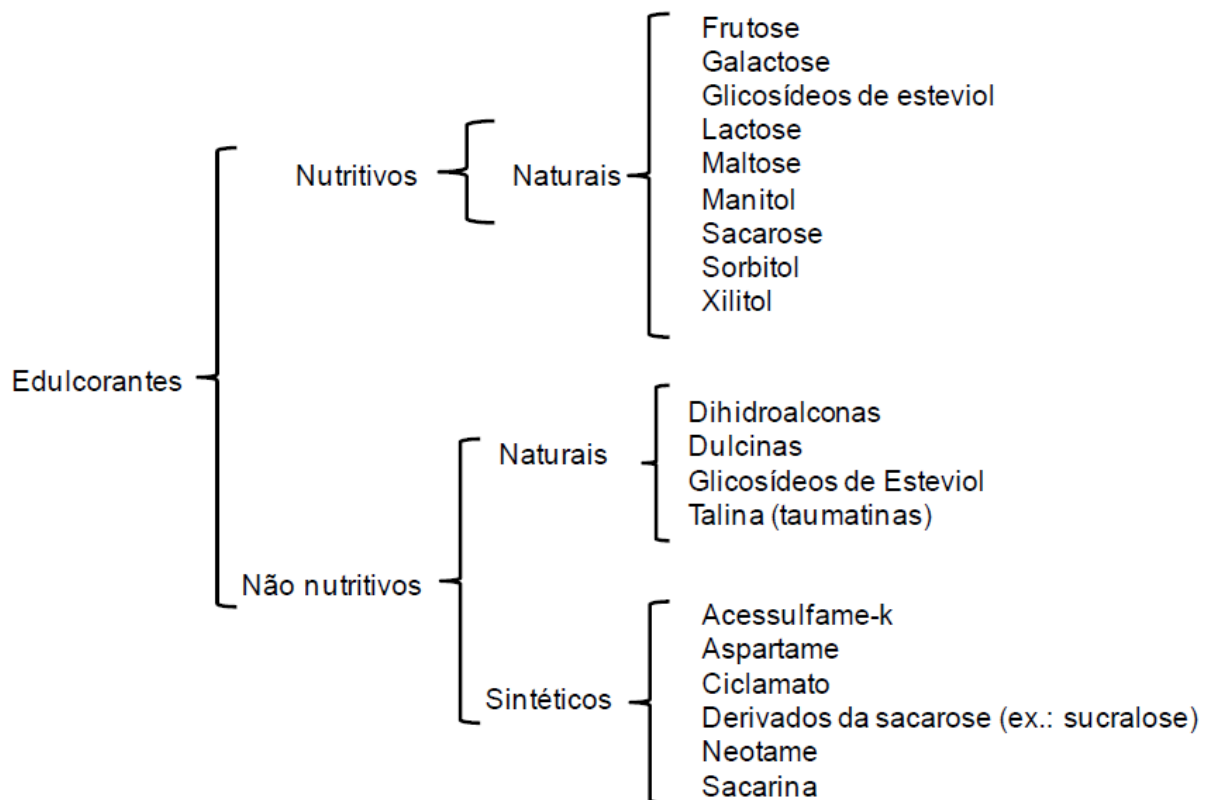
No Brasil, os edulcorantes têm o seu uso em alimentos permitidos pela ANVISA, mediante laudos de avaliações toxicológicas, emitidos pelo *Joint Expert Comitee on Food Additives* (JECFA). Com base nestas avaliações, o JECFA estabelece a Ingestão Diária Aceitável (IDA) que é quantidade estimada do aditivo alimentar, expressa em miligrama por quilo de peso corpóreo.

Como todo aditivo, os edulcorantes devem ter a sua identificação, nos rótulos dos produtos, diferenciada dos demais componentes. A diferenciação pode ser feita pela indicação do nome do edulcorante ou pelo seu *International Numbering System* (INS). O INS ou Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares foi elaborado pela *Codex Alimentarius Commission*. No Brasil, esta padronização é realizada pelo Ministério da Saúde e fiscalizada pela ANVISA (AUN et al., 2011).

Os edulcorantes podem ser divididos, conforme FIGURA 3.2, de acordo com o seu valor nutricional em dois grupos principais: nutritivos e não nutritivos; e em relação a sua origem em naturais e sintéticos.

Os nutritivos, além de conferirem sabor doce aos alimentos, fornecem calorias ao organismo, e por isso são denominados calóricos. Os não nutritivos cumprem a sua função, no entanto, não fornecem calorias ao organismo, sendo assim denominados de não calóricos (CARVALHO, 2007; PANE, 2012).

FIGURA 3.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES QUANTO AO SEU VALOR NUTRICIONAL



FONTE: PANE (2012).

3.2.1 Edulcorantes naturais

Os edulcorantes naturais são extraídos de plantas ou alimentos de origem animal, ou seja, são obtidos sem a ocorrência de qualquer reação química (CARVALHO, 2007).

O primeiro edulcorante utilizado, de acordo com relatos milenares da cultura chinesa e grega, foi o mel. Porém, a partir do século XVIII a sacarose, obtida da cana-de-açúcar, tornou-se amplamente popular (BARREIROS, 2012).

Atualmente, outros edulcorantes naturais destacam-se por apresentar poder adoçante superior ao da sacarose, sendo os seus usos permitidos, pela legislação brasileira, em quantidade suficiente para obter o efeito desejado, *quantum satis*. Para estes edulcorantes a Ingestão Diária Aceitável não é estabelecida (BRASIL, 2008).

Os edulcorantes de ocorrência natural pertencem a classes distintas. O eritritol, manitol, sorbitol e xilitol são polióis que constituem uma classe especial de carboidratos, o esteviosídeo é um glicosídeo e a taumatina uma proteína (FENNEMA, 2010). Na TABELA 3.2, estão apresentadas a doçura relativa e a fonte de obtenção de alguns edulcorantes permitidos por lei.

TABELA 3.2 – DOÇURA RELATIVA E FONTE DE OBTENÇÃO DE ALGUNS EDULCORANTES NATURAIS

INS	EDULCORANTE	DOÇURA RELATIVA ^a	FONTE
968	Eritritol	0,7	Frutas, algas, cogumelos e em alguns alimentos fermentados, como vinho e cerveja.
960	Esteviosídeo	300	Folhas da planta sul-americana <i>Stevia rebaudiana</i> Bertoni
421	Manitol	0,6	Vegetais como aipo, cebola, beterraba, azeitonas, figos, exsudatos de árvores, cogumelos e algas marinhas
420	Sorbitol	0,5	Algas marinhas e frutas: maçã, pera, pêssigo, ameixa e cereja
957	Taumatina	1600 – 2000	Fruta tropical africana <i>katemfe</i> (<i>Thaumatococcus daniellii</i>)
967	Xilitol	1,0	Madeiras, cogumelos, frutas e vegetais: ameixa, framboesa e couve-flor

^a (sacarose = 1, em peso). A concentração e a matriz do alimento ou da bebida podem influenciar de modo significativo nos valores reais de doçura relativa dos edulcorantes.
FONTE: FENNEMA (2010).

Estes edulcorantes, apesar de serem obtidos de muitas fontes naturais são limitados, pois são encontrados em baixas concentrações (FENNEMA, 2010). Dessa forma, desde o final do século XIX, edulcorantes artificiais estão sendo sintetizados para atender a demanda por produtos de baixo valor energético.

3.2.2 Edulcorantes artificiais

Os edulcorantes artificiais ou sintéticos são obtidos de produtos naturais ou não, através de reações químicas apropriadas (CARVALHO, 2007). São utilizados em pequenas quantidades, pois apresentam sabor doce intenso com poder adoçante muito superior ao da sacarose (CHATTOPADHYAY, RAYCHAUDHURI, CHAKRABORTY, 2014). Seu consumo máximo diário é estabelecido pela IDA. Na TABELA 3.3, estão apresentadas a doçura relativa e a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de alguns edulcorantes permitidos por lei.

TABELA 3.3 – DOÇURA RELATIVA E INGESTÃO DIÁRIA ACEITÁVEL (IDA) DE ALGUNS EDULCORANTES ARTIFICIAIS

INS	EDULCORANTE	IDA ^(a)	DOÇURA RELATIVA ^b	CARACTERÍSTICAS
950	Acessulfame de potássio	0 – 15	200	Pó cristalino branco e inodoro com sabor de fácil percepção
951	Aspartame	0 – 40	180 – 200	Sólido cristalino branco com sabor semelhante a sacarose
952	Ciclamato	0 – 11	30	Pó branco cristalino que apresenta leve gosto residual
954	Sacarina	0 – 5	300 – 400	Cristais incolores de sabor residual amargo em altas concentrações
955	Sucralose	0 – 15	600 – 800	Sólido cristalino branco semelhante a sacarose e sem gosto residual

^a (mg / Kg de peso corpóreo)

^b (sacarose = 1, em peso). A concentração e a matriz do alimento ou da bebida podem influenciar de modo significativo nos valores reais de doçura relativa dos edulcorantes.

FONTE: Adaptado de FENNEMA (2010); *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (2013)

Os edulcorantes somente podem ser utilizados pela indústria alimentícia se estiverem definidos em legislação específica. No Brasil, a Resolução RDC nº 18 de 2008 dispõe sobre o “Regulamento Técnico que autoriza o uso de aditivos edulcorantes em alimentos, com seus respectivos limites máximos” (BRASIL, 2008). Esses valores são apresentados, para alguns edulcorantes, na TABELA 3.4.

TABELA 3.4 – ADITIVOS EDULCORANTES PARA ALIMENTOS / BEBIDAS E SEUS RESPECTIVOS LIMITES MÁXIMOS DE USO

ALIMENTO / BEBIDA		ADITIVO / LIMITE MÁXIMO (g / 100 g ou 100 mL)				
		ACE-K	ASP	CIC	SAC	SUC
Alimentos e bebidas para: controle de peso e dietas com ingestão controlada e restrição de açúcares		0,035	0,075	0,04 ⁽³⁾	0,015	0,04
Bebidas não alcoólicas com e sem gás para: controle de peso e dietas com ingestão controlada e restrição de açúcares						0,025
Alimentos e bebidas com informação nutricional complementar	Com substituição total de açúcares	0,035 ⁽¹⁾	0,075 ⁽²⁾	0,04 ⁽³⁾	0,015 ⁽⁵⁾	0,04 ⁽⁶⁾
	Com substituição parcial de açúcares	0,026	0,056	0,03 ⁽⁴⁾	0,01	0,03
Bebidas não alcoólicas com e sem gás com informação nutricional complementar	Com substituição total de açúcares					0,025
	Com substituição parcial de açúcares					0,02

(ACE-K) Acessulfame-K, (ASP) Aspartame, (CIC) Ciclamato, (SAC) Sacarina, (SUC) Sucralose

⁽¹⁾ Exceto para gomas de mascar e micro pastilhas de sabor intenso, com limites máximos de 0,5g/100g e de 0,25g/100g, respectivamente. ⁽²⁾ Exceto para gomas de mascar e micro pastilhas de sabor intenso, com limites máximos de 1,0g/100g e de 0,6g/100g, respectivamente. ⁽³⁾ Exceto para bebidas não alcoólicas gaseificadas e não gaseificadas, com limite máximo de 0,075g/100mL. ⁽⁴⁾ Exceto para bebidas não alcoólicas gaseificadas e não gaseificadas, com limite máximo de 0,056g/100mL. ⁽⁵⁾ Exceto para gomas de mascar com limite máximo de 0,12g/100g. ⁽⁶⁾ Exceto para gomas de mascar e micro pastilhas de sabor intenso, com limites máximos de 0,3g/100g e de 0,24g/100g, respectivamente.

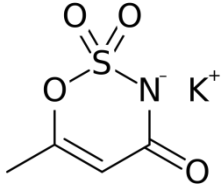
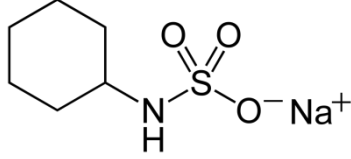
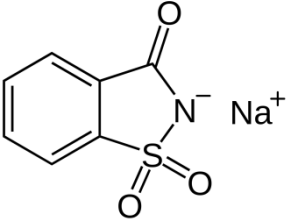
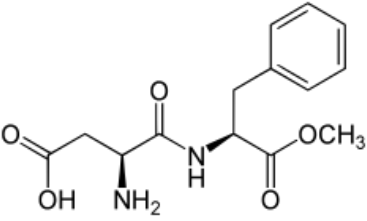
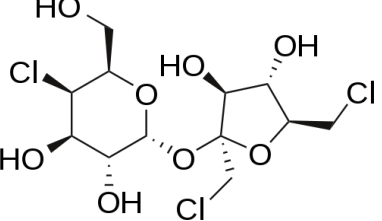
FONTE: BRASIL. Ministério da Saúde / Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2008).

Na indústria alimentícia é comum a mistura de edulcorantes em um mesmo produto. Esta prática propicia um efeito sinérgico entre os edulcorantes que possibilita utilizá-los em menores quantidades, contribuindo com a redução dos custos e com a melhoria da qualidade e das características sensoriais do produto final (CAPITÁN-VALLVEY et al., 2006).

A associação entre edulcorantes pode ser verificada nos adoçantes de mesa, onde o mais consumido no Brasil apresenta a proporção de duas partes de ciclamato para uma de sacarina. Quando associados o ciclamato reduz o gosto amargo residual da sacarina (PANE, 2012).

Os edulcorantes, de um modo geral, não possuem uma função química específica, pertencem a diferentes classes, como pode ser observado no QUADRO 3.1 que apresenta a estrutura molecular plana dos edulcorantes relevantes neste estudo, entre outros.

QUADRO 3.1 – ESTRUTURA MOLECULAR PLANA E FUNÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS EDULCORANTES ARTIFICIAIS

<u>SULFONAMIDA</u>		
		
Acessulfame de potássio	Ciclamato de sódio	Sacarina de sódio
<u>PEPTÍDEO</u>		<u>CLOROSSACARÍDEO</u>
		
Aspartame		Sucralose

FONTE: Adaptado de LORENZO et al., (2015).

O acessulfame de potássio foi descoberto em 1967, pelos pesquisadores alemães Karl Clauss e H. Jensen. Na ocasião, eles concluíram que o sal de potássio era o mais adequado para aplicações em alimentos, devido ao seu poder adoçante. O seu uso como edulcorante ocorreu inicialmente nos Estados Unidos em 1988, em alimentos secos, e como adoçante em geral a partir de 2003 (FATIBELLO-FILHO et al., 1996; FENNEMA, 2010; KANAS et al., 2013).

O aspartame foi descoberto acidentalmente, nos Estados Unidos, em 1965 por J. M. Schlatter, quando este tentava desenvolver um sedativo para úlceras. O seu uso foi aprovado inicialmente nos Estados Unidos em 1981 (FATIBELLO-FILHO et al., 1996; FENNEMA, 2010).

O ciclamato foi descoberto por Michael Sveda em 1937, durante o seu trabalho de doutorado na University de Illinois, quando investigava a síntese de sulfamatos. Inicialmente o ciclamato foi sintetizado sob a forma ácida e de sais de amônio, prata, bário, sódio e cálcio. Porém, seu uso como edulcorante iniciou-se

com a comercialização do ácido e dos seus sais de sódio e de cálcio em 1949 (FATIBELLO-FILHO et al., 1996; FENNEMA, 2010).

A sacarina é o mais antigo dos edulcorantes artificiais, tendo sido descoberta acidentalmente entre 1878 e 1879 nos Estados Unidos, na Universidade de Johns Hopkins, por Constantin Fahlberg quando este investigava o mecanismo de oxidação do toluenosulfonamida. Sua utilização como edulcorante remonta a 1907 (FATIBELLO-FILHO et al. 1996; MORTENSEN, 2006).

A sucralose foi descoberta em 1976 por Shashikant Phadnis, uma estudante de pós-graduação do grupo de pesquisadores da Universidade de Londres. O seu uso teve início no Canadá em 1991 e somente em 1998 nos Estados Unidos (RODERO; AZOUBEL, 2009).

Algumas características dos edulcorantes artificiais relacionadas com o metabolismo, a origem e a segurança desses compostos, merecem destaque e estão relatadas a seguir.

A metabolização do aspartame dá origem a três componentes: ácido aspártico, fenilalanina e metanol. Alguns estudos indicam que o acessulfame de potássio, a sucralose, a sacarina e o ciclamato não são metabolizados, logo são excretados na urina sem modificações (KROGER; MEISTER; KAVA, 2006; MORTENSEN, 2006; CHATTOPADHYAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2014).

Por outro lado, pesquisas apontam que alguns edulcorantes podem apresentar diferentes tendências ao metabolismo. A sucralose pode ser hidrolisada no organismo, resultando em dois metabólitos: 4-deoxigalactose (4-GC) e 1,6-dicloro-1,6-dideoxifrutose (1,6-DCF), sendo ambos excretados inalterados na urina (RODERO; AZOUBEL, 2009). O ciclamato pode ser convertido, pelas bactérias intestinais, no metabólito ciclohexilamina (CHATTOPADHYAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2014).

Em relação à origem, tanto a sacarina quanto o ciclamato são obtidos a partir de derivados de petróleo, o ácido ciclo hexano sulfâmico e o ácido toluenossulfâmico, respectivamente. O aspartame é sintetizado a partir de dois aminoácidos, o ácido aspártico e a fenilalanina. A cloração da sacarose, onde três grupos hidroxilas são substituídos por átomos de cloro dá origem a sucralose. E por fim, ácido acetoacético e sulfâmico são empregados na síntese do acessulfame (FENNEMA, 2010).

Com base em estudos relacionados com a segurança no consumo, tanto a sucralose quanto o acessulfame de potássio não apresentaram controvérsias. Por outro lado, estudos toxicológicos, realizados no passado, associam a sacarina e o ciclamato à ocorrência de câncer na bexiga de ratos. Por esse motivo, o uso do ciclamato nos Estados Unidos está proibido desde 1970 e o da sacarina está permitido sob regulação provisória, pois não apresentou riscos à saúde (CHATTOPADHYAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2014).

No Brasil, a ANVISA reduziu o limite máximo da sacarina e do ciclamato em alimentos e bebidas devido à presença de sódio, já que o excesso desta substância é um fator de risco à saúde segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS).

A controvérsia no uso do aspartame refere-se aos portadores de fenilcetonúria que apresentam carência da enzima hepática fenilalanina-hidroxilase, impedindo o organismo de transformar a fenilalanina em tirosina e, por esse motivo, no rótulo dos produtos deve constar a advertência “contém fenilalanina” (CHATTOPADHYAY; RAYCHAUDHURI; CHAKRABORTY, 2014; FATIBELLO-FILHO et al., 1996; RODRIGUES; SALDANHA; BARBOSA, 2012).

Além das características já apresentadas, outras propriedades dos edulcorantes, descritas na TABELA 3.5, são relevantes.

TABELA 3.5 – PROPRIEDADES DOS EDULCORANTES ARTIFICIAIS RELEVANTES NESTE ESTUDO, ENTRE OUTROS

Propriedades	ACE-K	ASP	CIC	SAC	SUC
Nº registro CAS	55589-62-3	22839-47-0	139-05-9	6155-57-3	56038-13-2
Fórmula Molecular ⁽¹⁾	C ₄ H ₄ KNO ₄ S	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	C ₆ H ₁₂ NNaO ₃ S	C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈
Massa Molar ⁽¹⁾ (g mol ⁻¹)	201,24	294,30	201,22	205,16	397,63
Solubilidade em água (g L ⁻¹)	270 ⁽²⁾	10 ⁽²⁾ ~10 (25 °C) ⁽³⁾	1000 ⁽²⁾	4 ^(2,3)	110 ⁽²⁾ 283 (20 °C) ⁽³⁾
pK _a	~2 ^(2,3)	3,71 ⁽²⁾ 3,19 ⁽³⁾	-8,66 ⁽²⁾	1,60 ⁽²⁾ 2,20 ⁽³⁾	12,5 ⁽²⁾ 11,8 ⁽³⁾
log K _{ow}	-0,31 ⁽²⁾ -1,33 ⁽³⁾	0,542 ⁽²⁾ 0,07 ⁽³⁾	-2,63 ⁽²⁾	0,910 ^(2,3)	0,229 ⁽²⁾ -1,00 ⁽³⁾ -0,51 ⁽³⁾

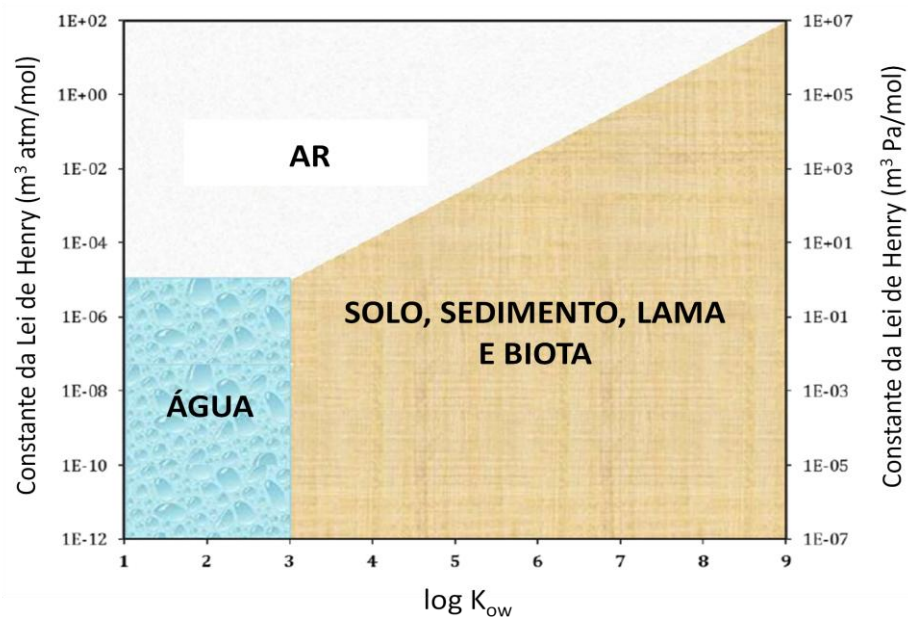
(ACE-K) Acessulfame de potássio, (ASP) Aspartame, (CIC) Ciclamato de sódio, (SAC) Sacarina de sódio, (SUC) Sucralose. ⁽¹⁾ Dados da "NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook"; ⁽²⁾ LORENZO et al., 2015; ⁽³⁾ LANGE; SCHEURER; BRAUCH, 2012

FONTE: Adaptado de LORENZO et al., (2015) e LANGE; SCHEURER; BRAUCH, (2012).

Dentre as propriedades, os valores do coeficiente de partição octanol / água (K_{ow}) expressos na sua forma logarítmica ($\log K_{ow}$) estão diretamente relacionados ao meio ambiente, pois são capazes de prever a bioconcentração de uma substância química na água, no solo ou no ar (GHISELLI; JARDIM, 2007).

De acordo com o diagrama de partição generalizado do comportamento de substâncias químicas em função de $\log K_{ow}$ (FIGURA 3.3) as substâncias que apresentam $\log K_{ow} > 3$ tendem acumular-se no solo, sedimento, lama e biota. As de $\log K_{ow} < 3$ com constante de Lei de Henry $< 1E-05$ tendem a distribuir-se na água (BARESEL et al., 2015).

FIGURA 3.3 – DIAGRAMA DE PARTIÇÃO GENERALIZADO DO COMPORTAMENTO DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS EM FUNÇÃO DE $\log K_{ow}$



FONTE: Adaptado de BARESEL et al., (2015).

3.3 MARCADORES AMBIENTAIS DE ÁGUAS RESIDUAIS

As águas superficiais e subterrâneas, importantes fontes de água potável, são suscetíveis à contaminação a partir de fontes de águas residuais. Logo, marcadores adequados são necessários para identificar e diferenciar as fontes de poluição.

Muitos países utilizam as bactérias coliformes fecais como um indicador da poluição por águas residuais. No entanto, sua utilização tem sido questionada devido ao seu curto tempo de sobrevivência e sua especificidade limitada na origem. Alternativamente, vários marcadores químicos têm sido sugeridos para rastrear e quantificar a poluição por esgoto (BUERGE et al., 2003; LYONS et al., 2015).

Um marcador ideal de águas residuais deve ser de fonte específica, resistente à degradação biológica, ocorrer de forma disseminada com concentração que não varie significativamente ao longo do tempo e apresentar transporte conservador nas águas superficiais e subterrâneas. Além disso, o marcador deve apresentar um método de análise que seja economicamente viável, com um baixo limite de quantificação, o mínimo de interferência da matriz, boa exatidão e precisão (OPPENHEIMER et al., 2011; VAN STEMPTVOORT et al., 2013).

Outro pré-requisito para um bom marcador é o consumo regular e constante, pois hábitos de consumo geralmente não mudam, o que garante a permanência do marcador no ambiente por muitos anos. Nesse contexto, os possíveis marcadores são os metabólitos humanos endógenos e os componentes de produtos farmacêuticos, de higiene pessoal e alimentos (BUERGE et al., 2003).

Com relação aos componentes dos alimentos, os adoçantes artificiais estão sendo consumidos mundialmente em quantidades consideráveis, sejam pela ingestão de bebidas de baixo teor calórico, alimentos e outros produtos. Após a ingestão, alguns adoçantes passam pelo metabolismo humano sem sofrer alterações, sendo quantitativamente excretados na urina e fezes. Esses compostos chegam às estações de tratamento de águas residuais, onde são parcialmente degradados ou lançados no ambiente aquático de forma inalterada (BUERGE et al., 2011; TRAN et al., 2014).

Portanto, os edulcorantes acesulfame de potássio, aspartame, ciclamato, sacarina e sucralose, que fazem parte da composição dos adoçantes artificiais, têm sido detectados em diversos países, como mostra a TABELA 3.6, e alguns sugeridos como marcadores ambientais de águas residuais.

TABELA 3.6 – OCORRÊNCIA DE EDULCORANTES ARTIFICIAIS EM DIVERSOS PAÍSES

País	Edulcorantes					Referência
	ACE	ASP	CIC	SAC	SUC	
Alemanha	✓		✓	✓	✓	SCHEURER; BRAUCH; LANGE, 2009
Canadá	✓		✓	✓	✓	VAN STEMPOORT et al., 2011 ROY; VAN STEMPOORT; BICKERTON, 2014
China	✓	✓	✓	✓	✓	GAN et al., 2014
Cingapura	✓		✓	✓	✓	TRAN et al., 2014
Dinamarca	✓			✓	✓	BRUMOVSKÝ et al., 2016
Estados Unidos	✓	✓		✓	✓	MEAD et al., 2009 OPPENHEIMER et al., 2011 SUBEDI; KANNAN, 2014
Grécia	✓					NÖDLER et al., 2016
Holanda	✓			✓	✓	BRUMOVSKÝ et al., 2016
Índia	✓		✓	✓	✓	SUBEDI et al., 2015
Noruega	✓			✓	✓	BRUMOVSKÝ et al., 2016
Reino Unido	✓			✓	✓	BRUMOVSKÝ et al., 2016
Suíça	✓		✓	✓	✓	BUERGE et al., 2009

(ACE) Acessulfame, (ASP) Aspartame, (CIC) Ciclamato, (SAC) Sacarina, (SUC) Sucralose
 FONTE: A autora (2017).

Nos estudos apresentados na TABELA 3.6, realizados em diversos países, é unânime a ocorrência dos edulcorantes artificiais nas mais variadas águas. No entanto, a contribuição maior deve-se ao fato da identificação da fonte, ou seja, de onde são provenientes os edulcorantes detectados.

Na investigação realizada, no Canadá, por Van Stempvoort et al. (2011) a presença de acessulfame e sacarina estão associadas às fontes de águas residuais e aterros, respectivamente. Roy, Van Stempvoort e Bickerton (2014) concluíram que em aterros antigos a ocorrência de sacarina é dominante e em aterros recentes, duas décadas aproximadamente, acessulfame e sacarina estão presentes.

Em Cingapura, Tran et al. (2014) detectaram acessulfame, ciclamato, sacarina e sucralose nas águas residuais não tratadas (esgoto bruto).

Conseqüentemente, as águas superficiais localizadas em áreas residenciais e comerciais e as águas subterrâneas, em área com alta densidade demográfica e próxima a vazamento de esgoto, apresentaram elevadas concentrações de acessulfame, ciclamato e sacarina. Logo, afirmaram que esses edulcorantes podem ser utilizados como marcadores potenciais de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por esgoto bruto.

Os estudos de Scheurer, Brauch e Lange (2009) envolvendo o tratamento de solo aquífero de águas residuais urbanas e de Buerge et al. (2009) e Subedi e Kannan (2014) com lodos ativados comprovaram a persistência de acessulfame e de sucralose, já que apresentaram remoção inferior a 2%, confirmando o uso desses edulcorantes como marcadores de contaminação antropogênica.

Na China, Gan et al. (2013) afirmaram que as águas residuais sem tratamento são uma possível fonte de contaminação das águas superficiais, uma vez que as concentrações dos edulcorantes nessas águas são as mesmas. Ainda nesse estudo, detectaram com frequência a presença de edulcorantes nas águas de precipitação, estimando que essas águas possam agir como fontes de sacarina e ciclamato. Em relação às águas de torneira, a presença de edulcorantes deve-se ao fato de que a água é proveniente de um reservatório associado às águas superficiais avaliadas. Portanto, a presença de acessulfame e sucralose comprova que o tratamento convencional, floculação, filtro de areia e cloração não são completamente eficientes na eliminação dessas substâncias.

Já nas investigações de Buerge et al. (2009), na Suíça, o acessulfame detectado nas águas de torneira são provenientes de águas subterrâneas. Essas águas são infiltradas pelas águas dos rios que recebem descargas consideráveis de águas residuais domésticas.

No rio Cooum na Índia, Subedi et al. (2015) detectaram em maior concentração a sacarina, pois o edulcorante é amplamente utilizado no país por apresentar o menor custo.

A pesquisa de Mead et al. (2009) sugere a sucralose como potencial marcador de atividades antrópicas, em águas oceânicas, já que uma fração significativa da sucralose, proveniente do transporte fluvial e estuarino, não sofre decomposição bacteriana nos ambientes costeiros. Oppenheimer et al. (2011) comprovaram a superioridade da sucralose como marcador, uma vez que sua

ocorrência constante em águas superficiais está associada a descargas conhecidas de águas residuais.

Nödler et al. (2016) demonstraram o impacto antropogênico do acessulfame, já que sua presença foi detectada em todas as amostras de águas costeiras da Ilha de Lesbos na Grécia.

As investigações de Brumovský et al. (2016) avaliaram a presença de contaminantes nas águas costeiras e marinhas do Mar do Norte. Detectaram acessulfame, sacarina e sucralose em amostras de cinco áreas distintas: costas da Noruega, Dinamarca, Holanda, Reino Unido e Canal da Mancha.

Dentre os edulcorantes artificiais, o acessulfame e a sucralose são citados como os que melhor se adaptam aos critérios para um bom marcador das águas residuais domésticas nas águas superficiais e subterrâneas (BUERGE et al., 2009). Porém, seus usos isolados podem não ser confiáveis. Logo, a utilização dos marcadores biodegradáveis, ciclamato e sacarina, associados aos marcadores persistentes são sugeridos (TRAN et al., 2014).

3.4 CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um recurso natural fundamental para a vida na Terra, pois é essencial para: a manutenção dos ecossistemas, o abastecimento humano e industrial, a irrigação, a aquicultura, a recreação, entre outros. Portanto, todas as fontes de água devem ser rigorosamente protegidas e preservadas da contaminação por compostos recalcitrantes, microrganismos patogênicos, dentre outros, uma vez que a água contaminada pode afetar a saúde humana (BUERGE et al., 2003).

Neste contexto, o que tem despertado a atenção de muitos pesquisadores são os contaminantes emergentes, que podem ser definidos como compostos essencialmente constituídos de substâncias utilizadas no dia-a-dia que são liberadas no meio ambiente. Essas substâncias, geralmente, não apresentam legislação específica por ainda não possuir dados ecotoxicológicos que permitam estabelecer limites de concentração aceitáveis em água potável e efluentes de águas residuais, já que não se conhece os seus efeitos na saúde humana e animal (GAFFNEY et al., 2014; PAL et al., 2014).

Os contaminantes emergentes englobam várias classes de compostos, representadas por antibióticos, surfactantes, edulcorantes artificiais, cianotoxinas,

micotoxinas, aditivos de gasolina e industriais, retardantes de chama bromados, hormônios esteróides, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, compostos polifluoretados, nanomateriais, pesticidas, entre outras (RICHARDSON; TERNES, 2011, THOMAIDIS; ASIMAKOPOULOS; BLETSOU, 2012).

Dentre as classes descritas, destacam-se os edulcorantes artificiais que são úteis, como marcadores ambientais, na identificação de fontes de contaminação de águas. Por outro lado, são reconhecidos como contaminantes emergentes devido a sua persistência e ocorrência em vários ambientes aquáticos. Os edulcorantes artificiais acessulfame e sucralose têm sido detectados em concentrações mais elevadas, na ordem de mg L^{-1} , do que a maioria dos outros marcadores específicos de águas residuais (LOOS, et al., 2013; LANGE; SCHEURER; BRAUCH, 2012).

No entanto, os contaminantes emergentes estão diretamente associados a sua ocorrência, mesmo que em baixas concentrações. Logo, a preocupação está relacionada aos potenciais impactos no ambiente devido à exposição a longo prazo (THOMAIDIS; ASIMAKOPOULOS; BLETSOU, 2012).

Portanto, devido à sua utilização como aditivos alimentares, os edulcorantes artificiais são extensivamente testados com relação aos potenciais efeitos adversos à saúde em seres humanos. Porém, a escassez de estudos requer mais pesquisas sobre o impacto ecotoxicológico dos edulcorantes artificiais e dos seus produtos de transformação (LANGE; SCHEURER; BRAUCH, 2012).

Dessa forma, investigações a respeito das maneiras de remover os contaminantes das águas ambientais são necessárias. No entanto, aplicações de tecnologias como osmose reversa, microfiltração, processos oxidativos avançados, entre outras, não são garantias de que os contaminantes serão completamente removidos. Além disso, torna-se necessário a identificação dos intermediários e produtos gerados durante a degradação (RICHARDSON; TERNES, 2011).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados na remediação ambiental de poluentes provenientes, principalmente, de águas residuais e industriais (KOSITZI et al., 2004).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são caracterizados pela geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante. Dentre as espécies, os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) com potencial padrão de redução de 2,8 V, conforme TABELA 3.7, destacam-se pela sua alta reatividade e baixa seletividade. Esses radicais são capazes de reagir com uma extensa variedade de compostos orgânicos promovendo, na maioria dos casos, a completa mineralização a espécies inócuas como o CO_2 e H_2O (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ANDREOZZI et al., 1999).

TABELA 3.7 – POTENCIAL DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES OXIDANTES

ESPÉCIES	POTENCIAL DE REDUÇÃO (V, 25 °C) ¹
Flúor	3,03
Radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

¹ Referência eletrodo normal de hidrogênio
 FONTE: DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, (2001).

De acordo com a presença ou não de catalisadores na forma sólida os processos oxidativos avançados podem ser divididos em heterogêneos e homogêneos, respectivamente. Nesses processos os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Na TABELA 3.8 são apresentados alguns processos que envolvem a geração de radicais hidroxilas e sua respectiva classificação.

TABELA 3.8 – GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILAS POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

SISTEMAS	PROCESSOS	REAÇÕES
Homogêneos	com irradiação	UV / H_2O_2 $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\cdot$
		UV / O_3 $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2HO\cdot$
	sem irradiação	H_2O_2 / O_3
		O_3 / OH^- $O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- + HO_2\cdot$ $O_3 + HO_2\cdot \rightarrow 2O_2 + HO\cdot$
		Fe^{2+} / H_2O_2 $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$
Heterogêneos	com irradiação	UV / TiO_2 $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO\cdot_{ad}$
		$UV / TiO_2 / H_2O_2$ $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO\cdot_{ad}$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow HO\cdot + OH^-$
	sem irradiação	Elétron-Fenton $O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + H_2O$

FONTE: Adaptado de MALATO et al., (2003); TEIXEIRA; JARDIM, (2004).

Uma das vantagens dos POA's é que o poluente orgânico é destruído e não somente transferido de uma fase para outra como ocorre nos métodos de tratamentos convencionais. No entanto, cabe ressaltar que, estudos têm demonstrado que esses processos podem, em algumas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto de origem (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dentre os processos oxidativos, a fotocatalise heterogênea, fundamentada a seguir, vem se destacando nos últimos anos na oxidação das mais variadas classes de poluentes.

3.5.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea envolve a transferência de elétrons, através de reações redox, induzidas pela radiação da luz solar ou artificial na superfície de semicondutores (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

Os semicondutores utilizados como catalisadores, geralmente, são óxidos de metais de transição, tais como, Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e TiO_2 (CHONG et al., 2010; MALATO et al., 2009). Esses fotocatalisadores devem ser quimicamente inertes, fotocataliticamente estáveis na condição aplicada, facilmente sintetizados e fáceis de empregar (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

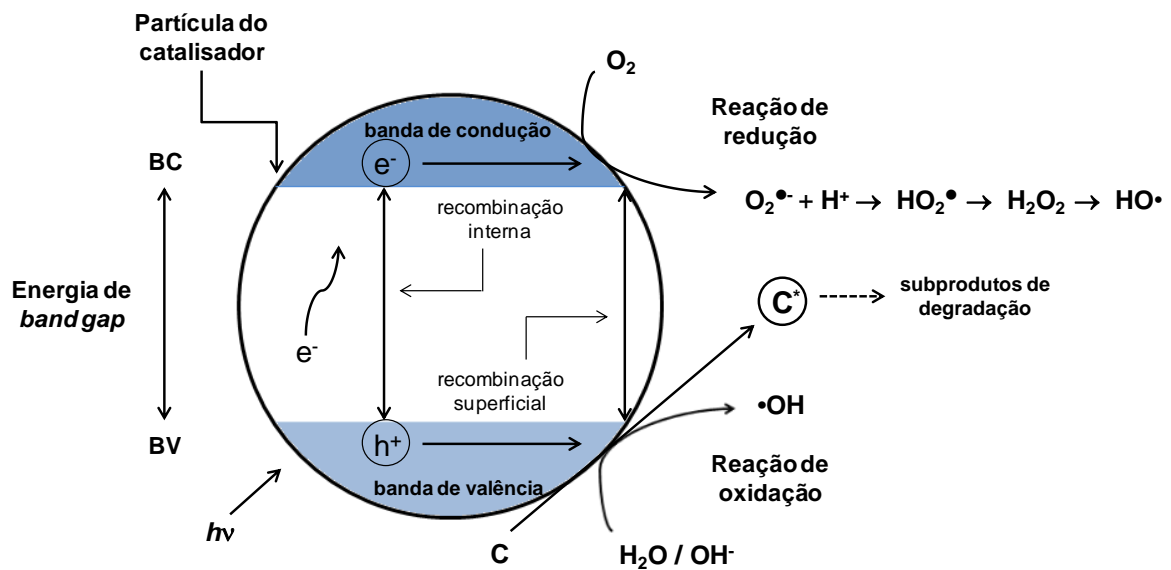
Dentre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais ativo e o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos contaminantes presentes em águas e efluentes, pois apresenta elevada estabilidade química numa ampla faixa de pH, insolubilidade em água, alta fotossensibilidade, natureza não tóxica, possibilidade de imobilização em sólidos e reutilização, além do baixo custo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; ANDREOZZI et al., 1999; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Algumas das propriedades mencionadas anteriormente estão diretamente relacionadas com a estrutura do semicondutor. Dentre as estruturas do TiO_2 as mais comuns são anatase e rutilo, sendo a mistura na proporção de aproximadamente 70% e 30%, respectivamente, a que apresenta o melhor desempenho fotocatalítico (GOGATE; PANDIT, 2004).

Com relação ao uso, o TiO_2 pode ser utilizado em pó ou imobilizado. O mais comum é o catalisador em pó, porém, alguns inconvenientes são apontados: o baixo rendimento na irradiação devido à opacidade da solução, regeneração do catalisador após a reação e sua deposição na superfície da fonte de irradiação. Portanto, uma alternativa para evitar esses inconvenientes é o uso de fotocatalisador suportado (GOGATE; PANDIT, 2004).

Além das propriedades descritas anteriormente, o TiO_2 apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, o que faz com que seja eficaz em radiações de até 385 nm, possibilitando a sua utilização sob a radiação solar (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013; MALATO et al., 2009). A fotoativação do semicondutor, representada na FIGURA 3.4, é promovida quando fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior a energia de *band gap* são irradiados na sua superfície.

FIGURA 3.4 – REPRESENTAÇÃO DA FOTOATIVAÇÃO DA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR NA PRESENÇA DE CONTAMINANTE (C)



FONTE: Adaptado de TEIXEIRA; JARDIM, (2004); RAUF; ASHRAF, (2009).

A fotoativação resulta na promoção de um elétron (e^-), da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, conforme Equação (1).



O elétron (e^-) promovido e a lacuna (h^+) gerada podem sofrer recombinação interna ocorrendo à liberação de energia térmica (Δ), de acordo com a Equação (2), ou migrarem para a superfície do semicondutor. Na superfície podem sofrer recombinação externa ou participarem de reações de oxirredução, com a absorção das espécies H_2O , OH^- , O_2 e contaminantes (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

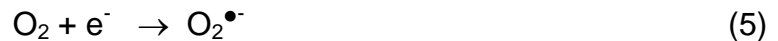


Ao migrar a lacuna (h^+) apresenta potencial de redução suficiente para gerar radicais hidroxilas a partir da oxidação das moléculas de água (H_2O) e íons hidroxila

(OH⁻), adsorvidas na superfície do semicondutor, segundo as Equações (3) e (4), respectivamente.



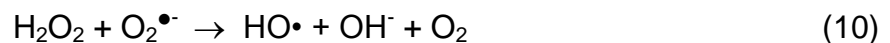
O elétron da banda de condução desempenha papel fundamental na geração do íon radical superóxido (O₂^{•-}), conforme Equação (5), ao se associar ao oxigênio (O₂), que atua como agente oxidante no processo fotocatalítico.



A formação deste íon evita o processo de recombinação elétron-lacuna e conseqüentemente a desativação do processo (CHONG et al., 2010). Além disso, desencadeia uma série de reações, que levam a formação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), de acordo com as Equações (6) à (9).

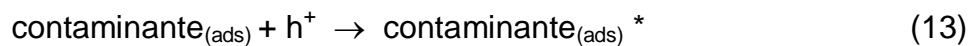


O peróxido de hidrogênio, no processo fotocatalítico, tem a função de gerar radicais hidroxilas a partir do íon radical superóxido e do elétron da banda de condução, segundo as Equações (10) e (11), respectivamente (KOSITZI et al., 2004).



No mecanismo de reações da fotocatalise heterogênea, a reação de maior interesse é a oxidação dos compostos orgânicos contaminantes adsorvidos na superfície do semicondutor. A reação de oxidação, defendida pela maioria dos

pesquisadores, refere-se ao ataque do radical hidroxila, Equação (12). Por outro lado, pesquisadores admitem que a reação dos contaminantes, descrita na Equação (13), pode ocorrer diretamente na lacuna, apesar desta hipótese ser pouco aceita (ZIOILLI; JARDIM, 1998), pois relatos evidenciam que a reação de fotocatalise não ocorre na ausência de moléculas de água (CHONG et al., 2010).



Finalmente, a Equação (14) retrata a reação geral do processo fotocatalítico com irradiação estendida. A reação consiste na degradação de compostos orgânicos gerando intermediários que por sua vez são mineralizados a CO_2 e H_2O (CHONG et al., 2010; COLEMAN et al., 2007).



Como a fotocatalise envolve uma série de reações, alguns parâmetros, como, quantidade e tipo do catalisador, temperatura, pH e presença de espécies iônicas, podem afetar o mecanismo de degradação dos contaminantes. Dentre os parâmetros o pH, em alguns casos, é o principal fator de influência, pois o seu efeito depende das propriedades do contaminante a ser degradado (GOGATE; PANDIT, 2004).

Em um estudo recente, Sang et al. (2014) identificaram acessulfame, ciclamato, sacarina e sucralose em amostras de água do mar ao longo da costa de Hong Kong. Portanto, tendo acessulfame e sucralose apresentado as maiores concentrações, essas substâncias foram submetidas ao processo de fotocatalise heterogênea.

Durante a degradação da sucralose foram detectados quatro produtos intermediários que apresentaram curta duração, sendo degradados mais rápido que o composto de origem. Dentre os produtos, sugeriram que um deles pode ser o 1,6-dicloro-1,6-dideoxifrutose de fórmula empírica $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$.

O acessulfame apresentou uma degradação complexa, com a formação de doze produtos intermediários, os quais foram divididos em dois grupos. O Grupo I formado por quatro produtos que apresentaram transformações mais rápidas e o Grupo II pelos demais que demonstraram uma resposta mais lenta à reação. A combinação de dados de degradação e toxicidade evidenciou a formação de subprodutos mais persistentes e tóxicos que o composto de origem. Dentre os subprodutos, na tentativa de identificação sugeriram a formação do ácido acetoacetamida-N-sulfônico no Grupo I e o ácido aminossulfônico no Grupo II.

Em estudos envolvendo apenas a fotólise, Scheurer et al. (2014) concluíram que o acessulfame pode ser transformado em ácido amidossulfônico, sulfato, hidróxi acessulfame e iso-acessulfame, a partir de radiação artificial. Gan et al. (2014) propuseram a formação de seis produtos intermediários, discordando das sugestões feitas por Sang et al. (2014) em relação aos subprodutos. Porém, corroborando no que diz respeito à formação de compostos mais tóxicos e persistentes.

Recentemente, Li et al. (2016) submeteram o acessulfame a transformação fotocatalítica. Os estudos indicaram a formação de seis produtos intermediários diferentes dos já propostos por Scheurer et al. (2014) e Gan et al. (2014).

3.5.2 Cinética de degradação das reações fotocatalíticas

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) tem-se mostrado eficaz na descrição da cinética de degradação de vários contaminantes (ALVAREZ-CORENA; BERGENDAHL; HART, 2016). Este modelo é amplamente utilizado na avaliação de sistemas de interfaces líquido-sólido assumindo que os sítios de adsorção superficial do catalisador são limitados, que não ocorre interação entre as espécies adsorventes na superfície e que a reação de adsorção é reversível. (ZHAO et al., 2014).

Segundo Kumar, Porkodi e Rocha (2008) o modelo cinético de L-H pode ser descrito pela Eq. (15) da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k KC}{1 + KC} \quad (15)$$

sendo r a taxa inicial de fotooxidação ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$), t o tempo de irradiação (min), k a constante de velocidade da reação ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$), C a concentração do reagente (mg L^{-1}) e K a constante de equilíbrio para adsorção do reagente (L mg^{-1}).

Considerando o termo k/K como uma constante de velocidade aparente k_{app} (min^{-1}) e admitindo $KC \ll 1$, devido a baixa concentração de reagente nos estudos cinéticos fotocatalíticos, obtém-se a Eq. (16), uma equação de pseudo-primeira ordem:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (16)$$

se $C = C_0$ em $t = 0$, enquanto, $C = C$ para $t > 0$, então a equação acima pode ser integrada para a concentração inicial C_0 , conforme Eq. (17):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app}t \quad \text{ou} \quad C = C_0 \cdot e^{-k_{app}t} \quad (17)$$

sob as mesmas condições, a taxa inicial de degradação pode ser observada pela Eq. (18):

$$r_0 = k_{app} C_0 \quad (18)$$

3.5.3 Espécies reativas que atuam na degradação dos poluentes

Na fotocatalise heterogênea os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) são, frequentemente, considerados responsáveis pela degradação de compostos orgânicos (ZHAO et al., 2014). No entanto, vários estudos demonstram a participação de espécies reativas, como, superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), e lacuna (h^+) na degradação de poluentes (CAVALCANTE et al., 2017).

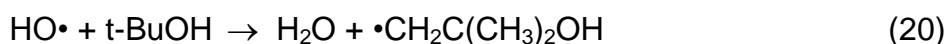
Assim, para auxiliar a compreensão do mecanismo das reações fotocatalíticas, agentes sequestrantes ou inibidores têm sido utilizados na determinação do papel das diferentes espécies reativas na fotocatalise

(PALOMINOS et al., 2008). De acordo com a espécie em estudo, a adição de diferentes agentes inibidores se faz necessária devido a sua seletividade.

Um agente empregado na verificação da participação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) na reação fotocatalítica é a benzoquinona (BQ). A inibição do radical, de acordo com a Equação (19), ocorre por meio de mecanismo simples de transferência de elétrons (PALOMINOS et al., 2008).



Os alcoóis metanol, terc-butanol e isopropanol são frequentemente empregados na verificação de mecanismos via radical hidroxila. Um excelente inibidor é o terc-butanol (t-BuOH) que apresenta constante de velocidade $2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e reage com os radicais HO^{\bullet} , conforme Equação (20), gerando intermediários inertes (ZHENG et al., 2010).



A azida (N_3^-) é um agente comumente utilizado para inibir tanto radical HO^{\bullet} quanto o oxigênio singlete (CHEN et al., 2015). As Equações (21) e (22) apresentam as respectivas reações (ZHENG et al., 2010).



A participação da lacuna (h^+) na reação fotocatalítica pode ser avaliada com o uso de oxalato ($C_2O_4^{2-}$). As Equações (23) e (24) apresentam as reações envolvidas (RODRÍGUEZ et al., 2015).



Na fotocatalise o oxigênio molecular na presença de elétrons é reduzido a radical superóxido, conforme Equação (5) descrita anteriormente na seção 3.5.1.

Logo, a adição de nitrogênio, receptor de elétrons, inibe a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e conseqüentemente das espécies H_2O_2 , H_2O^{\bullet} e 1O_2 .

Estudos verificaram a inibição da fotólise do ACE, na presença de azida, indicando o envolvimento de mecanismo de degradação induzido por 1O_2 , com menor contribuição de HO^{\bullet} (GAN et al., 2014). Hidrólise e oxidação são os mecanismos principais propostos para a degradação do ACE por fotólise (LI et al., 2016).

A verificação da participação de diferentes espécies reativas na degradação de contaminantes tem sido abordada por muitos pesquisadores. No entanto, estudos sobre os fatores que podem influenciar a função de cada espécie são essenciais (PALOMINOS et al., 2008; LI et al., 2013).

3.6 TOXICIDADE AGUDA

A mineralização incompleta de contaminantes orgânicos, submetidos a processos de degradação, deve-se a formação de compostos intermediários indesejados, de propriedades desconhecidas e muitas vezes, mais tóxicos que os poluentes de origem (LUTTERBECK et al., 2015).

Os testes de toxicidade aguda são uma alternativa na avaliação do potencial risco ambiental dos produtos de degradação, da eficácia do tratamento de águas e efluentes, bem como seu grau de segurança ambiental (SILVA et al., 2013).

Nos ensaios de toxicidade, os organismos-testes são submetidos a variadas concentrações da matriz de interesse e, de acordo com parte ou todo seu ciclo de vida, os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados (MORAES JR.; BIDOIA, 2015). Os organismos pertencentes a níveis tróficos distintos apresentam sensibilidade diferenciada quando expostos a substâncias tóxicas (COSTA et al., 2008).

Estudos sugerem *Artemia salina* como um bioindicador representativo, pois é capaz de assinalar toxicidade em efluentes sintéticos e reais das mais diversas fontes (ALMEIDA; CORSO, 2016; MORAES JR.; BIDOIA, 2015; PALÁCIO et al., 2009). A utilização de *Artemia salina* apresenta vantagens, como: baixo custo na execução do ensaio, resultados rápidos por não exigir assepsia e metodologia simples (PALÁCIO et al., 2012).

Os testes de toxicidade fornecem uma estimativa dos efeitos letais, podendo prever alguns danos ambientais. No meio ambiente, devido a grande complexidade das águas residuais, a substância tóxica é de difícil identificação, pois é avaliado o efeito tóxico combinado dos diferentes constituintes da amostra (COSTA et al., 2008).

Em relação à ecotoxicidade dos edulcorantes artificiais Stolte et al. (2013), com base nos testes envolvendo algas verdes *Scenedesmus*, pulga d'água *Daphnia magna* e lentilha d'água *Lemna*, verificaram que os edulcorantes acessulfame, ciclamato, sacarina e sucralose não apresentaram efeito significativo às comunidades em questão.

Por outro lado, Sang et al. (2014) afirmaram que o acessulfame é um aditivo alimentar minimamente tóxico, conforme comprovado em uma variedade de organismos aquáticos, incluindo peixes zebra, carpa dourada e *Daphnia magna*. Além disso, amostras de acessulfame irradiadas, por tratamento fotocatalítico, apresentaram toxicidade significativamente elevada.

Li et al. (2016) identificaram novos produtos de transformação da degradação do acessulfame que submetidos a testes com peixe zebra, e também apresentaram toxicidade aumentada em relação ao composto de origem.

3.7 CONSIDERAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

Os trabalhos consultados indicam a necessidade de mais estudos em relação a degradação dos edulcorantes artificiais por meio de tratamentos avançados, uma vez que essas substâncias têm sido detectadas, frequentemente, em águas residuais que foram submetidas a tratamentos convencionais. Além disso, observa-se a necessidade de estabelecer condições apropriadas para os tratamentos avançados, de maneira a evitar a formação de produtos indesejados, pois segundo os estudos dos autores citados, as condições em que os processos de tratamentos avançados foram desenvolvidos propiciaram a formação de alguns produtos intermediários de toxicidade ainda desconhecida.

Desta forma, este trabalho vem colaborar com os estudos de degradação dos edulcorantes artificiais acessulfame de potássio e sacarina, fornecendo dados que são úteis na otimização de processos de tratamento mais eficazes. A influência das variáveis operacionais como pH e massa de catalisador e os parâmetros

cinéticos obtidos pelo ajuste de modelo aos dados experimentais permitem delinear processos, de forma que condições desejáveis sejam maximizadas e indesejadas minimizadas. Além disso, a investigação das espécies reativas envolvidas na fotocatalise dos edulcorantes contribui para a elucidação do mecanismo de degradação. Os ensaios de toxicidade são essenciais na verificação da eficiência dos processos diante da possibilidade de geração de produtos intermediários tóxicos, e ainda contribuem com dados ecotoxicológicos necessários para que os diversos contaminantes passem a ser legislados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes, equipamentos e os materiais utilizados neste trabalho, bem como as metodologias empregadas na avaliação do efeito do pH e da massa de semicondutor na degradação dos edulcorantes artificiais, na análise da mineralização destes compostos, na análise da cinética, nos ensaios de toxicidade e na investigação das espécies reativas envolvidas na fotocatalise heterogênea.

4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

No processo de fotocatalise heterogênea foram utilizadas amostras comerciais dos edulcorantes artificiais acessulfame de potássio (ACE-K) e sacarina de sódio (SAC), doadas pela empresa Lowçucar[®] (Marialva - Paraná).

O catalisador utilizado Aeroxide[®] TiO₂ P90 foi doado pela Evonik Industries - Germany.

Nas determinações cromatográficas foram utilizados o solvente acetonitrila grau HPLC (Panreac) e o fosfato monobásico de sódio anidro P.A. (Neon).

Nos ensaios de toxicidade foram utilizados sal marinho comercial, dodecil sulfato de sódio (Synth), carbonato de sódio P.A. (Êxodo científica) e *Artemia salina* adquirida em loja específica de produtos para aquarismo.

Na verificação das espécies reativas envolvidas na degradação dos edulcorantes foram empregados nitrogênio 99,9% e os reagentes P.A. terc-butanol (Dinâmica), oxalato de sódio (Synth), azida de sódio (Quemis) e p-benzoquinona (Sigma-Aldrich).

Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram ácido clorídrico (Anidrol), ácido sulfúrico (Neon) e hidróxido de sódio (Merck). A água utilizada no preparo de todas as soluções foi ultrapurificada (Ultrapurificador de água Purelab Ultra Elga).

4.2 PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Para a realização da fotocatalise, as soluções aquosas dos edulcorantes artificiais ACE-K e SAC, na concentração de 20 mg L⁻¹, foram preparadas a partir de

soluções de 1000 mg L^{-1} estocadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração. O pH foi ajustado com HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A solução aquosa do edulcorante (200 mL) e o TiO_2 (em pó) foram adicionados no reator, conforme a condição desejada e submetidos ao tratamento fotocatalítico. A suspensão, antes da exposição à radiação, foi agitada continuamente no escuro por 30 minutos, a fim de garantir o equilíbrio da adsorção do edulcorante na superfície do TiO_2 .

O volume de 200 mL de solução, utilizado em cada experimento, foi proporcional à capacidade do reator fotoquímico e a quantidade de TiO_2 empregada no processo foi administrada de maneira que não fosse excessiva a ponto de prejudicar a passagem de luz na solução diminuindo, conseqüentemente, a eficiência do processo.

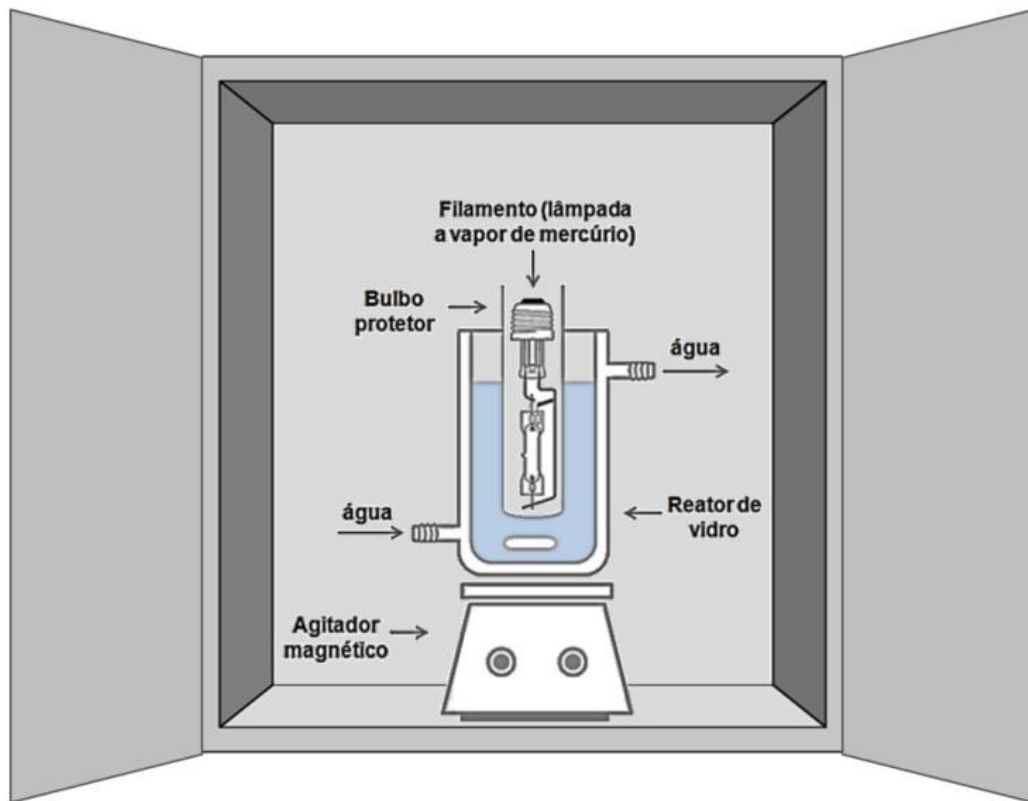
Os estudos da degradação foram realizados em um reator de vidro (9,0 cm de diâmetro por 14 cm de comprimento) encamisado com capacidade de 250 mL que permitia o fluxo de água refrigerada, a fim de manter a solução à temperatura constante. A refrigeração foi proporcionada por um banho ultratermostato criostato 521/D – Nova Ética. O experimento foi conduzido sob agitação magnética constante para garantir a dispersão apropriada do semicondutor TiO_2 na solução. A radiação foi proporcionada pelo filamento de uma lâmpada à vapor de mercúrio de alta pressão (125 W HPL-N base E27 – PHILIPS), inserida no centro do reator por meio de um bulbo protetor de vidro Pyrex (radiação UVA). O conjunto, FIGURA 4.1, foi mantido durante a realização do experimento dentro de uma câmara para evitar a dissipação da radiação.

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma mangueira de silicone, onde uma das extremidades foi inserida na solução e a outra mantida, através de um orifício, fora da câmara permitindo a conexão de uma seringa.

As coletas foram realizadas em intervalos de tempo específicos, sendo (0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 45 e 60 minutos) para o ACE-K e (0; 5; 10; 15; 20; 30; 45 e 60 minutos) para a SAC. Após, as amostras foram filtradas em membrana de PVDF de porosidade $0,22 \mu\text{m}$ e submetidas à análise cromatográfica em triplicata.

Em estudos preliminares, soluções aquosas de ACE-K e de SAC foram submetidas a experimentos de fotólise (somente na presença de radiação) por 90 minutos e de adsorção (apenas com o TiO_2) durante 60 minutos.

FIGURA 4.1 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOCATALÍTICO



FONTE: A autora (2017).

4.2.1 Planejamento fatorial do processo de fotocatalise heterogênea

Algumas variáveis operacionais podem influenciar a capacidade de degradação dos processos fotocatalíticos, como o pH e a massa de semicondutor. Desta forma, para avaliar o efeito destas variáveis na degradação do acessulfame de potássio e da sacarina de sódio foi realizado um planejamento fatorial 2^2 (TABELA 4.1) onde estas variáveis foram estudadas entre o nível inferior (-) e o nível superior (+) acrescido de triplicata no ponto central (●).

TABELA 4.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2² PARA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Variável	Nível (-)	Ponto central (●)	Nível (+)
pH	4	6	8
Massa do TiO ₂ (mg L ⁻¹)	250	375	500

Experimento	Variáveis	
	pH	Massa de TiO ₂
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	●	●
6	●	●
7	●	●

FONTE: A autora (2017).

4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CATALISADOR

Medida da área superficial específica do catalisador Aeroxide[®] TiO₂ P90 foi realizada pelo método BET em um equipamento da Quantachrome Instruments modelo NOVA 1200e.

4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para a quantificação do ACE-K e da SAC. Foi utilizado um cromatógrafo Agilent Technologies 1200 Series com base na metodologia proposta por Pane *et. al.* (2015) com algumas adaptações.

As condições cromatográficas adotadas foram: volume de injeção da solução fotocatalisada de 10 µL, coluna ZORBAX Eclipse (XDB-C18, 150 x 4,6 mm, 5 µm) e fase móvel binária, com fluxo de 0,8 mL min⁻¹, composta por 94% de solução tampão de fosfato de sódio monobásico 5 mmol L⁻¹ (pH 7,0 ajustado com hidróxido de sódio) e 6% de acetonitrila.

O processo cromatográfico foi conduzido por eluição isocrática. A detecção foi realizada nos comprimentos de onda de 201 nm para a sacarina de sódio e 227 nm para o acessulfame de potássio. Os limites de detecção e quantificação, do ACE-K e da SAC, foram calculados de acordo com o proposto por Ribani et al. (2004) a partir dos dados das curvas analíticas preparadas na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e 12 mg L⁻¹.

4.5 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A quantificação do carbono orgânico total dos edulcorantes artificiais foi realizada em um analisador de carbono Shimadzu TOC-V_{CPH}, de acordo com a metodologia padrão ISO 8245 (1999).

De modo geral, esta técnica fundamenta-se na oxidação de compostos orgânicos, por combustão catalítica, em temperaturas próximas de 680 °C e na posterior quantificação do CO₂ por espectroscopia de infravermelho, usando ar sintético como gás de arraste. Trata-se de um método indireto onde são quantificados os teores de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). Logo, a concentração de COT é obtida pela diferença entre CT e CI.

Para a determinação de carbono orgânico total (COT) soluções aquosas de ACE-K e de SAC, nas condições pH 6 e 375 mg L⁻¹ de TiO₂, foram submetidas à fotocatalise heterogênea, seguindo a metodologia descrita na seção 4.2. Os experimentos foram realizados em tempos específicos, sendo 15 e 60 minutos para o ACE-K e 30 e 60 minutos para a SAC.

Ao término de cada processo 50 mL de amostra foram coletadas, acidificadas com H₂SO₄, filtradas em membrana PVDF Millipore de porosidade 0,22 µm e armazenadas em frasco âmbar para posterior análise.

4.6 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA

Com a finalidade de avaliar a toxicidade aguda de soluções aquosas de ACE-K e de SAC, antes e após o tratamento fotocatalítico, ensaios utilizando *Artemia salina* foram realizados com base no método descrito por Meyer et. al. (1982).

Neste ensaio foi utilizada, como meio de eclosão e cultivo dos microcrustáceos, solução salina (30 g L⁻¹) de sal marinho em água destilada. O pH foi ajustado para 9,0 com carbonato de sódio, a fim de viabilizar o desenvolvimento e a sobrevivência dos náuplios.

Os cistos desidratados de *Artemia salina* foram colocados na solução salina, para eclodirem, e mantidos sob ausência de luz a temperatura controlada em torno de 28 °C. Após 24 horas, os cistos não eclodidos foram descartados e os náuplios foram mantidos, nas mesmas condições, por igual período de tempo. Ao final do ciclo, os náuplios de 48 horas de vida foram coletados e inseridos nos testes e controles.

Os náuplios foram avaliados frente ao controle negativo (solução salina), ao controle positivo dodecil sulfato de sódio (SDS) diluído em solução salina nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ e as amostras de ACE-K e de SAC sem e com tratamento nas concentrações de 10, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹.

Em tubos de Eppendorf foram colocados dez náuplios e cerca de 2,5 mL de amostra. Os tubos foram incubados em estufa (27 - 30 °C) por 48 horas. Os náuplios imóveis foram contabilizados na metade e no final do tempo de exposição estabelecido.

Todos os testes e controles foram realizados em triplicata, de maneira a minimizar os erros experimentais e assegurar a reprodutibilidade do ensaio.

4.7 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM A ADIÇÃO DE INIBIDORES

Para a verificação da participação das espécies reativas na degradação fotocatalítica dos edulcorantes ACE-K e SAC foram realizados experimentos com a adição de inibidores, seguindo a metodologia descrita na seção 4.2.

Nesta etapa do trabalho não foi seguido um planejamento fatorial. Os experimentos foram realizados apenas para a condição de degradação mais favorável cineticamente (pH 4 e 500 mg L⁻¹ de TiO₂) tanto para o ACE-K quanto para a SAC.

As condições experimentais, como a concentração da solução dos inibidores de radicais e o volume utilizado, descritos na TABELA 4.2, foram baseados em testes preliminares.

TABELA 4.2 – CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE INIBIDORES DE RADICAIS E VOLUME UTILIZADO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO

Inibidor	Concentração da solução (mol L ⁻¹)	Volume utilizado na fotocatálise do ACE-K (mL)	Volume utilizado na fotocatálise da SAC (mL)
Azida de sódio	1	2,0	3,0
Oxalato de sódio	0,25	4,8	7,2
P-benzoquinona	0,02	2,3	2,3
Terc-butanol	1	2,0	3,0

FONTE: A autora (2017).

Além dos inibidores descritos acima, experimentos na presença de nitrogênio foram realizados. As soluções foram saturadas com o gás, o qual foi borbulhado continuamente durante toda a realização do experimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na degradação fotocatalítica do acessulfame de potássio e da sacarina de sódio. Primeiramente são apresentados alguns estudos preliminares referentes a quantificação dos edulcorantes e o comportamento destes frente a fotólise e adsorção do catalisador. Em seguida são discutidos: o efeito do pH e da massa de semicondutor na degradação, a mineralização e a toxicidade dos edulcorantes e produtos de transformação, a cinética de degradação e a contribuição das espécies reativas geradas no processo de fotocátalise.

5.1 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS EDULCORANTES

5.1.1 Verificação do comprimento de onda

Soluções aquosas de ACE-K e de SAC submetidas a análise de varredura espectrofotométrica, no intervalo de 190 a 800 nm, apresentaram máxima absorvidade em 227 e 201 nm, respectivamente. Estas observações confirmam a absorbância máxima relatada por Pane et al. (2015).

Os espectros de adsorção do ACE-K e da SAC são apresentados no Apêndice, FIGURAS A.1 e A.2.

Em função destes resultados todas as análises cromatográficas foram monitoradas em 227 nm para o ACE-K e 201 nm para a SAC.

5.1.2 Curva analítica para a quantificação dos edulcorantes

Pelo método cromatográfico adaptado de Pane et al., (2015) foi possível obter os cromatogramas do ACE-K e da SAC com seus respectivos tempos de retenção (FIGURAS B.1 e B.2, Apêndice).

Curvas analíticas que correlacionam a concentração dos edulcorantes e as médias aritméticas simples das áreas dos picos cromatográficos, obtidas nas injeções das amostras em triplicata, são apresentadas no Apêndice, FIGURAS C.1 e

C.2. As curvas apresentaram linearidade na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e 12 mg L⁻¹ com coeficiente de determinação (R²) maior que 0,999.

Os limites de detecção e quantificação são apresentados na TABELA D.1 do Apêndice.

5.2 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DO CATALISADOR (BET)

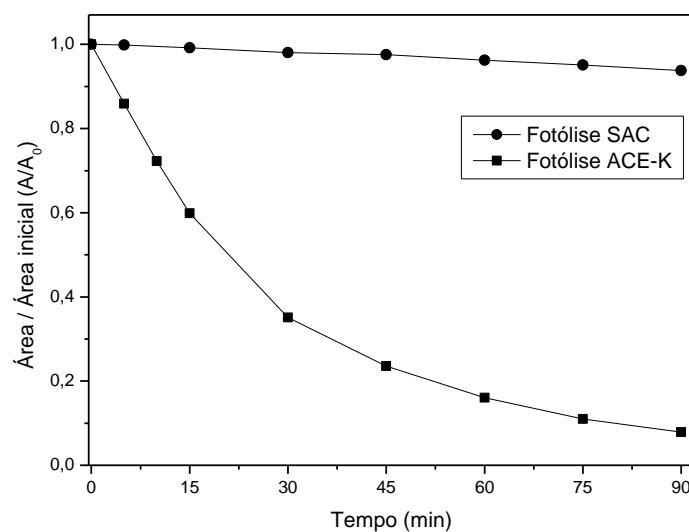
O catalisador Aeroxide[®] TiO₂ P90 apresentou área superficial específica de 107,58 m² g⁻¹ compatível com a medida especificada pelo fabricante que é de 90 ± 20 m² g⁻¹.

5.3 ENSAIOS PRELIMINARES

5.3.1 Fotólise e adsorção

Nos tratamentos fotocatalíticos estudos preliminares são necessários, pois algumas substâncias fotossensíveis podem degradar com a incidência de radiação (fotólise). A FIGURA 5.1 apresenta o efeito da fotólise, utilizando radiação UVA, na degradação do ACE-K e da SAC.

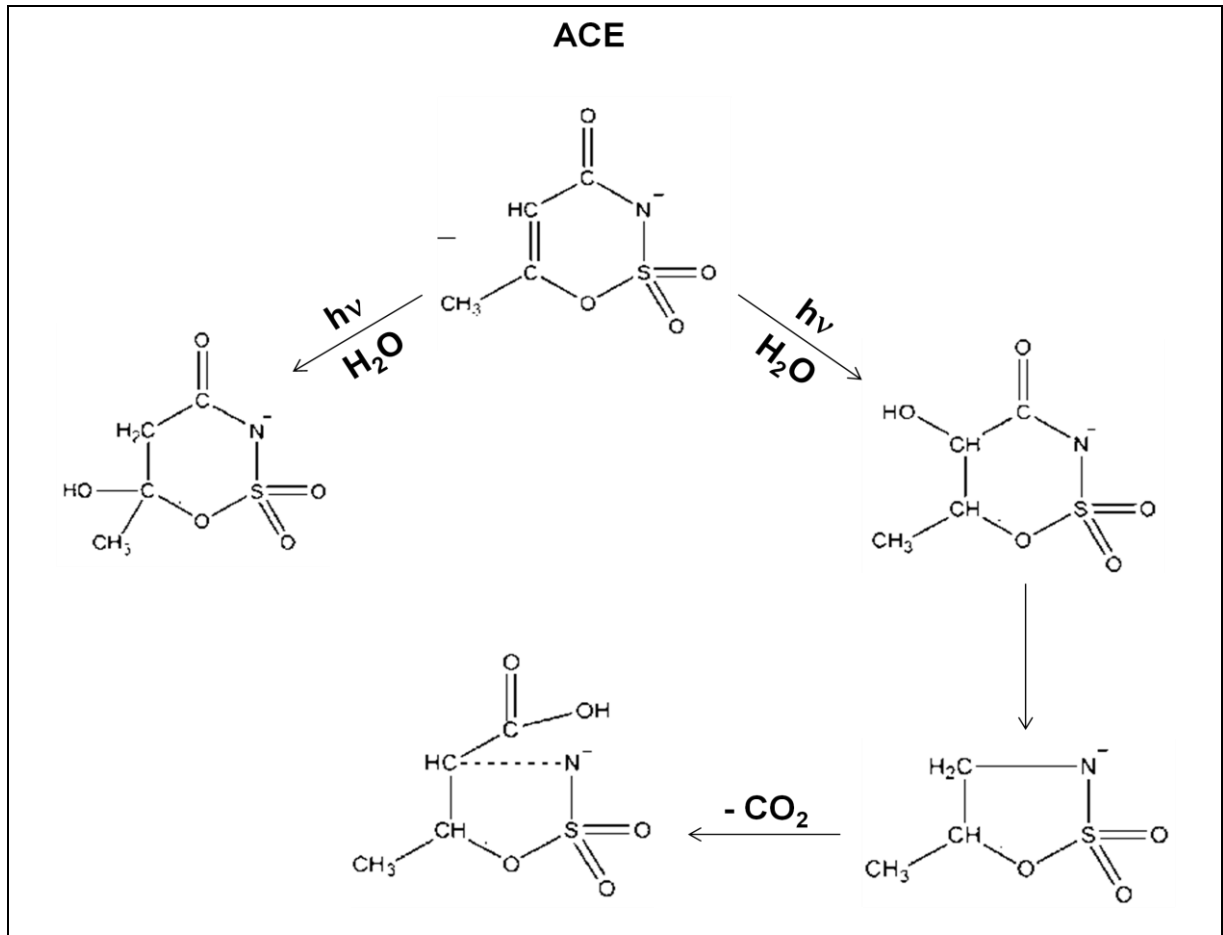
FIGURA 5.1 – DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO POR FOTÓLISE. CONDIÇÕES: RADIAÇÃO UVA, pH = 6 E T = 25 °C



FONTE: A autora (2017).

Na FIGURA 5.1 é possível observar menor efeito da fotólise na degradação da SAC. Por outro lado, a radiação UVA foi capaz de degradar parcialmente o ACE-K. No processo de fotólise subprodutos são gerados (QUADRO 5.1) segundo mecanismo proposto por Gan et al. (2014).

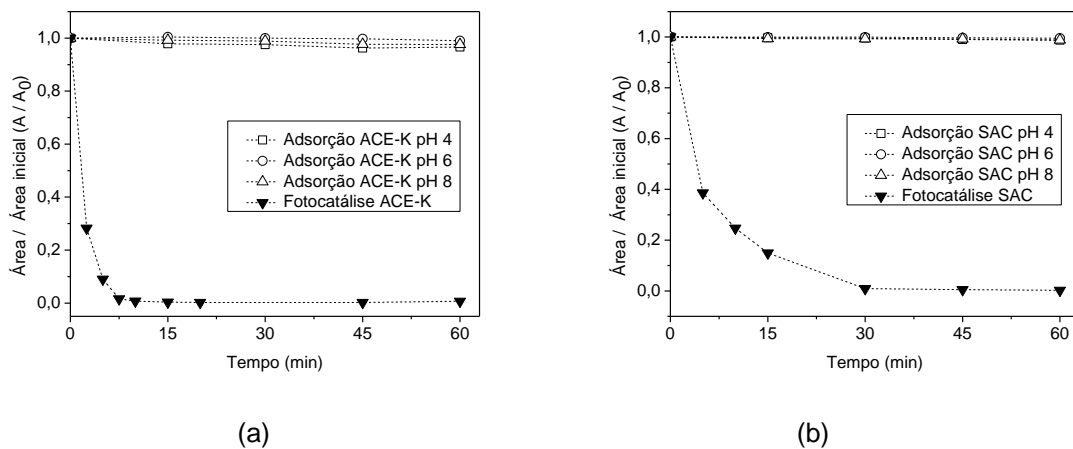
QUADRO 5.1 – MECANISMO DE TRANSFORMAÇÃO DO ACESSULFAME (ACE) POR FOTÓLISE



FONTE: Adaptado de GAN et al., (2014).

Além da degradação por fotólise outra verificação relevante foi a adsorção dos edulcorantes artificiais pelo catalisador (TiO_2) devido a sua elevada área superficial. Neste caso, o ACE-K e a SAC apresentaram perdas por adsorção (FIGURAS 5.2(a) e 5.2(b)) relativamente baixas quando comparadas com os processos fotocatalíticos destes edulcorantes.

FIGURA 5.2 – REMOÇÃO DO (a) ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA (b) SACARINA DE SÓDIO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO. CONDIÇÕES: $m_{\text{catalisador}} = 100 \text{ mg}$, $V_{\text{edulcorante}} = 200 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4,6 \text{ E } 8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, AGITAÇÃO CONSTANTE



FONTE: A autora (2017).

Os resultados preliminares indicaram que somente a fotólise ou o processo de adsorção pelo dióxido de titânio não foram suficientes para obter uma elevada remoção dos edulcorantes.

5.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

5.4.1 Efeito do pH e da massa de fotocatalisador

Algumas variáveis operacionais podem influenciar a capacidade de degradação dos processos fotocatalíticos. A verificação do efeito do pH e da massa de fotocatalisador (TiO_2) na degradação do ACE-K e da SAC foi realizada por meio de um planejamento fatorial 2^2 (TABELA 5.1). Para avaliar o efeito das variáveis, o tempo de 2,5 minutos para o ACE-K e 15 minutos para a SAC foram definidos como resposta. Os tempos foram definidos de acordo com ensaios preliminares.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 indicam que a degradação do ACE-K aumentou 9% e da SAC 2,5%, em média, quando o pH passou de ácido para alcalino. Em relação ao aumento da massa do fotocatalisador de 250 para 500 mg L^{-1} a degradação do ACE-K aumentou 3% e a da SAC diminuiu 8,5%. Estes resultados, associados ao desvio apresentado para o ACE-K ($\pm 2,1$) e para a SAC ($\pm 2,6$) no ponto central, permitem concluir que o efeito de maior influência na degradação do ACE-K foi o pH e da SAC a massa de fotocatalisador. Os efeitos da

interação das variáveis tanto na degradação do ACE-K quanto na da SAC não foram significativos.

TABELA 5.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2² VISANDO AVALIAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DO ACE-K (t = 2,5 min) E DA SAC (t = 15 min)

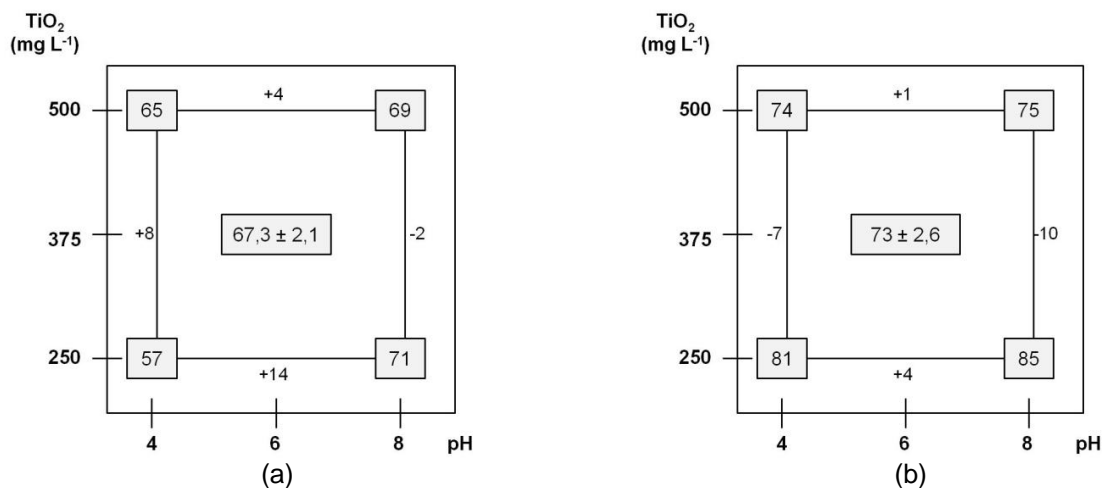
Experimentos	Variáveis		Degradação (%)	
	pH	TiO ₂	ACE-K	SAC
1	-	-	57	81
2	-	+	65	74
3	+	-	71	85
4	+	+	69	75
5	•	•	68	76
6	•	•	69	71
7	•	•	65	72

Efeitos	ACE-K	SAC
pH	9,0 ± 2,1	2,5 ± 2,6
TiO ₂	3,0 ± 2,1	-8,5 ± 2,6
pH x TiO ₂	-5,0 ± 2,1	-3,0 ± 2,6

FONTE: A autora (2017).

De acordo com a representação geométrica (FIGURAS 5.3(a) e 5.3(b)) a melhor condição de degradação, para ambos os edulcorantes nos tempos de resposta estabelecidos, foi observada na situação de maior valor de pH e menor massa de fotocatalisador.

FIGURA 5.3 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² UTILIZADO PARA INVESTIGAR O EFEITO DAS VARIÁVEIS pH E MASSA DE TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DO (a) ACE-K E DA (b) SAC EM SOLUÇÃO AQUOSA



FONTE: A autora (2017).

O efeito do pH é de difícil interpretação, pois envolve a interação eletrostática entre a superfície do TiO_2 com as demais espécies envolvidas no processo fotocatalítico (DESPOTOVIĆ et al., 2012; CHONG et al., 2010). Assim, qualquer variação no valor do pH inferior ou superior ao ponto isoelétrico do TiO_2 (pH 6,25) influencia a adsorção de moléculas na superfície do fotocatalisador, devido alterações na sua carga superficial. Deste modo, de acordo com as Equações (25) e (26) em meio ácido (pH < 6,25) ocorre a protonação (carga positiva) da superfície do catalisador e em meio alcalino (pH > 6,25) a desprotonação (carga negativa) (CHONG et al., 2010; MELIÁN et al., 2016).



Sendo o ACE-K e a SAC sais orgânicos predominantemente aniônicos (quando $\text{pK}_a \sim 2$) espera-se que a adsorção seja favorecida pela protonação da superfície do fotocatalisador. No entanto, a adsorção mostrou-se mais favorável pela desprotonação. Em meio alcalino, a adsorção é dificultada devido a repulsão entre as cargas negativas dos compostos aniônicos e do fotocatalisador. Porém, a maior disponibilidade de íons hidroxila na superfície do fotocatalisador, Equação (26), favorece a geração de radicais hidroxila aumentando a eficiência do processo (KONSTANTINOOU; ALBANIS, 2004).

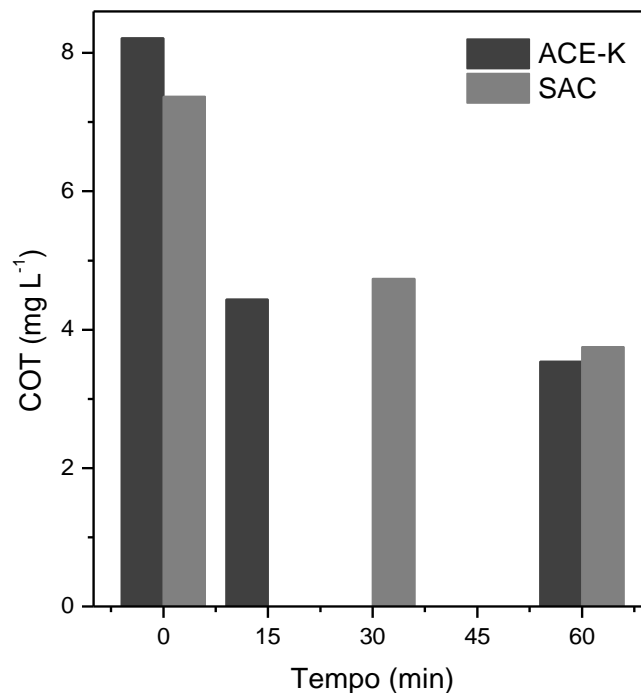
Em relação ao aumento da massa de fotocatalisador, o ACE-K e a SAC pertencentes a classe das sulfonamidas, apresentaram comportamentos distintos. O impacto na redução da degradação da SAC deve-se ao fato de que possui em sua estrutura molecular um anel aromático. Os aromáticos comportam-se como recalcitrantes, onde a degradação fotocatalítica ocorre lentamente, aumentando com o tempo de irradiação prolongado (TRAN et al., 2017).

5.4.2 Mineralização

A eficiência do processo fotocatalítico foi avaliada quanto a mineralização dos edulcorantes e dos produtos intermediários formados. As amostras de ACE-K e de SAC fotocatalisadas foram submetidas a análise de COT (FIGURA 5.4). As condições pH 6 e 375 mg L^{-1} de TiO_2 foram escolhidas para esta verificação,

considerando que o pH natural do ACE-K e da SAC em solução aquosa é em torno de 5,5. Além disso, a mineralização de outros contaminantes em pH próximo ao ponto isoelétrico do TiO_2 (6,25) mostrou-se mais eficiente (MELIÁN et al., 2016).

FIGURA 5.4 – REMOÇÃO DO TEOR DE COT, EM FUNÇÃO DO TEMPO, DE SOLUÇÕES FOTOCATALISADAS DE ACE-K E SAC, NAS CONDIÇÕES: $[\text{ACE-K}, \text{SAC}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ E $[\text{TiO}_2] = 375 \text{ mg L}^{-1}$



FONTE: A autora (2017).

O ACE-K e a SAC apresentaram degradação superior a 90% em 10 e 30 minutos de reação, respectivamente. As FIGURAS E.1 e E.2, do Apêndice, mostram o perfil de degradação do ACE-K e da SAC, respectivamente. A mineralização obtida para o ACE-K foi de 57% e para a SAC foi de 49%.

O ACE-K apresentou maior taxa de mineralização 46% nos primeiros 15 minutos de reação, e somente 11% nos próximos 45 minutos. Para a SAC foi observada a taxa de mineralização mais expressiva 37% nos 30 minutos iniciais e 13% nos últimos 30 minutos.

As maiores taxas de mineralização foram obtidas nos primeiros minutos da fotocatalise que coincidem com o tempo necessário para a degradação do ACE-K e

da SAC. As taxas de mineralização reduzidas, após os 15 e 30 minutos iniciais, são atribuídas a existência de intermediários resistentes ao processo fotocatalítico.

Taxas de mineralização superiores a 90% foram observadas quando ACE-K e SAC foram submetidos a processos de oxidação eletroquímica, por 60 e 180 minutos, respectivamente. A eficiência na remoção do COT revela a ausência de compostos orgânicos não biodegradáveis (PUNTURAT; HUANG, 2016; LIN et al., 2016). Em sistema TiO_2/UV , a mineralização do ACE-K maior que 84% foi alcançada em 2 horas de tratamento (SANG et al., 2014). Por fotólise não houve mineralização quando o ACE-K foi exposto a radiação natural por 7 dias (GAN et al., 2014).

5.4.3 Avaliação da toxicidade aguda

Neste estudo, as amostras de ACE-K e de SAC sem e com tratamento fotocatalítico nas concentrações de 10, 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1} foram submetidas a testes de toxicidade aguda em *Artemia salina*.

Os resultados, por meio de métodos estatísticos, são expressos como a concentração efetiva (CE_{50}) que afeta a imobilidade de 50% dos organismos testados em 24 e 48 horas de exposição. Segundo Meyer et al. (1982) são consideradas tóxicas amostras que apresentam $\text{CE}_{50} < 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Por outro lado, Amarante et al. (2011) estabeleceram uma nova relação entre o grau de toxicidade e a CE_{50} (TABELA 5.2).

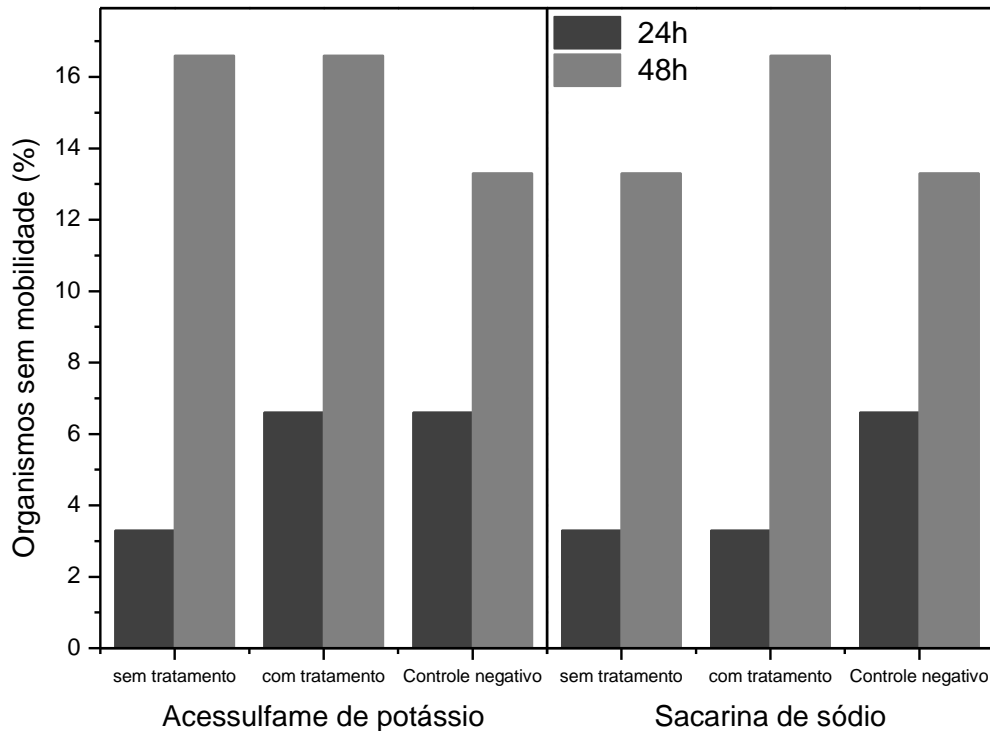
TABELA 5.2 – RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE TOXICIDADE E A CONCENTRAÇÃO EFETIVA CE_{50}

TOXICIDADE	CE_{50} (mg L^{-1})
baixa	> 500
moderada	100 a 500
alta	< 100

FONTE: Adaptado de AMARANTE et al., (2011).

Na FIGURA 5.5 podemos observar a porcentagem de organismos imóveis nas amostras de 1000 mg L^{-1} de ACE-K e de SAC sem e com tratamento fotocatalítico.

FIGURA 5.5 – PORCENTAGEM DE ORGANISMOS IMÓVEIS, EM 24 E 48 HORAS, EM SOLUÇÕES SEM TRATAMENTO E FOTOCATALISADAS DE ACE-K E SAC, NAS CONDIÇÕES: [ACE-K, SAC] = 1000 mg L⁻¹, pH = 6 E [TiO₂] = 375 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

Assim, sendo a porcentagem de organismos imóveis inferior a 17% em todas as concentrações testadas, a baixa toxicidade de ambos os edulcorantes, frente a *Artemia salina* em 24 e 48 horas, é sugerida, sendo a $CE_{50} > 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Estes resultados indicam que apesar da redução do teor de COT não ser superior a 60%, a formação de produtos intermediários tóxicos ao meio ambiente, provavelmente, não ocorre.

Desta forma, o teste demonstra a viabilidade ecotoxicológica da fotocatalise heterogênea na degradação dos edulcorantes ACE-K e SAC.

5.4.4 Cinética de degradação

Os dados experimentais da degradação fotocatalítica do ACE-K e da SAC, em diferentes condições de pH e massa de fotocatalisador, foram ajustados a uma equação de pseudo-primeira ordem, derivada do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

O ajuste do modelo foi avaliado pela raiz quadrada do erro médio quadrático (*RMSE*) apresentado pela Eq. (27)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{exp} - C_{pred})^2}{n}} \quad (27)$$

onde, C_{exp} e C_{pred} são as concentrações obtidas experimentalmente e previstas para os edulcorantes ACE-K e SAC e n é o número de pontos experimentais.

Os parâmetros cinéticos e os resultados estatísticos para o ACE-K e para a SAC são apresentados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PELO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA O ACE-K E A SAC

ACE-K					
pH	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	r_o (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	RMSE
4	250	0,3920 ± 0,0281	7,840	0,9912	0,0679
4	500	0,4944 ± 0,0075	9,888	0,9997	0,0152
8	250	0,4501 ± 0,0204	9,002	0,9969	0,0421
8	500	0,4832 ± 0,0122	9,664	0,9991	0,0233
6*	375	0,4770 ± 0,0177	9,540	0,9981	0,0303
SAC					
pH	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	r_o (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	RMSE
4	250	0,1397 ± 0,0135	2,794	0,9765	0,1011
4	500	0,1570 ± 0,0116	3,140	0,9878	0,0696
8	250	0,1165 ± 0,0115	2,330	0,9740	0,0959
8	500	0,1209 ± 0,0142	2,418	0,9636	0,1124
6*	375	0,1150 ± 0,0132	2,300	0,9633	0,1175

* parâmetros cinéticos referentes a média dos valores experimentais do ponto central

FONTE: A autora (2017).

O modelo cinético de L-H foi capaz de prever mais de 99% dos dados experimentais de degradação do ACE-K e de 94 - 98% da SAC. Além disso, valores de RMSE baixos confirmam o ajuste do modelo na descrição da degradação do ACE-K e da SAC por processo fotocatalítico.

Os valores estimados para a constante de velocidade aparente k_{app} variaram de 0,3920 a 0,4944 min⁻¹ para o ACE-K e de 0,1150 a 0,1570 min⁻¹ para a SAC. Os resultados obtidos na TABELA 5.3 indicam que a k_{app} aumentou quando houve um

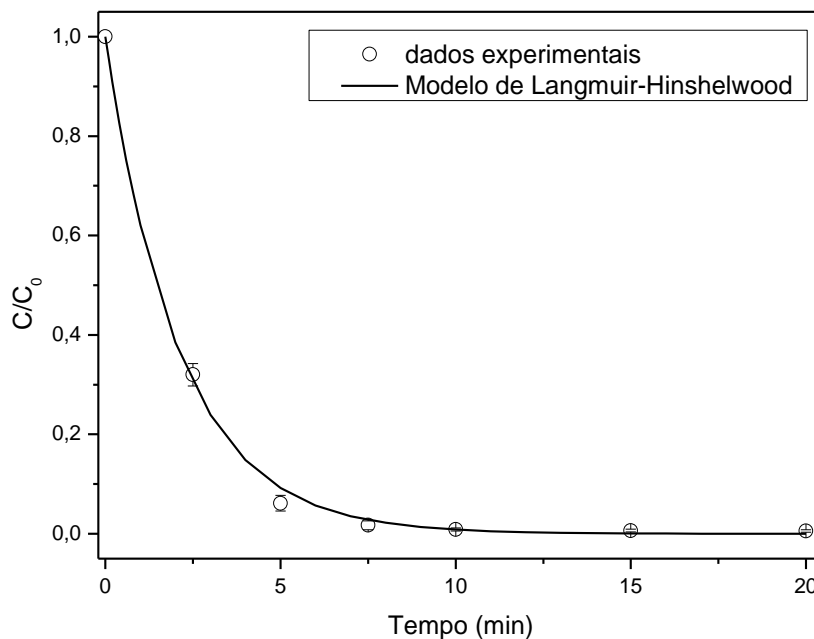
acréscimo na massa de fotocatalisador (250 para 500 mg L⁻¹). Isso ocorre devido ao maior número de sítios reacionais e fótons adsorvidos (SCHEURER et al., 2014; HERRMANN, 2010). Estudos fotocatalíticos de ACE-K e SAC verificaram que menor concentração de fotocatalisadores (100 mg L⁻¹) conferem uma cinética de degradação mais lenta (CALZA et al., 2016; CHEN et al., 2014).

Valores de k_{app} na ordem de 10⁻³ obtidos por Calza et al. (2016) na fotocatalise do ACE-K em comparação com os resultados deste estudo (10⁻¹) deve-se a carga relativamente baixa (100 mg L⁻¹) de fotocatalisador.

Segundo Herrmann (1999) as taxas iniciais de degradação são diretamente proporcionais a massa de fotocatalisador. Desta forma, a partir dos valores das k_{app} é possível prever a taxa inicial de degradação do ACE-K e da SAC. Na TABELA 5.3 pode-se observar que o ACE-K e a SAC apresentaram os melhores resultados cinéticos em pH 4 e com a maior massa de TiO₂.

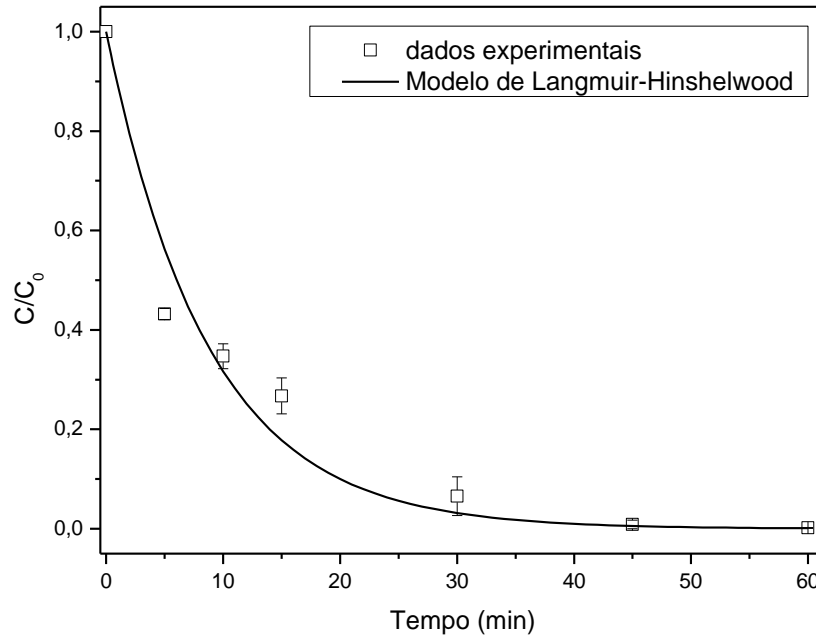
A FIGURA 5.6 e a FIGURA 5.7 apresentam o ajuste do modelo de L-H aos dados experimentais do ACE-K e da SAC, respectivamente.

FIGURA 5.6 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ACE-K. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 E [TiO₂] = 375 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 5.7 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SAC. CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 E [TiO₂] = 375 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

O ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood para as demais condições experimentais de degradação fotocatalítica são apresentados no Apêndice F (FIGURAS F.1, F.2, F.3 e F.4) para o ACE-K e no Apêndice G (FIGURAS G.1, G.2, G.3 e G.4) para a SAC.

5.4.5 Contribuição de espécies reativas na degradação fotocatalítica

Várias espécies reativas são geradas no processo de fotocatalise com TiO₂/UV. A contribuição destas espécies: radical hidroxila (HO•), superóxido (O₂•⁻), oxigênio singlete (¹O₂), elétron (e⁻) e lacuna (h⁺), na degradação do ACE-K e da SAC, foi avaliada pela adição dos inibidores de radicais: terc-butanol, p-benzoquinona, azida de sódio, nitrogênio e oxalato de sódio.

Na TABELA 5.4 as constantes de velocidade aparente k_{app} , estimadas pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood são apresentadas. A redução da constante k_{app} , observada na maioria dos experimentos, e o aumento da k_{app} para o ACE-K na presença de nitrogênio, em relação ao controle (ausência de inibidor), evidenciam

que a adição de inibidores afeta o perfil cinético da degradação fotocatalítica do ACE-K e da SAC.

TABELA 5.4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE k_{app} , ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA A DEGRADAÇÃO DO ACE-K E DA SAC NA PRESENÇA DE INIBIDORES.

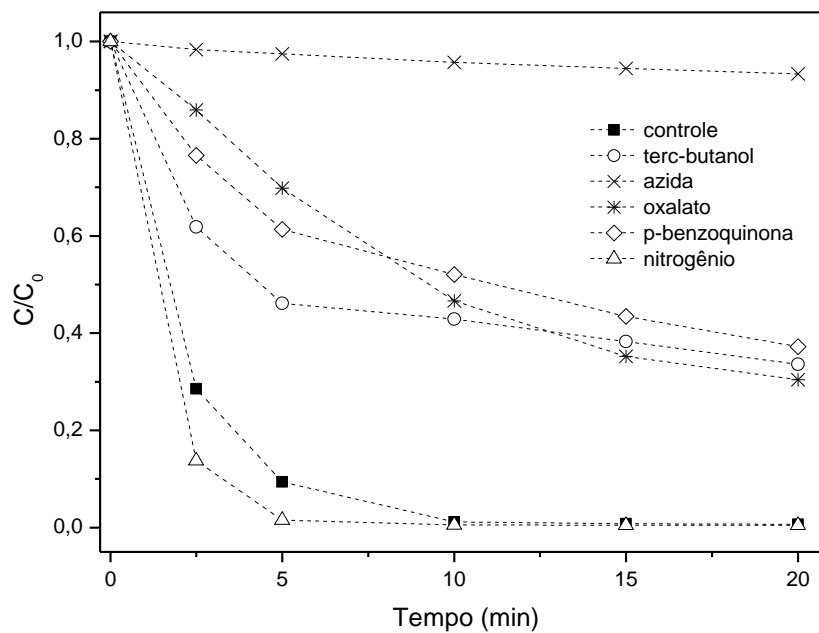
Inibidores	ACE-K		SAC	
	k_{app} (min ⁻¹)	R ²	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
azida	0,0038 ± 0,0002	0,9429	0,0030 ± 0,0001	0,9009
nitrogênio	0,7949 ± 0,0117	0,9998	0,0840 ± 0,0099	0,9548
oxalato	0,0682 ± 0,0030	0,9891	0,0406 ± 0,0096	0,5697*
p-benzoquinona	0,0621 ± 0,0074	0,8838*	0,0356 ± 0,0018	0,9862
terc-butanol	0,0853 ± 0,0184	0,6448*	0,0229 ± 0,0065	0,1733*
(sem inibidor)	0,4944 ± 0,0075	0,9997	0,1570 ± 0,0116	0,9878

* modelo cinético não se ajustou aos dados experimentais

FONTE: A autora (2017).

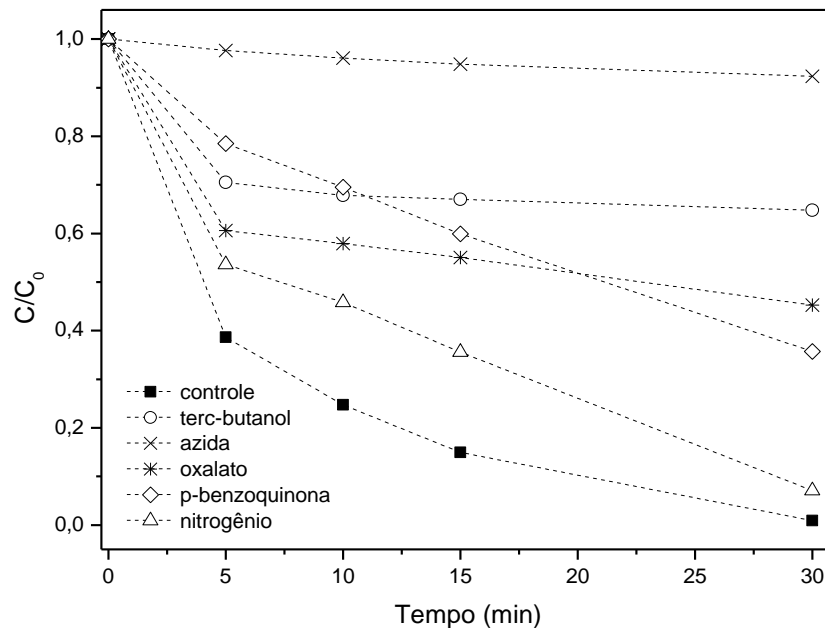
As FIGURAS 5.8 e 5.9 mostram a degradação do ACE-K e da SAC na presença de inibidores.

FIGURA 5.8 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ACE-K NA PRESENÇA DE INIBIDORES. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L⁻¹, pH = 4 E [TiO₂] = 500 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 5.9 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA SAC NA PRESENÇA DE INIBIDORES.
 CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L⁻¹, pH = 4 E [TiO₂] = 500 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

Na FIGURA 5.8 é possível observar a influência do terc-butanol e da p-benzoquinona na degradação do ACE-K, porém, os valores estimados das k_{app} não são significativos, devido aos baixos valores dos coeficientes de determinação obtidos (TABELA 5.4). Situação semelhante foi observada na degradação da SAC (FIGURA 5.9) na presença de terc-butanol e oxalato de sódio. Estas observações indicam que o modelo de L-H não foi eficaz na previsão do comportamento do sistema na presença destes inibidores.

No processo fotocatalítico um dos fatores limitantes é a recombinação elétron / lacuna (e^- / h^+) na partícula do catalisador (RODRIGUEZ et al., 2015). Dessa forma, a adição de nitrogênio evita a redução do oxigênio molecular, adsorvido na superfície do catalisador ou dissolvido na solução, impedindo a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e consequentemente das demais espécies: hidroperoxila (HO_2^{\bullet}), oxigênio singlete (1O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na FIGURA 5.9 observa-se que a degradação do ACE-K, na presença de nitrogênio, foi mais eficiente. Este fato deve-se a capacidade do nitrogênio em inibir elétrons, evitando a recombinação e liberando h^+ para a geração de radicais hidroxila ou para

oxidação direta do contaminante (PALOMINOS et al., 2008; CAVALCANTE et al., 2017). Por outro lado, a degradação da SAC não foi melhorada na presença de nitrogênio (FIGURA 5.9). A degradação depende da estrutura do contaminante e do catalisador (PALOMINOS et al., 2008). Além disso, neste caso, depende da eficiente saturação da solução com nitrogênio para garantir a inibição de elétrons. Assim, a degradação do ACE-K e da SAC na presença de nitrogênio destaca a participação da lacuna (h^+) e do radical hidroxila ($HO\bullet$). A contribuição destes radicais pode ser observada nas FIGURAS 5.8 e 5.9 com a utilização de inibidores específicos, sendo oxalato de sódio para a lacuna (h^+) e terc-butanol para o ($HO\bullet$).

O oxalato reage preferencialmente com a lacuna, evitando a formação de radical hidroxila ($HO\bullet$) e a oxidação de outras moléculas (RODRIGUEZ et al., 2015). Tanto ACE-K quanto a SAC apresentaram comportamento semelhante com efeito inibitório parcial, mais acentuado, no início da reação fotocatalítica.

O terc-butanol é considerado um bom inibidor de radicais hidroxila livres. Porém, reage com $HO\bullet$ gerando intermediários inertes que interrompem as reações radicalares em cadeia (CAVALCANTE et al., 2017). Este comportamento pode ser verificado nas FIGURAS 5.8 e 5.9 para o ACE-K e para a SAC, respectivamente. Uma considerável inibição pode ser observada nos 5 minutos iniciais de reação, mantendo-se praticamente estável nos períodos subsequentes.

Outro inibidor específico utilizado foi a p-benzoquinona, que mediante a transferência de elétrons é capaz de interceptar o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (RODRIGUEZ et al., 2015). Este ânion participa da degradação de ambos os compostos ACE-K (FIGURA 5.8) e SAC (FIGURA 5.9). No entanto, a SAC mostra uma dependência maior, já que os radicais superóxidos atacam preferencialmente os anéis aromáticos (PALOMINOS et al., 2008).

Além das espécies já mencionadas, no processo fotocatalítico pode ser gerado, ainda, o oxigênio singlete (1O_2) a partir da reação de h^+ com $O_2^{\bullet-}$ (FOUTIQU et al., 2016). Nas FIGURAS 5.8 e 5.9 observa-se que a degradação do ACE-K e da SAC, na presença de azida, foi praticamente inibida na sua totalidade. Diante disso, pode-se afirmar que a degradação do ACE-K e da SAC é iniciada pelo oxigênio singlete. A azida tem sido utilizada como inibidor de 1O_2 e $HO\bullet$ (XU et al., 2008). Assim, a significativa contribuição do 1O_2 na degradação do ACE-K e da SAC pode ser justificada pelo alto nível de inibição da azida em relação ao observado para o terc-butanol que inibe apenas o radical hidroxila (ZHENG; CAI; O'SHEA, 2010).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliada a potencialidade do processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea na degradação dos edulcorantes artificiais acessulfame de potássio e sacarina de sódio, em solução aquosa.

Os estudos preliminares mostraram que o processo de fotólise não foi capaz de degradar a SAC. Por outro lado, o ACE-K apresentou fotossensibilidade. Porém, sua degradação não foi completa quando exposto a radiação UVA por 90 minutos.

Nos testes de adsorção pelo dióxido de titânio (TiO_2) os edulcorantes ACE-K e SAC apresentaram perdas relativamente baixas quando comparadas aos processos fotocatalíticos.

A fotocatalise heterogênea, utilizando radiação UVA e TiO_2 como fotocatalisador, permitiu uma eficiente degradação do ACE-K e da SAC em solução aquosa. Degradação superior a 90% foram observadas em 10 minutos de reação para o ACE-K e 30 minutos de reação para a SAC, nas seguintes condições [ACE-K, SAC] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 e [TiO₂] = 500 mg L⁻¹.

O efeito de maior influência na degradação do ACE-K foi o pH e na da SAC a massa de fotocatalisador. O meio alcalino (pH 8) na presença de menor quantidade de TiO_2 (250 mg L⁻¹) favoreceu a degradação do ACE-K nos primeiros 5 minutos de reação e da SAC nos 15 minutos iniciais.

A mineralização completa não foi alcançada, mesmo diante de elevadas taxas de degradação dos edulcorantes, provavelmente devido a formação de compostos intermediários recalcitrantes. A remoção máxima de COT das soluções aquosas dos edulcorantes fotocatalisadas, nas condições [ACE-K, SAC] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 e [TiO₂] = 375 mg L⁻¹, foi de 57% para o ACE-K e de 49% para a SAC.

A avaliação toxicológica, utilizando *Artemia salina* como organismo teste, indicou a baixa toxicidade do ACE-K e da SAC fotocatalisados, demonstrando a viabilidade ecotoxicológica da fotocatalise heterogênea na degradação de ambos os edulcorantes.

O modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood apresentou bom ajuste aos dados experimentais de degradação dos edulcorantes, sendo a

constante de velocidade aparente da reação (k_{app}) de $0,4770 \text{ min}^{-1}$ para o ACE-K e $0,1150 \text{ min}^{-1}$ para a SAC ($[\text{ACE-K}, \text{SAC}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ e $[\text{TiO}_2] = 375 \text{ mg L}^{-1}$).

A participação de várias espécies reativas foi evidenciada no processo de fotocatalise heterogênea. No entanto, a função principal na degradação do ACE-K e da SAC, nas condições $[\text{ACE-K}, \text{SAC}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$ e $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, foi atribuída ao oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$).

Com base nas conclusões apresentadas, o processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea se mostrou uma tecnologia promissora na remediação de poluentes orgânicos persistentes, como os edulcorantes artificiais acessulfame de potássio e sacarina de sódio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a potencialidade do processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea na degradação de outros edulcorantes artificiais, como sucralose e ciclamato de sódio.

- Avaliar a toxicidade em diferentes níveis tróficos.

- Verificar a contribuição das espécies reativas, geradas na fotocatalise, empregando os inibidores de maneira conjunta de acordo com sua seletividade.

- Realizar o estudo da fotocatalise heterogênea com efluente proveniente da indústria.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Acid Blue 161: decolorization and toxicity analysis after microbiological treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, p. 460-468, 2016.
- ALVAREZ-CORENA, J. R.; BERGENDAHL, J. A.; HART, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: reaction kinetics and byproducts identification. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 544-551, 2016.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- ANTUNES, A.; **Setores da indústria química orgânica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.
- ANVISA - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 19/10/2015.
- AUN, M. V.; MAFRA, C.; PHILIPPI, J. C.; KALIL, J.; AGONDI, R. C.; MOTTA, A. A. Aditivos em alimentos. **Revista brasileira de alergia e imunopatologia**, v. 34, nº 5, p. 177-186, 2011.
- BARESEL, C.; COUSINS, A. P.; HÖRSING, M.; EK, M.; EJHED, H.; ALLARD, A-S.; MAGNÉR, J.; WESTLING, K.; WAHLBERG, C.; FORTKAMP, U.; SÖHR, S. Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants. **IVL Swedish Environmental Research Institute**, number B2226, p. 60, 2015.
- BARREIROS, R. C. Adoçantes nutritivos e não-nutritivos. **Revista da Faculdade de Ciências Médicas de Sorocaba**, v. 14, nº 1, p. 5-7, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares – definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da União; Poder Executivo**, 28 de outubro de 1997. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 19/10/2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 386, de 05 de agosto de 1999. Aprova o Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 9 de agosto de 1999. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 19/10/2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 18, 24 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico que autoriza o uso de aditivos edulcorantes em alimentos, com seus respectivos limites máximos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 de

março de 2008. Disponível em: <[http:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 19/10/2015.

BRUMOVSKÝ, M.; BEČANOVÁ, J.; KOHOUTEK, J.; THOMAS, H.; PETERSEN, W.; SØRENSEN, K.; SÁŇKA, O.; NIZZETTO, L. Exploring the occurrence and distribution of contaminants of emerging concern through unmanned sampling from ships of opportunity in the North Sea. **Journal of Marine Systems**, nº 162, p. 47-56, 2016.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H-D. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, nº 4, p. 691-700, 2003.

BUERGE, I. J.; BUSER, H-D; MULLER, M. D.; POIGER, T. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. **Environmental Science & Technology**, v. 43, nº 12, p. 4381-4385, 2009.

BUERGE, I. J.; KELLER, M.; BUSER, H.-R.; MULLER, M. D.; POIGER, T. Saccharin and other artificial sweeteners in soils: estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater. **Environmental Science & Technology**, v. 45, nº 2, p. 615-621, 2011.

BUERGE, I. J.; POIGER, T. Acesulfame: from sugar substitute to wastewater marker. **Chimia**, v. 65, nº 3, p. 176, 2011.

CALZA, P.; GIONCO, C.; GILETTA, M.; KALABOKA, M.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T.; PAGANINI, M. C. Assessment of the abatement of acesulfame K using cerium doped ZnO as photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 471-477, 2016.

CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; VALENCIA, M. C.; NICOLÁS, E. A.; GARCÍA-JIMÉNEZ, J. F. Resolution of an intense sweetener mixture by use of a flow injection sensor with on-line solid-phase extraction. Application to saccharin and aspartame in sweets and drinks. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, nº 2, p. 385-391, 2006.

CARVALHO, L. C. **Estudos termoanalíticos dos edulcorantes acesulfame-K, aspartame, ciclamato, esteviosídeo e sacarina**. 89 f. Dissertação (Mestre em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNES, J.; ESPLUGAS, S.; JUNIOR, A. M. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: primary active species and intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.194, p. 111-122, 2016.

CHATTOPADHYAY, S.; RAYCHAUDHURI, U.; CHAKRABORTY, R. Artificial sweeteners – a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, nº 4, p.611-621, 2014.

CHEN, S-W.; LI, W.; SUN, Z.; XIE, H-Y. Degradation of artificial sweetener saccharin sodium by advanced oxidation technology. *Applied Mechanics and Materials*, v. 448-453, p. 7-10, 2014.

CHEN, L.; ZHAO, C.; DIONYSIOU, D.; O'SHEA, K. E. TiO₂ photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307-308, p. 115-122, 2015.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COLEMAN, H. M.; VIMONSES, V.; LESLIE, G.; AMAL, R. Removal of contaminants of concern in water using advanced oxidation techniques. **Water Science & Technology**, v. 55, nº 12, p. 301-306, 2007.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, nº 7, p. 1820-1830, 2008.

DESPOTOVIĆ, V. N.; ABRAMOVIĆ, B. F.; ŠOJIĆ, D. V.; KLER, S. J.; DALMACIJA, M. B.; BJELICA, L. J.; ORČIĆ, D. Z. Photocatalytic degradation of herbicide Quinmerac in various types of natural water. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 300-3020, 2012.

DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **BLESA, M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. La Plata: CYTED, p.3-26, 2001.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. São Paulo: Editora Atheneu, 2ª edição, 2009.

FATIBELLO-FILHO, O.; VIEIRA, I. C.; GOUVEIA, S. T.; CALAFATTI, S. A. Adoçantes artificiais. **Química Nova**, v. 19, nº 3, p. 248-260, 1996.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAM, S. **Química de alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Editora Artmed. 4ª edição, 2010

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives**. Geneva, p. 1-37, 1974.

FOTIOU, T.; TRIANTIS, T. M.; KALOUDIS, T.; O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D.; HISKIA, A. Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO₂. **Water Research**, v. 90, p. 52-61, 2016.

GAFFNEY, V. J.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. M. M. Análise de fármacos em águas Por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, nº 1, p. 138-149, 2014.

GAN, Z.; SUN, H.; FENG, B.; WANG, R.; ZHANG, Y. Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin, China. **Water Research**, v. 47, p. 4928-4937, 2013.

GAN, Z.; SUN, H.; WANG, R.; HU, H.; ZHANG, P.; REN, X. Transformation of acesulfame in water under natural sunlight: Joint effect of photolysis and biodegradation. **Water Research**, v. 64, p. 113-122, 2014.

GAVA, A. J. **Princípios da tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 1984.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações**. São Paulo: Nobel, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. **Interferentes endócrinos no ambiente**. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 695 - 706, 2007.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

HERRMANN, J-M . Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

ISO 8245. International Standardization for Organization – Water Quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1999.

KANAS, A. F.; ANZAI, A.; BLANCO, B. P.; LIM, S. J.; NAKANDAKARE, E. R. Adoçantes artificiais: uma alternativa para o controle da obesidade? **Revista de Medicina (São Paulo)**, v. 92 jan.-mar., p. 1-12, 2013.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂ - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CACERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. **Water Research**, v. 38, p. 1147-1154, 2004.

KROGER, M; MEISTER, K.; KAVA, R. Low-calorie sweeteners and other sugar substitutes: a review of the safety issues. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, v. 5, p. 35-47, 2006.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82–84, 2008.

LANGE, F. T.; SCHEURER, M.; BRAUCH, H-J. Artificial sweeteners – a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, p. 2503-2518, 2012.

LI, A. J.; SCHMITZ, O. J.; STEPHAN, S.; LENZEN, C.; YUE, P. Y.; LI, K.; LI, H.; LEUNG, K. S. Photocatalytic transformation of acesulfame: transformation products identification and embryotoxicity study. **Water Research**, v. 89, p. 68-75, 2016.

LIN, H.; WU, J.; OTURAN, N.; Zhang, H.; Oturan, M. A. Degradation of artificial sweetener saccharin in aqueous medium by electrochemically generated hydroxyl radicals. **Environmental Science and Pollution Research**, v.23, p. 4442-4453, 2016.

LOOS, R.; CARVALHO, R.; ANTÔNIO, D. C.; COMERO, S.; LOCORO, G.; TAVAZZI, S.; PARACCHINI, B.; GHIANI, M.; LETTIERI, T.; BLAHA, L.; JAROSOVA, B.; VOORSPOELS, S.; SERVAES, K.; HAGLUND, P.; FICK, J.; LINDBERG, R. H.; SCHWESIG, D.; GAWLIK, B. M. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, p. 6475-6487, 2013.

LORENZO, R. A.; PENA, M. T.; FERNÁNDEZ, P.; GONZÁLEZ, P.; CARRO, A. M. Artificial sweeteners in beverages by ultra performance liquid chromatography with photodiode array and liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Food Control**, v. 47, p. 43-52, 2015.

LUTTERBECK, C. A.; WILDE, M. L.; BAGINSKA, E.; LEDER, C.; MACHADO, E. L.; KÜMMERER, K. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo) oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺ / H₂O₂ and UV/TiO₂ - Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 527-528, p. 232-245, 2015.

LYONS, B. P.; DEVLIN, M. J.; HAMID, S. A. A.; AL-OTIABI, A. F.; AL-ENEZI, M.; MASSOUD, M. S.; AL-ZAIDAN, A. S.; SMITH, A. J.; MORRIS, S.; BERSUDER, P.; BARBER, J. L.; PAPACHLIMITZOU, A.; AL-SARAWI, H. A. Microbial water quality and sedimentary faecal sterols as markers of sewage contamination in Kuwait. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, p. 689-698, 2015.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M. I.; CÁCERES, J.; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v. 75, p. 329-336, 2003.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MEAD, R. N.; MORGAN, J. B.; AVERY, G. B.; KIEBER, R. J.; KIRK, A. M.; SKRABAL, S. A.; WILLEY, J. D. Occurrence of the artificial sweetener sucralose in coastal and marine waters of the United States. **Marine Chemistry**, v. 116, p. 13-17, 2009.

MELIÁN, E. P.; HENRÍQUEZ-CÁRDENES, E.; DÍAZ, O. G.; RODRÍGUEZ, J. M. D. Study of adsorption and degradation of dimethylphthalate on TiO₂ - based photocatalysts. **Chemical Physics**, v. 475, p. 112-118, 2016.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN; L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp : a convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 45, p. 31-34, 1982.

MORAES JR, J. R.; BIDOIA, E. D. Colour degradation of simulated textile effluent by electrolytic treatment and ecotoxicological evaluation. **Water Air Soil Pollut**, 226:402, 2015.

MORTENSEN, A. Sweeteners permitted in the European Union: safety aspects. **Scandinavian Journal of Food and Nutrition**, v. 50, nº 3, p. 104-116, 2006.

NÖDLER, K.; TSAKIRI, M.; ALOUPI, M.; GATIDOU, G.; STASINAKIS, A. S.; Tobias LICHA, T. Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 282-290, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, nº 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, nº 1, p. 123-130, 2013.

OPPENHEIMER, J.; EATON, A.; BADRUZZAMAN, M.; HAGHANI, A. W.; JACANGELO, J. G. Occurrence and suitability of sucralose as an indicator compound of wastewater loading to surface waters in urbanized regions. **Water Research**, v. 45, p. 4019-4027, 2011.

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K. Y-H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR, F. G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330-337, 2009.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **ENGEVISTA**, v. 14, nº 2, p. 127-134, 2012.

PALOMINOS, R.; FREER, J.; MONDACA, M. A.; MANSILLA, H. D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 193, p. 139-145, 2008.

PANE, D. Q. **Desenvolvimento, validação e aplicação de metodologia para determinação de edulcorantes por HPLC**. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

PANE, D. Q.; DIAS, C. B.; MEINHART, A. D.; BALLUS, A. A.; GODOY, H. T. Evaluation of the sweetener content in diet/light/zero foods and drinks by HPLC-DAD. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, nº 11, p. 6900-6913, 2015.
PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 131-144, 2002.

PUNTURAT, V.; HUANG, K-L. Degradation of acesulfame in aqueous solutions by electro-oxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 286-294, 2016.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, nº 151, p. 10-18, 2009.

RIBANI, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, nº 5, p. 771-780, 2004.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 83, p. 4614-4648, 2011.

RODERO, A. B.; RODERO, L. S.; AZOUBEL, R. Toxicity of sucralose in humans: a review. **International Journal Morphology**, v. 27, nº 1, p. 239-244, 2009.

RODRIGUES, F. R.; SALDANHA T.; BARBOSA M. I. M. J.; Avaliação da presença de edulcorantes nos rótulos de produtos alimentícios. **Acta Tecnológica**, v. 7, nº 1, p. 38-43, 2012.

RODRÍGUEZ, E. M.; MÁRQUEZ, G.; TENA, M.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J. Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 44-53, 2015.

ROY, J. W.; VAN STEMPVOORT, D. R.; BICKERTON, G. Artificial sweeteners as potential tracers of municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 89-93, 2014.

SANG, Z.; JIANG, Y.; TSOI, Y-K.; LEUNG, K. S-Y. Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. **Water Research**, v. 52, p. 260-274, 2014.

SCHEURER, M.; BRAUCH, H-J.; LANGE, F. T. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer

treatment (SAT). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, p. 1585-1594, 2009.

SCHEURER, M.; STORK, F. R.; BRAUCH, H-J.; LANGE, F. T. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. **Water Research**, v. 44, p. 3573-3584, 2010.

SCHEURER, M.; SCHMUTZ, B.; HAPPEL, O.; BRAUCH, H-J.; WÜLSER, R.; STORCK, F. R. Transformation of the artificial sweetener acesulfame by UV light. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 425-432, 2014.

SILVA, M. C.; TORRES, J. A.; VASCONCELOS de SÁ, L. R.; CHAGAS, P. M. B.; FERREIRA-LEITÃO, V. S.; CORRÊA, A. D. The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 89, p. 122-129, 2013.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, nº 3, p. 382-386, 2013.

STOLTE, S.; STEUDTE, S.; SCHEBB, N. H.; WILLENBERG, I.; STEPNOWSKI, P. Ecotoxicity of artificial sweeteners and stevioside. **Environment International**, v.60, p. 123-127, 2013.

SUBEDI, B.; KANNAN, K. Fate of artificial sweeteners in wastewater treatment plants in New York State, U.S.A. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 13668-13674, 2014.

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; SINHA, R. K.; YAMASHITA, N.; BALASUBRAMANIAN, V. G.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products, including psychoactive and illicit drugs and artificial sweeteners, in five sewage treatment plants in India. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, nº 4, p. 2882-2891, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno temático: Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Instituto de Química. **Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP** – Campinas, 2004.

THOMAIDIS, N. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; BLETSSOU, A. A. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. **Global NEST Journal**, v. 14, nº 1, p. 72-79, 2012.

TRAN, N. H.; HU, J.; LI, J.; ONG, S. L. Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. **Water Research**, v.48, p. 443-456, 2014.

TRAN, H. T. T.; KOSSLICK, H.; IBAD, M. F.; FISCHER, C.; BENTRUP, U.; VUONG, T. H.; NGUYEN, L. Q.; SCHULZ, A. Photocatalytic performance of highly active

brookite in the degradation of hazardous organic compounds compared to anatase and rutile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 647-658, 2017.

VAN STEMPVOORT, D. R.; ROY, J. W.; BROWN, S. J.; BICKERTON, G. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. **Journal of Hydrology**, v. 401, p. 126-133, 2011.

VAN STEMPVOORT, D. R.; ROY, J. W.; GRABUSKI, J.; BROWN, S. J.; BICKERTON, G.; SVERKO, E. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. **Science of the Total Environment**, p. 348-359 e 461-462, 2013.

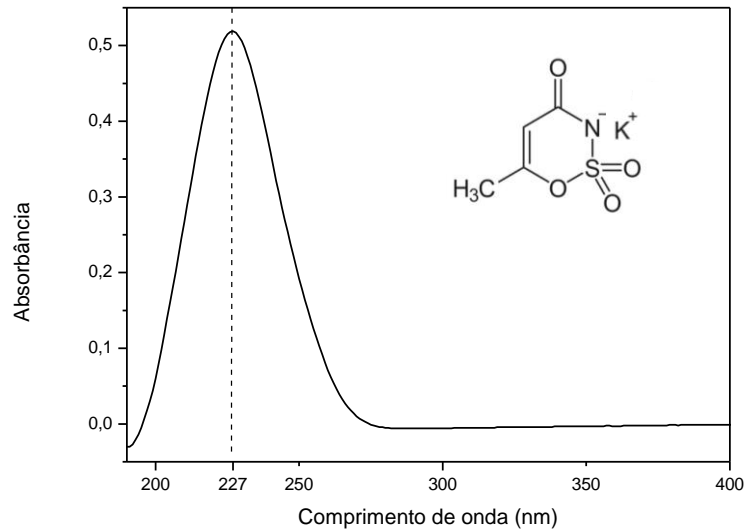
WOLF, L.; ZWIENER, C.; ZEMANN, M. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 8-19, 2012.

XU, Z.; JING, C.; LI, F.; MENG, X. Mechanisms of photocatalytical degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 2349-2354, 2008.

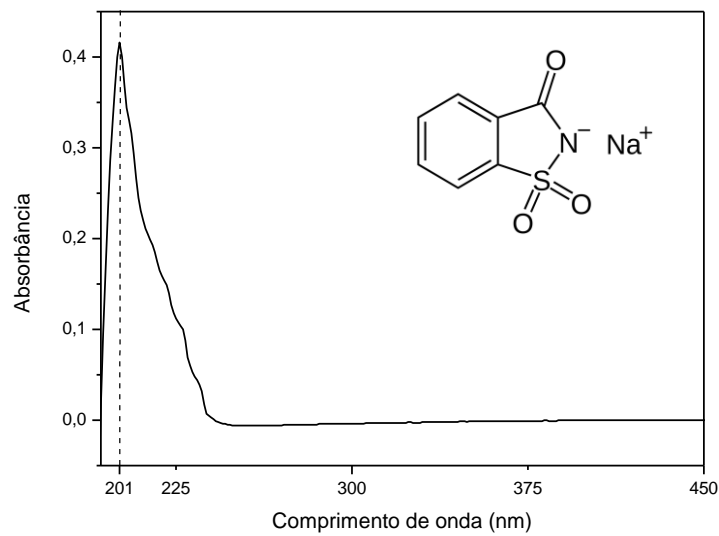
ZHAO, C.; PELAEZ, M.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K. E. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyluracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. **Catalysis Today**, v. 224, p. 70-76, 2014.

ZHENG, S.; CAI, Y.; O'SHEA, K. E. TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 210, p. 61-68, 2010.

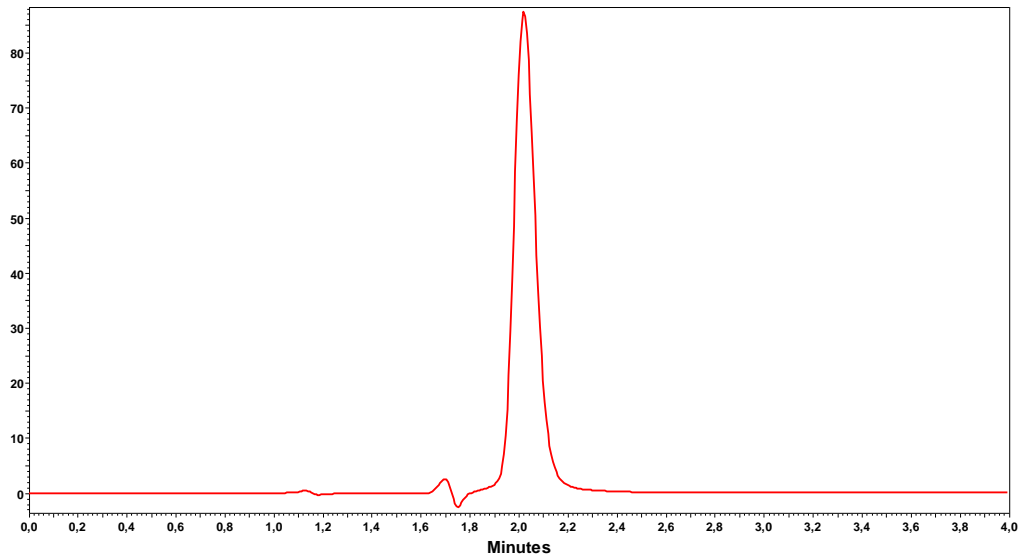
ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, nº 3, p. 319-325, 1998.

APÊNDICE A**ESPECTROS DE ADSORÇÃO DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC****FIGURA A.1 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO**

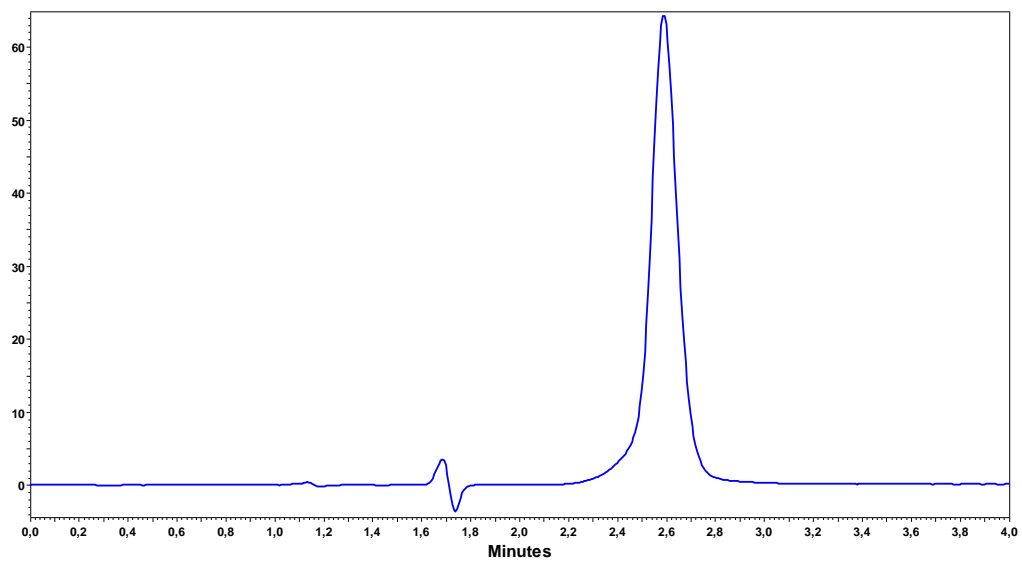
FONTE: A autora (2017).

FIGURA A.2 – ESPECTRO DE ADSORÇÃO DA SACARINA DE SÓDIO

FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE B**CROMATOGRAMAS DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC****FIGURA B.1 – CROMATOGRAMA DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO E O SEU RESPECTIVO TEMPO DE RETENÇÃO. [ACE-K] = 20 mg L⁻¹**

FONTE: A autora (2017).

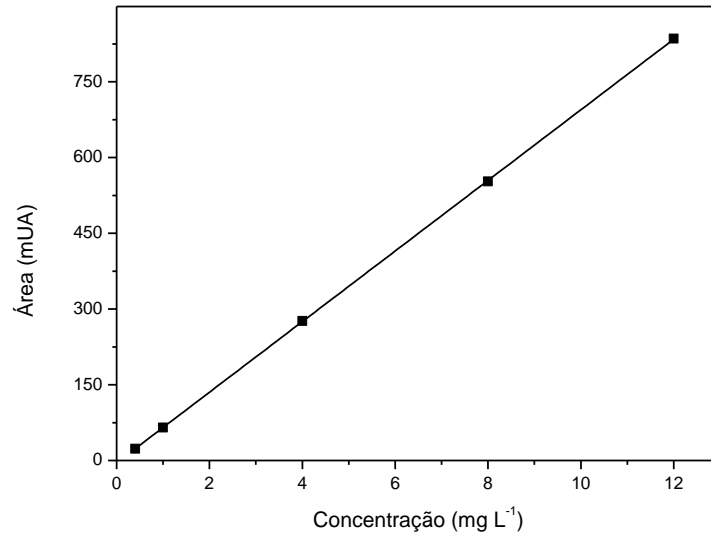
FIGURA B.2 – CROMATOGRAMA DA SACARINA E O SEU RESPECTIVO TEMPO DE RETENÇÃO. [SAC] = 20 mg L⁻¹

FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE C

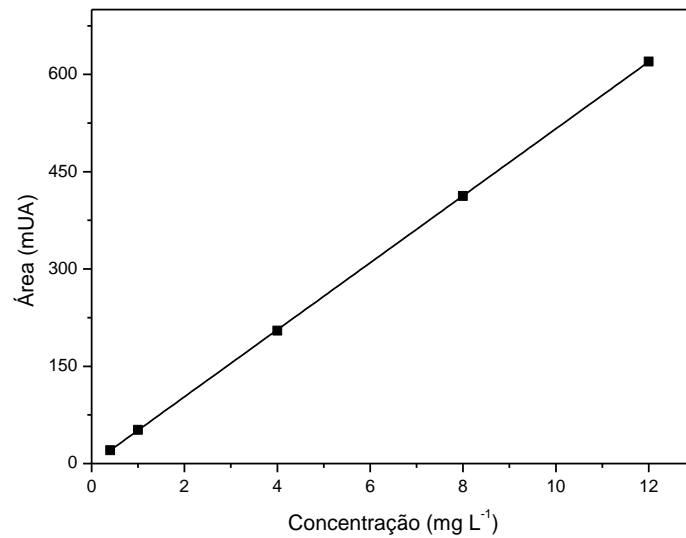
CURVAS ANALÍTICAS DOS EDULCORANTES ACE-K E SAC

FIGURA C.1 – CURVA ANALÍTICA DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO



FONTE: A autora (2017).

FIGURA C.2 – CURVA ANALÍTICA DA SACARINA DE SÓDIO



FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE D

DADOS CROMATOGRÁFICOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO ACE-K E DA SAC

TABELA D.1 – DADOS CROMATOGRÁFICOS OBTIDOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO
ACESSULFAME DE POTÁSSIO E DA SACARINA DE SÓDIO

	ACE-K	SAC
Equação da reta	$y = 69,899x - 4,596$	$y = 51,649x - 0,327$
R^2	0,9999	0,9999
LD (mg L ⁻¹)	0,045	0,039
LQ (mg L ⁻¹)	0,152	0,132

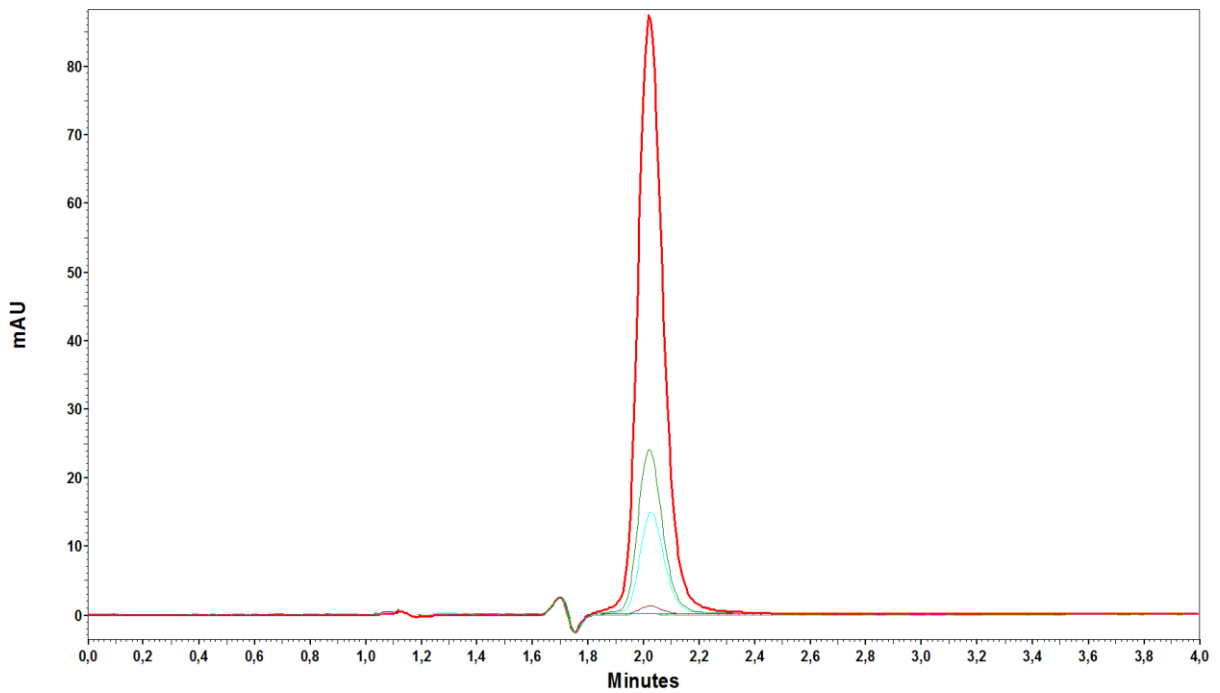
R^2 = coeficiente de determinação; LD = limite de detecção e LQ = limite de quantificação

FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE E

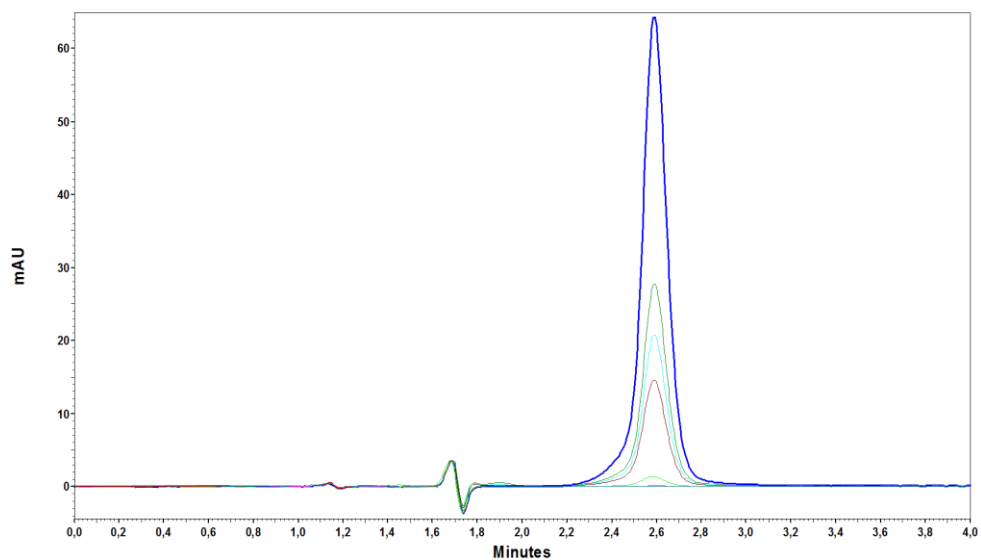
PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K E DA SAC

FIGURA E.1 – PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DO ACESSULFAME DE POTÁSSIO. CONDIÇÕES: [ACE-K] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 E [TiO₂] = 375 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

FIGURA E.2 – PERFIL CROMATOGRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DA SACARINA DE SÓDIO. CONDIÇÕES: [SAC] = 20 mg L⁻¹, pH = 6 E [TiO₂] = 375 mg L⁻¹

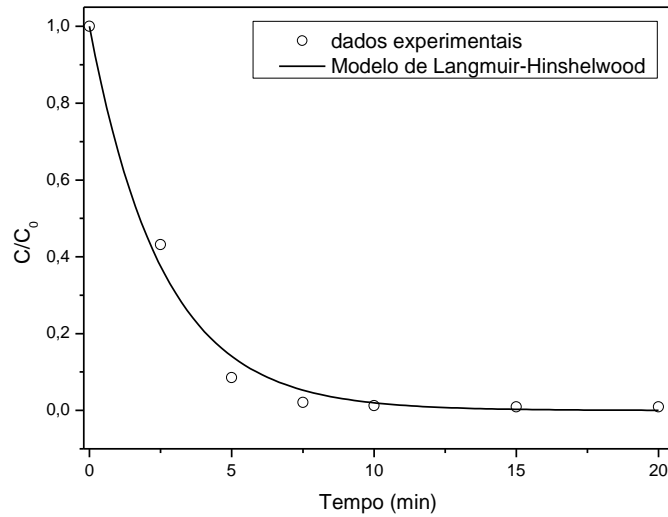


FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE F

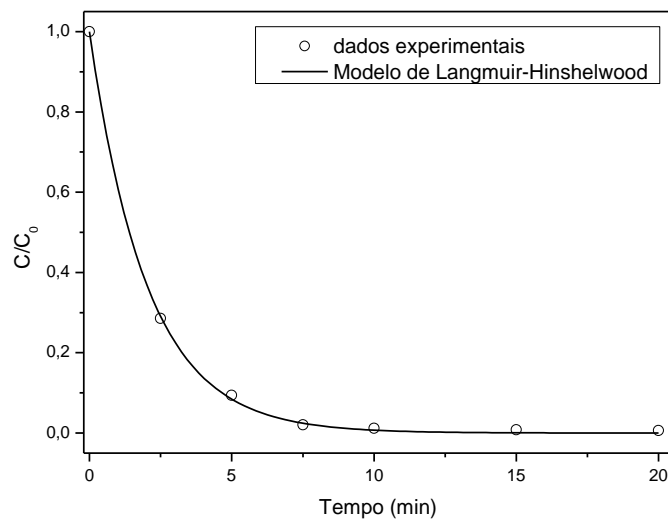
AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA O ACE-K

FIGURA F.1 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 4$ e $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$



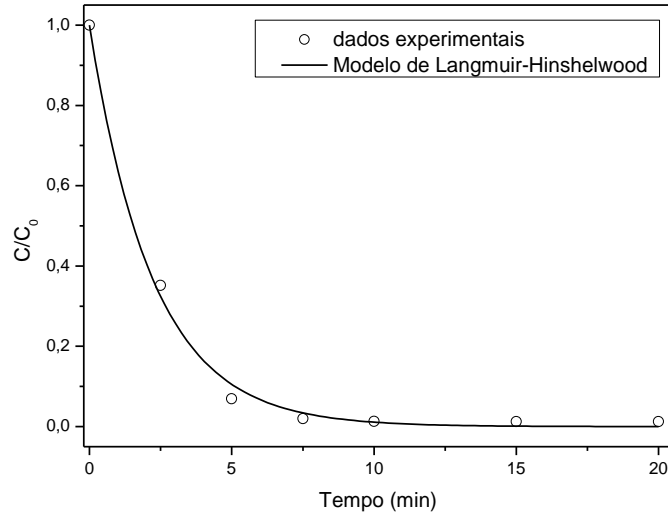
FONTE: A autora (2017).

FIGURA F.2 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 4$ e $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$



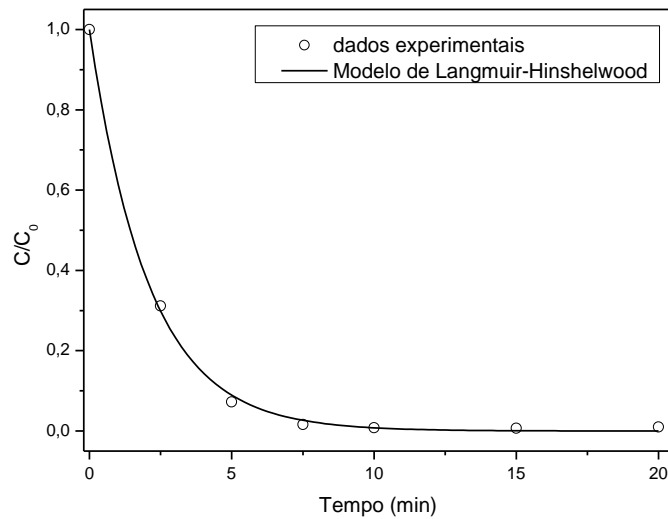
FONTE: A autora (2017).

FIGURA F.3 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 8$ e $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$



FONTE: A autora (2017).

FIGURA F.4 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO ACE-K 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 8$ e $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$

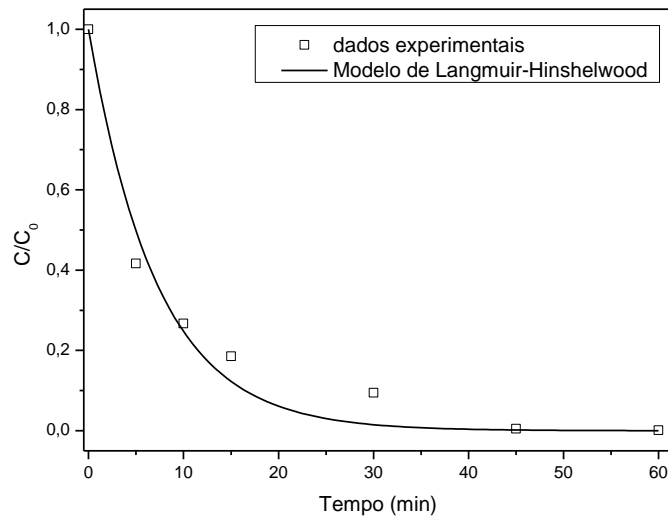


FONTE: A autora (2017).

APÊNDICE G

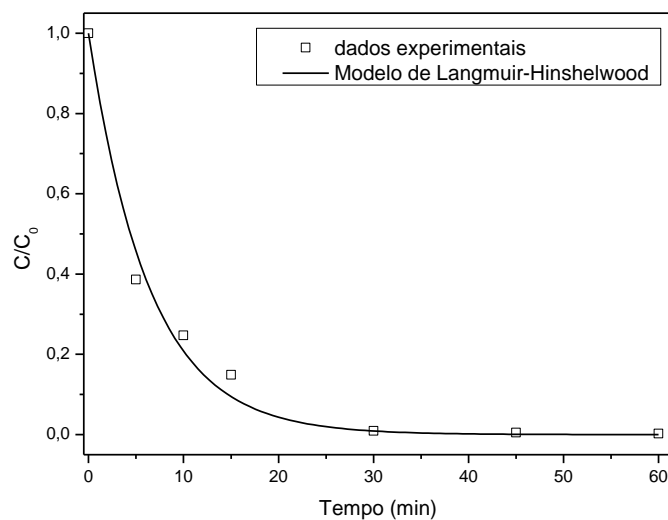
AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA A SAC

FIGURA G.1 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 4$ e $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg L}^{-1}$



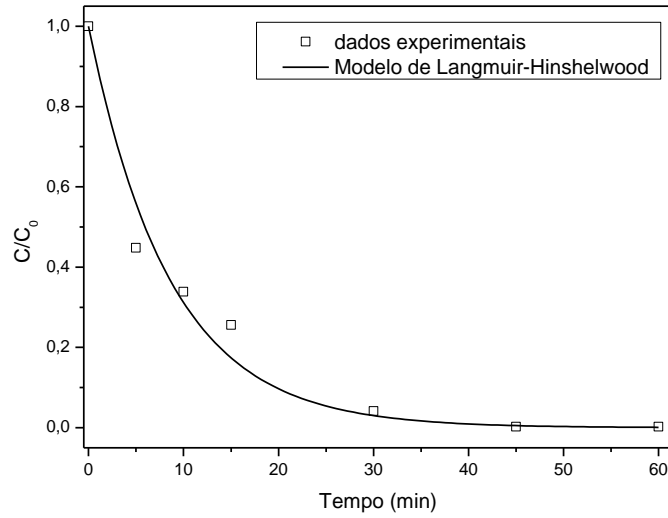
FONTE: A autora (2017).

FIGURA G.2 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 4$ e $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$



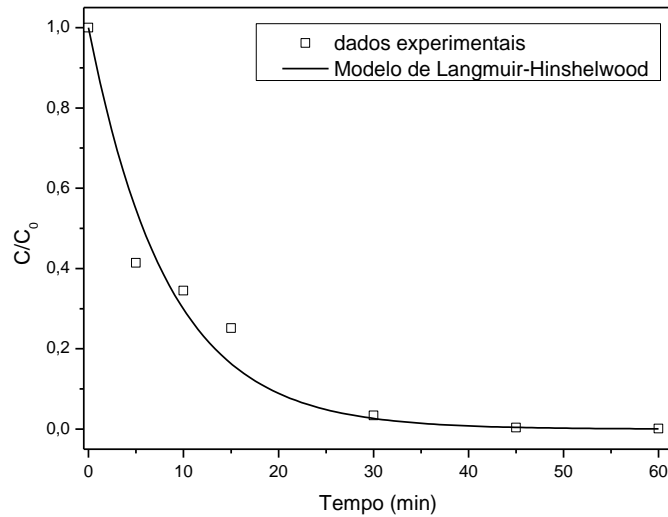
FONTE: A autora (2017).

FIGURA G.3 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DA SAC 20 mg L⁻¹, pH = 8 e [TiO₂] = 250 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).

FIGURA G.4 – AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS DE DEGRADAÇÃO DO SAC 20 mg L⁻¹, pH = 8 e [TiO₂] = 500 mg L⁻¹



FONTE: A autora (2017).