



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE OXIDANTES E CATALISADORES
DE TiO_2 B-N-CODOPADO NA DEGRADAÇÃO DE ASPARTAME**

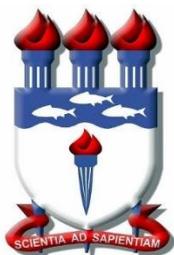
JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió - AL



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA – PPGQB

JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE OXIDANTES E CATALISADORES
DE TiO_2 B-N-CODOPADO NA DEGRADAÇÃO DE ASPARTAME

Maceió – Al
Agosto de 2018

JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE OXIDANTES E CATALISADORES
DE TiO_2 B-N-CODOPADO NA DEGRADAÇÃO DE ASPARTAME**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como pré-requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Co-orientador: Prof. Dr. Dionysios Demetriou Dionysiou

Maceió – Al

Agosto de 2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

D812e Duarte, José Leandro da Silva.
Estudo da influência de oxidantes e catalisadores de tio₂ b-n-codopado na
degradação de aspartame / José Leandro da Silva Duarte – 2019.
136 f.: il. color.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Co-orientador: Dionysios Demetriou Dionysiou.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de
Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 113-128.
Anexos:129-136.

1. Aspartame. 2. Fotocatálise. 3. Luz solar.4. Nanoestruturas. 5.
Edulcorantes. I. Título.

CDU: 641.56



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



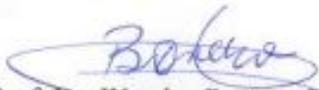
FOLHA DE APROVAÇÃO

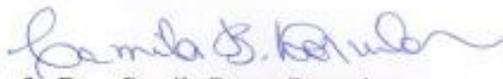
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **JOSÉ LEANDRO DA SILVA DUARTE** intitulada: “**Estudo da influência de oxidantes e catalisadores de TiO₂ B-N-Codopado na degradação de aspartame**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 31 de agosto de 2018, às 14h, na sala de Aulas da Pós-Graduação do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA:

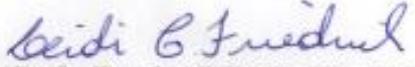

Prof. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Dionysios Demetriou Dionysiou
(Coorientador – Universidade de Cincinnati)


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/UFAL - Arapiraca)


Prof. Dra. Camila Braga Dornelas
(Esenfar/UFAL)


Prof. Dr. Lucas Meili
(CTEC/UFAL)


Prof. Dra. Leidi Cecilia Friedrich
(UFPR – Setor Palotina)

Essa tese é dedicada ao meu grande Avô, amigo e ídolo, Durval Euclídes da Silva (*in memoriam*), por sempre ter acreditado e incentivado os nossos ideais. Te prometi que seria Doutor, meu “vô”. Amo-te, Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força nas horas mais complicadas.

A minha SUPER Mãe Ginaura da Silva Duarte, pai Edson Duarte e avó-mãe Josefa Firmino da Silva.

Aos meus irmãos-amigos, Tiago Duarte, Elena Maria e Filipe Duarte, sempre presentes.

A minha namorada e companheira para vida, Amanda Priscilla Pereira Rocha, pela força e suporte indispensável nos momentos mais decisivos.

A minha Orientadora Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, que agiu como mãe e apostou nesses grandes sonhos que tivemos e realizamos. Muito obrigado, Professora, por todos os ensinamentos e puxões de orelha desde a iniciação científica, mestrado e agora doutoramento.

To Dr. Dionysios (Dion) Demetriou Dionysiou for having received me in his laboratory and contributed decisively in this work, as well as the staff of his research group in Cincinnati, especially Wael Abdelraheem and Abdulaziz Al-Anazi.

Aos professores da Pós Graduação do IQB, especialmente os que tive o prazer de estudar, Ruth, Mário, Fabiane, Janaína, Josué e Simoni. Em especial, Prof Tonholo, Adriana e Nivaldo.

Aos Amigos de batalha, José Ricardo, Vanderson Barbosa, Lúcio Gomes, Alice Ferro e Jéssica Melo pela amizade e ensinamentos compartilhados.

Ao pessoal que compõe a secretaria e pessoal da limpeza, sempre dispostos a ajudar.

Por fim, a todos que participaram direta e indiretamente dessa jornada.

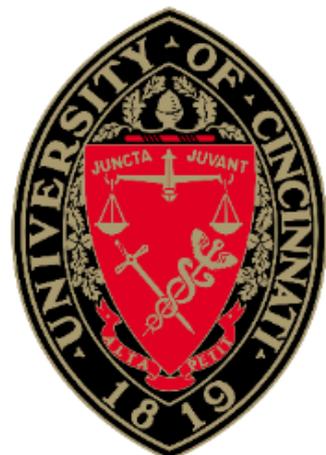
AGRADECIMENTOS ESPECIAIS



Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS



Meus Agradecimentos

Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu,
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.

Ana Vilela

RESUMO

Adoçantes artificiais (AS) são uma nova classe de compostos químicos utilizados em alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal, são consumidos diariamente em quantidades consideráveis. Um dos adoçantes mais utilizados no mundo é o aspartame (ASP), cerca de 180 vezes mais doce que o açúcar. A presença de ASP na água foi identificada como potencialmente causadora de problemas de saúde humana e animal. Problemas de ordem mental e hepáticos já foram relatados. Diante da controvérsia em torno do ASP, do seu uso em larga escala mundial e da sua possível bioacumulação, decidiu-se utilizá-lo como poluente modelo. Neste estudo, investigou-se a degradação e mineralização de ASP por luz solar / TiO_2 codopado por B-N na presença de oxidantes comuns (isto é, H_2O_2 , ácido Peracético e Persulfato). O papel da concentração de oxidantes, a dosagem do catalisador, a concentração inicial de poluentes e os efeitos da matriz aquosa com água real de influente secundário foram investigados. Para entender o efeito sinérgico dos oxidantes na atividade de TiO_2 codopado em B-N e a eficiência em água real, foram realizadas análises para quantificar os radicais. O TiO_2 codopado por B-N é um catalisador produzido no laboratório. Um método hidrotérmico foi empregado para a síntese do catalisador. XRD, XPS, TEM, HR-TEM e BET foram empregados para a caracterização do catalisador. Os resultados mostraram alta eficiência do catalisador na remoção do poluente. Atingindo 100% de remoção em 30 e 90 minutos para 2,5 e 50 μM ASP, respectivamente. A mesma remoção completa de ASP também foi obtida por 0,5 g / L de BN- TiO_2 / 1,0 mM PS em apenas 15 min. No entanto, a adição de oxidantes de H_2O_2 ou PAA ao sistema ASP / BN- TiO_2 nas mesmas condições diminuiu a degradação de ASP, o que foi corroborado pela análise de mineralização, BN- TiO_2 alcançou cerca de 65% de remoção de COT e porcentagem similar de nitrogênio orgânico. A quantificação de radicais indicou que a combinação de métodos que geram o mesmo tipo de oxidantes, pode causar inibição por recombinação. O sistema PS / BN- TiO_2 foi mais eficaz na remoção (100%) do ASP em amostra real, uma vez que o B-N- TiO_2 sozinho não conseguiu isso. Outro resultado interessante foi o monitoramento e identificação de 8 ácidos carboxílicos de cadeia curta, foram conduzidas reações homogêneas e heterogêneas, simples e combinadas (oxidantes – catalisador), a partir das quais foram identificados, quantificados e monitorados esses ácidos. Dentre os compostos estudados, o ácido oxálico se mostrou presente em todos os experimentos e o ácido acético se mostrou como refratário. Uma alternativa ecologicamente correta devido à possibilidade de redução da dose de catalisador com alto efeito catalítico foi apresentada.

Palavras-chave: Aspartame, B-N- TiO_2 , fotocatalisadores, luz solar, nanomateriais.

ABSTRACT

Artificial sweeteners (AS) are a new class of chemical compounds used in food, beverages, pharmaceuticals and personal care products, they are consumed daily basis in considerable quantities. One of the most used sweeteners in the world is aspartame (ASP), about 180 times sweeter than sugar. The presence of ASP in water has been identified as potentially causing human and animal health problems. Mental and liver problems have been reported. In the face of the controversy surrounding the ASP, its wide use in the world and its possible bioaccumulation, it was decided to use it as a model pollutant. In this study, the degradation and mineralization of ASP by solar / TiO₂codoped by B-N in the presence of common oxidants (ie, H₂O₂, peracetic acid and persulfate) was investigated. The role of oxidant concentration, catalyst dosage, initial concentration of pollutants and the effects of the water matrix using deionize water and secondary influent were investigated. To understand the synergistic effect of the oxidants on the activity of TiO₂codoped in B-N and the efficiency in real water, analyzes were performed to quantify the radicals. TiO₂codoped by B-N is a homemade catalyst. A hydrothermal method was employed for the synthesis of the catalyst. XRD, XPS, TEM, HR-TEM and BET were used for characterization of the catalyst. The results showed high efficiency of the catalyst in the removal of the pollutant. Achieve 100% removal in 30 and 90 minutes for 2.5 and 50 μM ASP, respectively. The same complete removal of ASP was also obtained by 0.5 g / L of BN-TiO₂ / 1.0 mM PS in only 15 min. However, the addition of H₂O₂ or PAA oxidants to the ASP / BN-TiO₂ system under the same conditions decreased ASP degradation, which was corroborated by the mineralization analysis, BN-TiO₂ reached about 65% TOC removal and percentage organic nitrogen. The quantification of radicals indicated that the combination of methods that generate the same type of oxidants, can cause inhibition by recombination. The PS / BN-TiO₂ system was more effective at removing (100%) the ASP in real sample, since B-N-TiO₂ alone did not achieve this. Another interesting result was the monitoring and identification of 8 short - chain carboxylic acids, homogeneous and heterogeneous reactions, simple and combined (oxidates - catalysts), from which these acids were identified, quantified and monitored. Among the compounds studied, oxalic acid was present in all experiments and acetic acid showed to be refractory. An ecologically correct alternative due to the possibility of reducing the dose of catalyst with high catalytic effect was presented.

Keywords: Aspartame, B-N-TiO₂, photocatalysts, solar light, nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Porcentagem da quantidade de água em suas variadas localizações.

Figura 2: Valores de eficiência da degradação de adoçantes via radical hidroxila.

Figura 3: Cromatograma de aspartame [ASP] = 100 mg/L; Água 70% : Metanol 30%.

Figura 4: Mecanismos de oxidação do aspartame.

Figura 5: Classificação dos POAs. Os processos individuais estão em branco; os investigados em laboratório e escala piloto em cinza; e os testados apenas em laboratório (preto).

Figura 6: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor TiO_2 .

Figura 7: Estruturas cristalinas de polimorfos de TiO_2 rutilo (tetragonal), brokita (ortorrômbico) e anatase (tetragonal).

Figura 8: Espectro de absorção do TiO_2 comparado com o espectro solar.

Figura 9: Representação esquemática dos três anatase N-B co-dopados TiO_2 . Gráfico de densidade de rotação o modelo super celular correspondente (Ti em azul, O em cinza, B em verde e N em vermelho). O spin desemparelhado (amarelo) é essencialmente localizado no átomo de N em todos os três casos.

Figura 10: Ilustração do funcionamento do catalisador flutuante, ativo sob irradiação solar.

Figura 11: Mecanismo geral de fotoativação do catalisador B-N-codopado TiO_2 e aspartame sendo degradado.

Figura 12: Espectros de DRX de nanopartículas de TiO_2 e NBT preparados a diferentes % de dopagem e temperaturas de calcinação.

Figura 13: Micrografias de TEM e HR-TEM e análise de partículas para 12NBT-350 (e -TEM, f -Distribuição do tamanho de partícula e tamanho médio de 70 partículas candidatas, g -Imagem HR-TEM (inserção: padrão SAED)e h - Padrões SAED modelados (feitos pelo software CrysTBox Server (v 1.1)).

Figura 14: A Textura de superfície e análise fotoeletrônica de catalisadores:(a) isoterma de adsorção-dessorção de N₂ (b) Largura média dos poros (por BET) e área superficialBET para diferentes catalisadores(c) Volume de poro vs. diâmetro de poros (inserção: volume médio de poros de BJH de diferentes catalisadores).

Figura 15: Análise de superfície XPS para 12NBT-350.

Figura 16: Reator autoclave hidrotérmico utilizado para síntese de nanomateriais.

Figura 17: Reator fotocatalítico com simulação solar.

Figura 18: espectro de luz emitido pelo simulador de luz solar em função da irradiância no centro do reator de placas de Petri.

Figura 19: Sistema de reabastecimento de águas subterrâneas GWRS (Orange County, CA, EUA)

Figura 20: Reações teste para fotoestabilidade de aspartame frente exposição à luz. [ASP] = 2,5 µM.

Figura 21: Efeito da carga de catalisador na degradação de 2,5 µM ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.

Figura 22: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes dosagens do B-N-TiO₂.

Figura 23: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes às experiências de degradação em diferentes doses de catalisador.

Figura 24: Eficiência do catalisador na degradação de $2,5 \mu\text{M}$ de ASP, após 5 reutilizações. $[\text{B-N-TiO}_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$.

Figura 25: Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de $2,5 \mu\text{M}$ ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.

Figura 26: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de H_2O_2 , na presença e ausência de luz solar.

Figura 27: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de H_2O_2 para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.

Figura 28: Efeito da concentração de PAA na degradação de $2,5 \mu\text{M}$ ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.

Figura 29: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de PAA, na presença e ausência de luz solar.

Figura 30: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de PAA para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.

Figura 31: Efeito da concentração de Persulfato na degradação de $2,5 \mu\text{M}$ ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.

Figura 32: Curvas de *Pseudo-segunda-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de PS, na presença e ausência de luz solar.

Figura 33: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de PS para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.

Figura 34: Efeito da concentração dos oxidantes nos valores dos k_{obs} . Correlação entre k_{obs} (min^{-1}) e a porcentagem de redução da concentração do ASP para as condições otimizadas.

Figura 35: Comportamento do pH durante os processos reacionais homogêneos e heterogêneo.

Figura 36: Efeito de diferentes oxidantes na atividade do fotocatalisador, para degradação de 2,5 μM de ASP.

Figura 37: Esquema reacional entre ácido tereftálico e radicais hidroxila.

Figura 38: Monitoramento dos radicais hidroxila em solução, em função do tempo reacional.

Figura 39: Esquema reacional entre ácido *p*-hidroxibenzóico e radicais sulfato.

Figura 40: Monitoramento dos radicais sulfato em solução, em função do tempo reacional.

Figura 41: Remoção de 50 μM de ASP em função do tempo para os processos homogêneos, heterogêneo e combinados.

Figura 42: Redução do TOC em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo.

Figura 43: Evolução de nitrato em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

Figura 44: Evolução de nitrito em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

Figura 45: Liberação de amônia em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

Figura 46: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando B-N-TiO₂.

Figura 47: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando H₂O₂.

Figura 48: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando PAA.

Figura 49: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando PS.

Figura 50: Degradação de aspartame, via processos homogêneos e heterogêneos, em solução de água deionizada (SQW) e água real oriunda de influente secundário (SWI).

Figura 51: Correlação entre a remoção de ASP via sistema B-N-TiO₂/luz solar, e a quantidade de radicais hidroxila no meio reacional, em solução de água deionizada (SQW) e água real oriunda de influente secundário (SWI).

Figura 52: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [B-N-TiO₂] = 1,5 g L⁻¹.

Figura 53: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mM}$.

Figura 54: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{PAA}] = 2,0 \text{ mM}$.

Figura 55: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{PS}] = 2,0 \text{ mM} + \text{luz solar}$.

Figura 56: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{PS}] = 2,0 \text{ mM}$ (reação escura).

Figura 57: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{B-N-TiO}_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1} + [\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mM}$.

Figura 58: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{B-N-TiO}_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1} + [\text{PAA}] = 2,0 \text{ mM}$.

Figura 59: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[\text{B-N-TiO}_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1} + [\text{PS}] = 2,0 \text{ mM}$.

Figura 60: Esquema reacional simplificado baseado nos dados de cromatografia líquida e mineralização, para degradação de aspartame.

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Descrição dos compostos estudados por Scheurer, presentes em águas residuais.

Tabela 2: Parâmetros da espectroscopia de massas dos cinco analíticos estudados por Sun e colaboradores.

Tabela 3: Concentrações dos compostos ($\mu\text{g kg}^{-1}$, peso seco) no lodo cru e digeridos.

Tabela 5: Lista detalhada dos reagentes utilizados.

Tabela 6: Influyente secundário, parâmetros médios de qualidade da água conforme fornecido pela instalação OCWD GWRS (Fountain Valley, CA, EUA).
<https://www.ocwd.com/media/6822/2017-gwrs-annual-report.pdf>

Tabela 7: Dados dos experimentos de mineralização utilizando 50 μM de ASP, após 90 minutos de reação. (1,5 g/L do B-N-TiO₂ e 2,0 mM para os oxidantes)

Tabela 8: Ácidos carboxílicos de cadeia curta presentes na oxidação do ASP.

Tabela 9: Compostos não identificados referente aos experimentos para detecção de ácidos carboxílicos de cadeia curta.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Adoçantes Artificiais
ASP	Aspartame
PAA	Ácido peracético
PS	Persulfato
LC-MS	Cromatografia Líquida com espectroscopia de massa
XRD	Difração de Raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
UV	Ultravioleta
POAs	Processos Oxidativos Avançados
eV	Elétron Volt
HPLC	High performance liquid chromatography
PDA	Photodiode array detector
SWI	Água de Influyente secundário
GWRS	Sistema de Reabastecimento de Águas Subterrâneas
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
POEAs	Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados
5BZ	Ácido 5-benzil-3,6-dioxo-2-piperazinoacético
MS	Massa
TiO₂	Dióxido de Titânio
EF	Eletro-Fenton
DDB	Diamante Dopado com Boro
Pt	Platina
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
SAC	Sacarina
SUC	Sucralose
ACE	Acessulfame
MON	Matéria Orgânica Natural

PMS Peroximonossulfato
US Ultra-som
BV Banda de Valência
BC Banda de Condução
DSC Célulassolares de corante
PDS Peroxidissulfato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 Água: força motriz para o desenvolvimento	21
2.2 Água: Poluição e Preocupação	22
2.3 Adoçantes Artificiais (AA)	24
2.3.1 Processos de Oxidação aplicados na remoção de Adoçantes Artificiais	24
2.4 Aspartame (ASP)	27
2.4.1 Processos de Oxidação X Aspartame	31
2.5 Processos oxidativos avançados – POAs	32
2.5.1 POAs baseados em Ozônio	34
2.5.2 POAs baseados em UV	34
2.5.3 POEAs – Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados	35
2.5.4 POAs físicos	36
2.5.5 POAs catalíticos	37
2.5.5.1 Fotocatálise	37
2.6 TiO ₂ : Definições e aplicações	38
2.6.1 Dopagem: alterações estruturais para aprimoramento de efeito fotocatalítico	42
2.6.2 Dopagem: aplicações	44
2.6.3 TiO ₂ : dopagem com Boro e Nitrogênio	45

3 OBJETIVOS	49
3.1 Objetivo Geral	49
3.2 Objetivos específicos	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 Reagentes	50
4.2 Procedimentos Experimentais	51
4.2.1 Síntese do B-N- codopado TiO₂	51
4.2.2 Caracterização do B-N- codopado TiO ₂	51
4.2.3 O reator fotocatalítico	52
4.3 Análises e equipamentos	53
4.3.1 Determinação da Concentração Aspartame por HPLC	53
4.3.2 Mineralização	53
4.3.3 Aplicação em amostra de água real	53
4.3.4 Quantificação de Radicais hidroxila e Sulfato	54
4.3.5 Identificação e monitoramento de ácidos carboxílicos de cadeia curta	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 O catalisador: B-N-codopado TiO₂	56
5.2 Avaliação da fotoestabilidade do aspartame	60
5.3 Concentração do catalisador	61
5.4 Degradação de aspartame via oxidantes comuns	65

5.4.1 Peróxido de Hidrogênio	65
5.4.2 Ácido peracético	68
5.4.3 Persulfato	71
5.4.4 H ₂ O ₂ x PAA x Persulfato	74
5.5 B-N-TiO ₂ e os oxidantes.	75
5.5.1 Quantificação de radicais hidroxila e sulfato	76
5.6 Mineralização	81
5.6.1 Carbono Orgânico Total (TOC)	81
5.6.2 Cromatografia Iônica – Nitrito e Nitrato e Amônia	83
5.7 Aplicação em amostra de água real – Influyente Secundário (SWI)	88
5.8 Monitoramento de produtos de degradação do ASP: ácidos carboxílicos de cadeia curta	90
6 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos naturais do nosso planeta e vem de fontes abundantes e variadas. No entanto, as formas não-sustentáveis em que tem sido utilizada e os efeitos climáticos têm gerado escassez e graves problemas de abastecimento. Além da quantidade, a qualidade da água disponível para consumo está a ser questionada. A capacidade de poluir da população mundial excedeu o poder de recuperar os corpos de água, trazendo à tona discussões sobre a eficiência do tratamento de águas residuais. Com o avanço das tecnologias de análise, tem sido possível detectar em variados corpos aquáticos, cada vez mais compostos tóxicos para diversos níveis tróficos, tais como pesticidas, produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, higiene pessoal e adoçantes que são resistentes aos tratamentos convencionais (SHARMA et al., 2014; EBELE et al., 2017).

A preocupação com a escassez de água, a qualidade dos efluentes e dos recursos hídricos tem despertado grande interesse na comunidade científica, majoritariamente para o desenvolvimento de tecnologias capazes de promoverem tratamento adequado desses recursos. Os processos oxidativos avançados têm sido apontados como tecnologias promissoras para esse fim. Inúmeros trabalhos têm proposto novas metodologias buscando o tratamento de efluentes ou oxidação de compostos poluentes, no entanto, ainda existem consideráveis lacunas na determinação dos mecanismos reacionais envolvidos nos processos, como também na toxicidade do efluente tratado.

Atualmente, uma classe de compostos que tem gerado preocupação ambiental é a dos adoçantes artificiais (AA), que são utilizados regularmente em alimentos e bebidas e consumidos em consideráveis quantidades (BUERGE et al., 2009). O consumo de adoçantes artificiais está aumentando a cada ano, e hoje em dia existem mais de 6.000 produtos alimentares que contêm esses edulcorantes (MYERS, 2007; SHARMA et al., 2014). O mercado mundial de adoçantes artificiais movimenta mais de 500 milhões de dólares por ano (BENNETT, 2013 e SHARMA et al., 2014).

Um dos adoçantes mais utilizados no mundo e presente em muitos produtos é o aspartame (ASP) (Ácido (3S) -3-amino-4-[[[(2S)-1-metóxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il]amino]-4-oxobutanóico ou *N*-(*L*- α -Aspartyl)-*L*-phenylalanine, 1-methyl éster). Este

composto químico não é totalmente metabolizado no corpo humano e é liberado, acumulando-se no ambiente. Resíduos de adoçantes são liberados no meio ambiente principalmente através de águas residuais domésticas, resíduos domésticos e produtos farmacêuticos descartados. O aspartame, como também o acesulfame e a sucralose já foram encontrados nas águas subterrâneas dos países desenvolvidos da Europa (MYERS, 2007; SHARMA et al., 2014; SCHEURER & HEINZ-J et al., 2009).

Vários estudos têm identificado a presença de adoçantes em rios e águas subterrâneas, o que indica o potencial de contaminação causada por tais substâncias. Além do aumento da carga orgânica, os sub-produtos derivados do metabolismo humano e animal após o consumo de tais produtos, bem como os resultantes do processo de tratamento de águas residuais ineficientes potencializam o efeito poluente destes compostos. Principalmente, em se tratando de aspartame, efeitos prejudiciais a saúde já foram reportados, alterações metabólicas e hepáticas, acidoses e eventual cegueira. Neste contexto, novas tecnologias devem ser estudadas, a fim de obter métodos mais eficientes, não só para reduzir a carga orgânica do efluente, mas também a toxicidade devido à presença de produtos refratários (STEMPVOORT et al, 2011; SCHEURER et al, 2014; KOKOTOU et al, 2012; HOUTMAN et al, 2010 e LIN et al, 2017).

Nesse estudo, a degradação de ASP por luz solar/B-N-codopado TiO₂ em presença de oxidantes comuns foi investigada. A dopagem desse material fotoativo e de comprovada eficiência frente as mais variadas classes de compostos, bem como seus subprodutos, vem para ampliar sua aplicação ao possibilitar o uso de luz solar para sua ativação. O efeito da dose do catalisador, concentração inicial do poluente, concentração dos oxidantes, pH e matriz aquosa foram os parâmetros analisados. O papel da presença de oxidantes adicionais (i.e., H₂O₂, ácido peracético – PAA e persulfato de sódio - PS) na cinética de degradação do ASP também foi verificado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Água: força motriz para o desenvolvimento

A água é um dos principais recursos naturais do nosso planeta, no entanto, a utilização descontrolada, as formas não-sustentáveis de utilização e o tratamento inadequado dos resíduos aquosos têm criado escassez e graves problemas de abastecimento. Além da quantidade, a qualidade da água disponível para consumo tornou-se questionável. Atualmente, devido a avanços tecnológicos que permitiram o desenvolvimento de novas técnicas mais sensíveis, há a preocupação com antigos e novos compostos com capacidade poluidora relevante.

Outra questão de destaque, se refere ao aumento populacional acelerado sem o devido planejamento estrutural das cidades, principalmente em termos ambientais, o que acarreta em poluição de solos, lençóis freáticos e demais corpos aquáticos. O crescimento das cidades influi diretamente no desenvolvimento da indústria, principalmente alimentícia, afim de suprir a nova demanda, os processos que envolvem produção e captação de alimentos decorrem em uso de água, o que tem gerado preocupação no desenvolvimento de métodos mais sustentáveis, tanto para produzir os insumos, quanto para gerir os rejeitos. Segundo Telles (2002), cerca de 70% da água potável disponível no mundo é destinada aos aproveitamentos agrícolas, 20% à indústria e 10% ao abastecimento da população humana.

O planeta terra é abastecido das mais diversas riquezas naturais, principalmente no tocante a quantidade de água. Por vezes a terra é denominada “ Planeta água”, por outro lado, apesar de grande parte do planeta ser água, esse recurso encontra-se em formas e locais de difícil disponibilidade, deixando apenas uma pequena parcela própria para uso imediato. Pena (2014) apresenta a distribuição de água no mundo, onde aproximadamente 70% da superfície terrestre encontra-se coberta por água. No entanto, menos de 3% deste volume é de água doce (Figura 1), cuja maior parte está concentrada em geleiras (geleiras polares e neves das montanhas), restando uma ainda menor porcentagem de águas superficiais para as atividades humanas.

Figura 1: Porcentagem da quantidade de água em suas variadas localizações.



Fonte: (PENA, 2014)

Além do uso planejado e racional, outra maneira de minimizar o efeito poluidor crescente da população é através do tratamento do efluente, adequando-o tanto para descarte quanto para reuso. A reutilização de águas residuais para fins não potáveis, tais como (agrícola, paisagismo, manutenção dos cursos de água, industriais, reabastecimento de aquíferos, recreacionais), busca a redução do desperdício da água potável, destinando-a para fins mais nobres. Porém, as possíveis formas de reuso dependem das características do efluente, condições de aplicações, fatores locais e até mesmo o reuso interno na própria indústria ou o retorno dela ao ambiente. As características da água residual e o seu destino de reuso, determinarão o nível e o tipo de tratamento mais adequado a ser aplicado (VARGAS, 2008).

2.2 Água: Poluição e Preocupação

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial, trazem a necessidade de novos produtos e conseqüentemente, novos contaminantes estão sendo gerados e nem sempre os processos utilizados no tratamento de efluentes são eficientes para

removê-los por completo. Esses compostos persistentes conservam-se no efluente tratado e acumulam-se na água, no solo e nos sedimentos dos rios. Portanto, os denominados POPs, poluentes orgânicos persistentes, têm comprovadamente aumentado e tomado atenção de renomados grupos de pesquisa em todo mundo.

Produtos químicos e farmacêuticos são necessários para a saúde, produção de alimentos, manutenção da indústria e conseqüente bem estar econômico e social. Todavia, o frequente uso de tais compostos acarretou na introdução desses no ciclo da água, de onde eles podem atingir facilmente a cadeia alimentar. O uso de produtos químicos aumentará ainda mais com o crescimento, a saúde, a idade, e padrão de vida da população humana (KÜMMERER et al., 2018; BERNHARDT et al., 2017; CHRISTOU et al., 2017 e PALTIEL et al., 2016).

No que diz respeito à saúde e proteção ambiental, os tratamentos convencionais de efluente têm mostrado contribuições substanciais. Por outro lado, com o incremento de volume e diversidade dos compostos químicos, a poluição da água vem atingindo níveis mais elevados, o que ocasiona a diminuição da eficiência dos tratamentos convencionais de efluente e água potável (KÜMMERER et al., 2018).

Mesmo os tratamentos de água mais avançados têm suas limitações, o que inclui aumento da demanda energética, adição de outros reagentes químicos, remoção parcial ou não remoção para alguns poluentes e geração de subprodutos indesejados que podem ser mais tóxicos do que o poluente inicial (HANIGAN et al., 2015). Constatações recentes trazidas por Murphy e colaboradores (2016) demonstram que microplásticos não removidos totalmente se acumulam no meio ambiente. Já Alexandere colaboradores (2016) apresentaram estudos indicando que o processo oxidativo avançado baseado em ozonização pode induzir o aumento da transferência de genes de resistência antibiótica, aumento preferencial de bactérias oportunistas e fortes mudanças populacionais bacterianas (KÜMMERER et al., 2018).

Ademais, em termos globais, o cuidado com a água não pode ter soluções universais. Problemas diferentes nas mais variadas regiões e condições podem aparecer, tais como, vazamento de canos de esgoto, que podem acarretar em contaminação de lençóis freáticos ou chuvas fortes e de longa duração, que podem exacerbar a capacidade das plantas de tratamento de esgoto e resultar em vazamentos para os corpos aquáticos. Tudo isso somado ao fato de mais de 80% das águas residuais no mundo não receberem tratamento, trazem a necessidade de se pensar além das aplicações individuais e locais,

bem como de uma regulação mais forte e individualizada para compostos químicos (KÜMMERER et al., 2018).

2.3 Adoçantes Artificiais (AA)

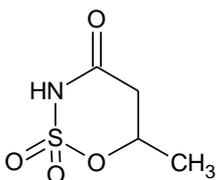
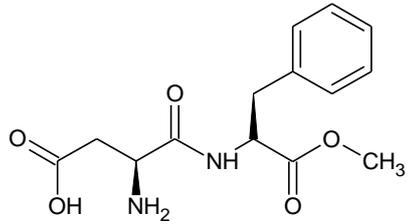
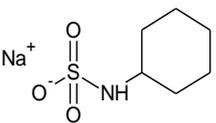
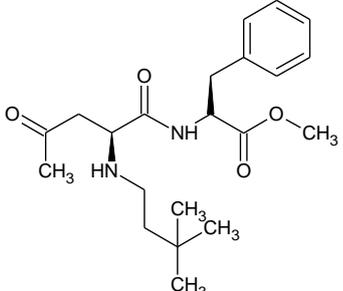
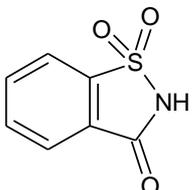
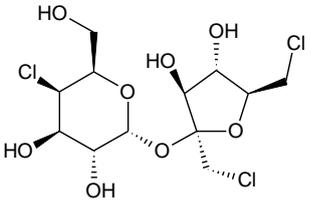
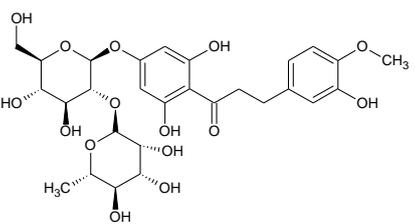
Atualmente, vários estudos têm identificado a presença de adoçantes em rios e águas subterrâneas, o que indica o potencial de contaminação causada por tais substâncias. Além do aumento da carga orgânica, os sub-produtos derivados do metabolismo humano e animal, bem como os resultantes de processos de tratamento de águas residuais ineficientes, potencializam o efeito poluente destes compostos. Neste contexto, novas tecnologias devem ser estudadas, a fim de obter métodos mais eficientes, não só para reduzir a carga orgânica do efluente, mas também a toxicidade devido à presença de produtos refratários.

Stempvoorte colaboradores (2011) identificaram a acessulfame nas águas subterrâneas em oitoc locais estudados espalhados pelo Canadá, incluindo três locais associados a fontes de águas residuais. Foi sugerida uma forte ligação entre a presença do acessulfame e águas residuais, todavia, se faz necessária investigação mais profunda no sentido de mapear outros possíveis focos de contaminação. Outra importante observação desse estudo foi a identificação de sacarina e ciclamato em águas subterrâneas, sugerindo o desenvolvimento de metodologias capazes de identificar múltiplos AA em uma amostra (STEMPVOORT et al., 2011).

Um estudo conduzido por Scheurer et al., (2009) em estações de tratamento de esgotos alemãs, buscou metodologia para detectar AA em matrizes aquáticas complexas. O trabalho foi motivado por lacunas na literatura oriundas da falta de informações plausíveis a respeito da excreção inalterada e do possível comportamento refratário frente aos tratamentos de águas residuais. Diante da ausência de métodos analíticos confiáveis e reprodutivos capazes de esclarecer os impactos ambientais, a literatura apresentada por Scheurer é de fundamental importância. O método desenvolvido permitiu a extração simultânea e análise de sete AA em águas residuais e de superfície. Os analitos estudados estão expostos na tabela 1 (SCHEURER et al., 2014).

A presença desses compostos em amostras obtidas em aquífero e águas superficiais comprovam remoção incompleta pelos processos de purificação das águas residuais (SCHEURER et al., 2014).

Tabela 1: Descrição dos compostos estudados por Scheurer, presentes em águas residuais.

Composto	Estrutura química	Composto	Estrutura química
N° CAS		N° CAS	
Massa Molecular (MM)		Massa Molecular (MM)	
Acessulfame		Aspartame	
CAS: 33665-90-6		CAS: 22839-47-0	
MM: 163,2 g / mol		MM: 294,3 g / mol	
(Sódio) ciclamato		Neotame	
CAS: 139-05-9		CAS: 165450-17-9	
MM: 178,2 g / mol		MM: 378,5 g / mol	
Sacarina		Sucralose	
CAS: 81-07-2		CAS: 56038-13-2	
MM: 183,2 g / mol		MM: 397,6 g / mol	
Neohesperidina dihidrochalcona (NHDC)			
		CAS: 20702-77-6	
		MM: 612,6 g / mol	

Fonte: SCHEURER et al., 2014.

Os AA vêm sendo utilizados como substitutos do açúcar em uma quantidade considerável de alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos e produtos sanitários, tais como enxaguantes bucais, em todo mundo (LANGE et al., 2012). Por proporcionar baixo teor calórico, são integrantes dos mais diversos produtos dietéticos (KROGER et al., 2006). Existe uma variada quantidade de adoçantes artificiais disponíveis no

mercado, com destaque para os mais populares, aspartame, sacarina, sucralose, acessulfame e seu sal de potássio acessulfame K (LIN et al., 2017).

Os adoçantes artificiais passaram a receber destaque recentemente, pois diferente de outros contaminantes emergentes de origem farmacêutica, alimentícia ou cuidados pessoais, são contaminantes altamente específicos de determinadas águas residuais (LANGE et al., 2012; RICHARDSON, 2010; RICHARDSON et al., 2011 e LOOS et al., 2009). Uma das principais fontes de AA no ambiente é a excreção humana, contudo, resíduos de efluentes industriais também podem ser fontes consideráveis destes compostos (KOKOTOU et al., 2012; HOUTMAN et al., 2010 e LIN et al., 2017).

2.3.1 Processos de Oxidação aplicados na remoção de Adoçantes Artificiais

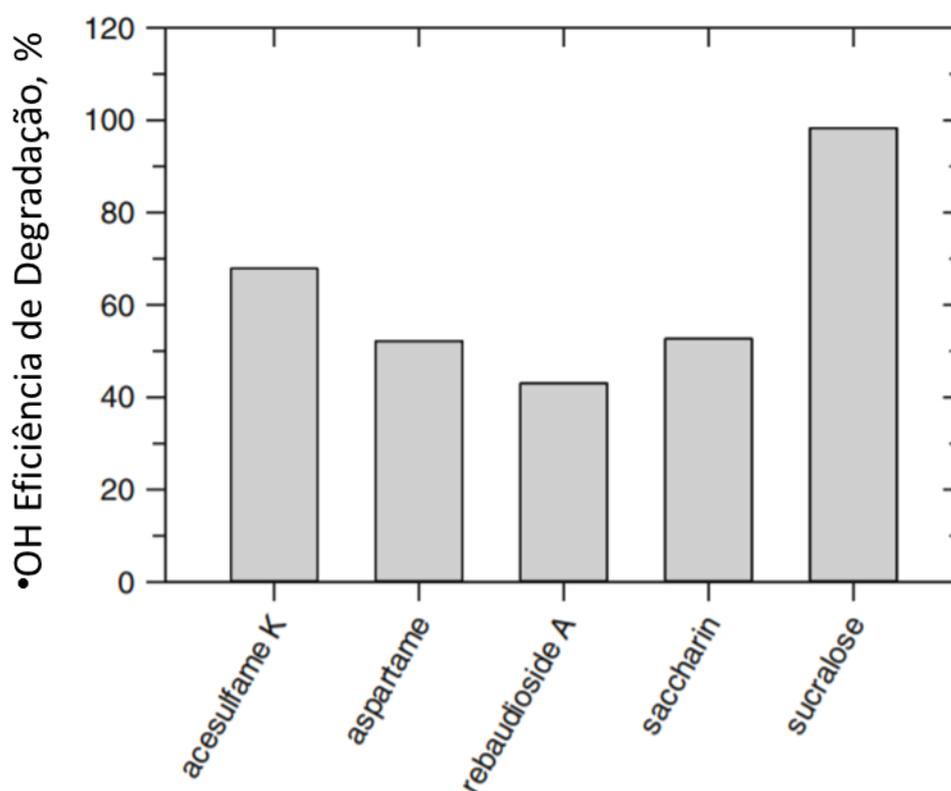
Em virtude da apenas recente preocupação, classificação, identificação e detecção destes compostos, poucos estudos são encontrados envolvendo a remoção de AA em águas residuais. Lin et al. (2017) desenvolveram estudo voltado para degradação e mineralização de adoçantes artificiais em água, via reações denominadas Eletro-Fenton (EF), técnica baseada na geração eletroquímica de radicais hidroxila a fim de promover oxidação de compostos orgânicos. O estudo foi conduzido com eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB), Platina (Pt) e Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), amplamente conhecidos pela eficiência na degradação dos mais variados compostos.

O trabalho de Lin e colaboradores (2017) envolveu quatro adoçantes artificiais, aspartame, sacarina (SAC), sucralose (SUC) e acessulfame (ACE) em estudos conduzidos individualmente. Quando foi utilizada a sacarina, observou-se pouca ou nenhuma influência do material eletrodico na degradação do composto, todavia, em termos de remoção de carbono orgânico total, a seguinte ordem de eficiência foi encontrada DDB>Pt>ADE. A eficiência de mineralização em DDB / feltro de carbono para ASP, SAC e SUC foram 97,5%, 96,2% e 98,9%, respectivamente, que foi maior do que em Pt / feltro de carbono, confirmando a grande superioridade do ânodo de DDB na mineralização. Os ácidos carboxílicos liberados por ASP, SAC e SUC durante o processo eletro-Fenton foram identificados por HPLC, método de exclusão iônica. Ácidos oxálico e oxâmico estavam presentes no meio durante a eletrólise. Além disso, os ácidos carboxílicos quase desapareceram no final da eletrólise (360 min) na célula BDD / feltro

de carbono, o que está de acordo com maior grau de mineralização desse sistema (LIN et al., 2017).

Sharma e colaboradores (2014) destacaram uma crescente pesquisa sobre a sucralose para a compreensão de seus efeitos na saúde humana e no meio ambiente. A Sucralose persiste no ambiente aquático por um longo período, tendo sido encontrada no ciclo da água. Vários processos de tratamento tentaram degradar a sucralose, cloro e o ozônio molecular, bem como o ferrato, não parecem ser eficazes. UV/fotólise também não foi eficaz na foto-oxidação da sucralose. Pelo contrário, o forte agente oxidante $\bullet\text{OH}$ reagiu com sucralose a uma constante de taxa de segunda ordem de $109 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e portanto, o $\bullet\text{OH}$ gerado na decomposição do ozônio em água, já UV/ H_2O_2 apresentaram grande potencial para transformar sucralose na água. O mecanismo envolveu a substituição dos átomos de cloro na sucralose para transformá-lo em frutose, ambientalmente benigna e álcool de açúcar. A figura 2 traz dados do trabalho de Toth et al. (2012), adaptados por Sharma et al. (2014), onde é apresentada a eficiência na remoção de alguns adoçantes artificiais via radicais hidroxila.

Figura 2: Valores de eficiência da degradação de adoçantes via radical hidroxila.



Fonte: Toth et al., 2012; Sharma et al., 2014.

O trabalho de Toth et al. (2012) objetivou estabelecer a cinética reacional para dois importantes radicais (hidroxila e sulfato) frente a cinco adoçantes artificiais, descritos na figura 2. Após a determinação das constantes de velocidade, chegou-se a conclusão de que o sulfato reagiu mais lentamente que a hidroxila, tendo este segundo variado sua eficiência de remoção dos 5 compostos entre 40 – 100%. Foi sugerido pelo autor que as mais baixas taxas reacionais indicam a forte necessidade de um pré tratamento, afim de remover a matéria orgânica natural (MON), possibilitando um ataque mais seletivo dos radicais gerados aos compostos poluentes alvo.

Um estudo realizado no Canadá objetivou avaliar a presença de sucralose em águas subterrâneas, tendo sido conduzidas as amostragens em Long Point durante um período de 6 anos (2008-2014). Amostras de 2014, em comparação com anteriores, considerando o aumento do uso de SUC, demonstrou evidências de degradação do composto. Todavia, tal degradação ocorreu em uma taxa relativamente lenta para um período de meses e anos. Ademais, o exame de efluentes de fossas sépticas e águas subterrâneas impactadas em seis outros locais no Canadá revelou que a sucralose estava presente em todas as amostras de efluente do tanque séptico ($6-98 \text{ mg L}^{-1}$, $n = 32$) e em todas as amostras de águas subterrâneas ($0,7-77 \text{ mg L}^{-1}$, $n = 64$). Embora a degradação de SUC seja notada em amostras de Long Point, sua presença nas águas subterrâneas em todos os sete locais, implica em um lento decaimento, o que faz da sucralose agente poluidor relativamente “recente” (ROBERTSON et al., 2016).

Outro trabalho que investigou recentemente a degradação da sucralose, seus subprodutos e toxicidade, foi apresentado por Xu e colaboradores (2017), relatando que SUC é um dos recentes adoçantes artificiais que é considerado como poluente emergente negligenciado, no tocante a atenção merecida. Xu et al. buscaram avaliar o desempenho do processo UV/PMS na oxidação e mineralização de sucralose, onde mostrou que o sistema UV/PMS apresenta bons resultados na remoção de SUC, com mineralização quase completa em 60 minutos de reação. Pôde ser observado também um considerável efeito inibidor causado por nitrito e nitrato. O autor identificou os subprodutos através de LC-MS e sugeriu possível mecanismo de degradação, propondo que a ligação carbono-cloro seja clivada e provavelmente substituída por OH, formando assim produtos desclorados após degradação parcial (XU et al., 2017).

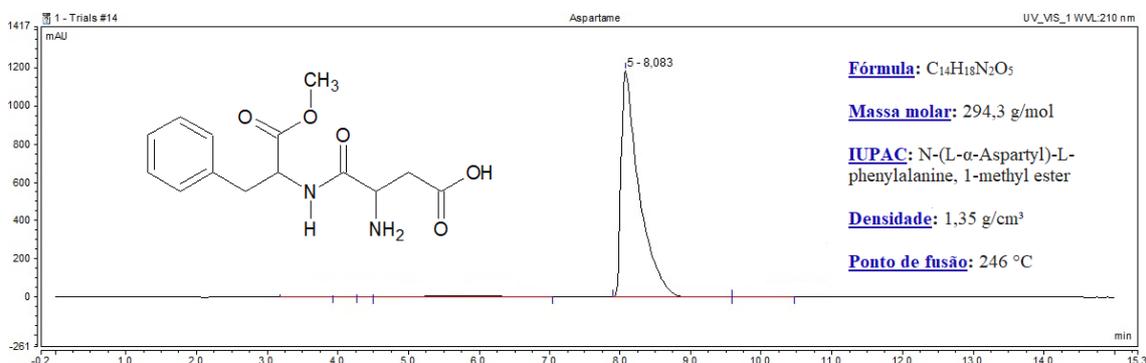
O viés contraditório dos diversos estudos relativos a adoçantes artificiais, especialmente ao aspartame, no que diz respeito as consequências para saúde humana e animal do seu uso prolongado, bem como a capacidade poluidora em termos de carga

orgânica persistente e toxicidade de seus subprodutos, direcionam ao preenchimento de uma necessidade emergente de estudos aprofundados para os reais riscos dos adoçantes artificiais e métodos eficientes para suas remoções do ciclo da água. Dentre os AA, o aspartame ganha destaque tanto pela vasta quantidade de produtos que utilizam ASP em suas constituições, como pelos inúmeros estudos relatando variados riscos ligados ao seu consumo.

2.4 Aspartame (ASP)

Considerado adoçante da primeira geração, ASP (Figura 3) é um adoçante cerca de 200 vezes mais doce que a sacarose (BERSET E OCHSENBEIN, 2012 e CONCEIÇÃO et al., 2005). O aspartame não é estável ao calor e degrada-se em líquido quando armazenado durante um longo período. O aspartame é composto por fenilalanina, ácido aspártico, e metanol (Figura 3) (SCHEURER & HEINZ-J et al., 2009).

Figura 3: Cromatograma de aspartame [ASP] = 100 mg/L; Água 70% : Metanol 30%.



Fonte: Autor, 2018

A Organização Conjunta de Alimentação e Agricultura / Organização Mundial da Saúde Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares aprovou o uso de ASP em 1982, com uma ingestão diária recomendada de 0-40 mg /dia por kg de peso corporal (CANTARELLI et al., 2008). Entretanto, existe uma grande controvérsia em torno do uso do ASP em virtude de um crescente número de estudos que reportam efeitos negativos, possivelmente relacionados à ingestão de ASP. Foram relatados desde alterações comportamentais e mentais tais como insônia, depressão e retardamento, alteração na visão (KHURANA et al., 2008), além da suspeita do efeito carcinogênico

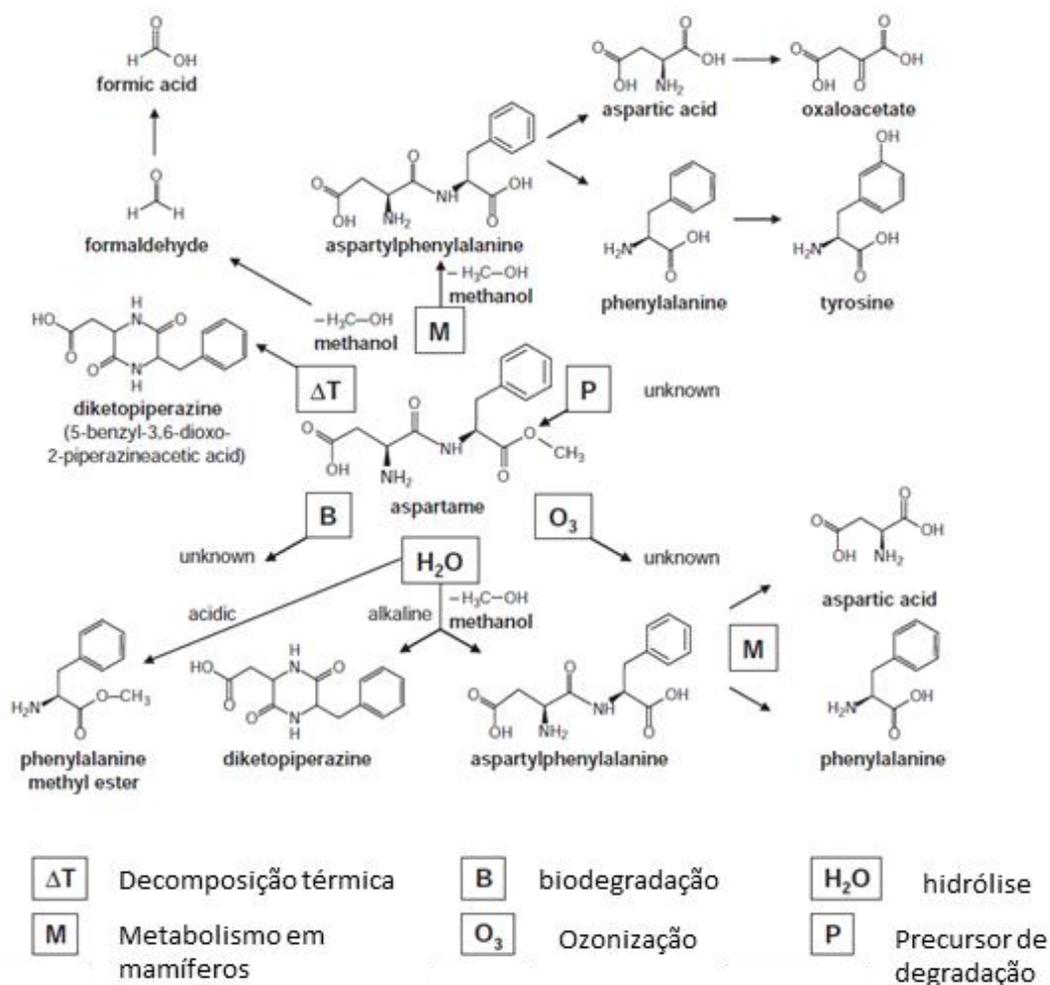
(MALLIKARJUN et al., 2013). De acordo com Pandurangan e colaboradores (2017), a exposição ao ASP induziu estresse oxidativo em células renais caninas. A administração crônica de aspartame causou depleção hepática de glutatona, que deve ser atribuída à regulação da unidade catalítica de glutamato-cisteína ligase e níveis diminuídos de cisteína. Aspartame ainda desencadeou o bloqueio da via de trans-sulfuração em duas etapas, cistationina (FINAMOR et al., 2017).

Para as pessoas com fenilcetonúria, uma doença genética rara, o aspartame pode criar alguns riscos, porque seus corpos não são capazes de metabolizar a fenilalanina, gerada pela degradação do aspartame. Como resultado, todos os produtos que contêm aspartame devem ser marcados para indicar a presença de uma fonte de fenilalanina. Na literatura científica, o aspartame é adoçante artificial que apresenta as discussões mais controversas em relação aos aspectos de saúde. Numerosas publicações com resultados conflitantes sobre possíveis efeitos adversos do aspartame como distúrbios neurológicos (SHAYWITZ et al., 1994, e SIMINTZI et al., 2007) e até mesmo câncer em ratos (SOFFRITTI et al., 2006 e 2007 e DUFFY et al., 2004) estão disponíveis.

Recentemente, evidências de rios e lençóis freáticos indicaram a detecção de adoçantes em diversos efluentes e águas residuárias. Por exemplo, Buerge et al. (2009) relataram a presença de 890 ng L⁻¹ de ASP no rio Lu (Vietnã). Além disso, ASP também foi encontrado adsorvido em sólidos suspensos. Watanabee e colaboradores (2016), relataram a presença de ASP no influente de algumas estações de tratamento de águas residuais no Japão a um nível de concentração de 81 ng L⁻¹. ASP foi encontrado em todas as águas superficiais em uma concentração de até 0,21 mg L⁻¹ em Tianjin, China (GAN et al., 2013).

Em geral, os maiores riscos associados a ingestão de ASP estão relacionados à toxicidade dos seus produtos de degradação. Já foi relatado em roedores, primatas e humanos que o ASP quebrado em três principais metabólitos, são eles: metanol, fenilalanina e ácido aspártico (Figura 4) (SOFFRITTI et al., 2006).

Figura 4: Mecanismos de oxidação do aspartame.



Fonte: SCHEURER et al., 2014.

Os dois aminoácidos resultam da clivagem do dipeptídeo precursor aspartilfenilalanina. Para cada molécula de ASP, forma-se uma molécula de cada metabólito. O ácido aspártico é posteriormente metabolizado por transaminação em oxaloacetato (STEGINK et al., 1987; FILER et al., 1989 e SCHEURER et al., 2014).

Para o metanol, que pode causar acidoses e cegueira (CONCEIÇÃO et al., 2005), foi apontado que no fígado este é oxidado em formaldeído e posteriormente em ácido fórmico (BARCELOUX et al., 2002). Enquanto o formaldeído é metabolizado rapidamente em humanos, para ácido fórmico uma meia-vida de até 20 h foi relatada (SHAHANGIAN et al., 1984).

Foi observada também relevante relação entre mortalidade e altas concentrações de ácido fórmico no plasma humano, resultado da geração desse metabólito em

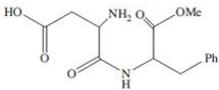
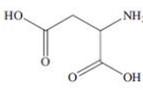
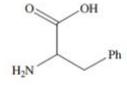
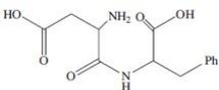
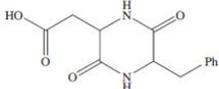
velocidade ou concentração, excedente a eliminação (BRENT et al., 2001; SCHEURER et al., 2014).

Apesar do grande uso em larga escala mundial e principalmente de toda controvérsia em torno do ASP, ao melhordo nosso conhecimento, a literatura é escassa no tocante ao tratamento de águas residuais utilizando Processos Oxidativos Avançados ou Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados (POEAs). Por outro lado, avaliação de toxicidade do composto e de seus produtos de degradação é bastante discutida, assim como estudos envolvendo degradação térmica e biodegradação.

Conceição e colaboradores (2005) investigaram, utilizando termogravimetria isotérmica, HPLC e espectroscopia de infravermelho, o processo de degradação térmica do aspartame e seus produtos de conversão. Foi constatado que a conversão do ASP para Ácido 5-benzil-3,6-dioxo-2-piperazinoacético (5BZ) ocorreu tanto no padrão quanto no adoçante, apresentando uma taxa máxima em 140–160 e 120–140 °C, respectivamente. Foi sugerido pelos autores, que a taxa mais baixa pode ser explicada por uma possível interação com a lactose contida no adoçante.

Sun et al. (2014) desenvolveram uma metodologia que possibilitou a análise simultânea do aspartame e quatro de seus produtos de degradação (Tabela 2) via HPLC-MS / MS. As grandes vantagens do método são a possibilidade de análise em diferentes pH e temperatura e o fato deste método poder ser usado para analisar amostras reais com resultados satisfatórios.

Tabela 2: Parâmetros da espectroscopia de massas dos cinco analitos estudados por Sun e colaboradores.

Analito	Estrutura	TR (min)	Massa (g/mol)	Quantitativo - m/z	Qualitativo - m/z	Quadruplo 1 pre-bias (v)	Energia de colisão (v)	Quadruplo 3 pre-bias (v)
APM		6.2	294.15	295.15/120.20	295.15/120.20 295.15/180.30	-15 -15	-30 -15	-22 -11
ASP		2.1	133.10	134.10/74.00	134.10/74.00 134.10/87.90	-16 -16	-15 -15	-13 -17
PHE		3.3	165.10	166.10/120.05	166.10/103.10 166.10/120.05	-12 -12	-30 -15	-19 -24
ASP-PHE		5.1	280.05	281.05/166.25	281.05/166.25 281.05/235.25	-15 -15	-15 -15	-10 -15
DKP		6.3	262.10	263.10/91.10	263.10/91.10 263.10/245.15	-19 -19	-35 -15	-16 -15

OBS.: O autor denomina Aspartame por (APM) e usa ASP para nomear um dos produtos de degradação.

Fonte: Sun et al., (2014)

O estudo sobre a degradação de APM em solução com diferentes pH e temperaturas foram realizados facilmente usando este método com a possibilidade de determinar simultaneamente a abundância relativa de APM, ASP, PHE, ASP-PHE e DKP. A aplicação deste método ao estudo da degradação de APM a vários pH mostrou que o APM degradou muito mais facilmente em soluções ácidas e básicas fortes, com DKP e ASP-PHE como principais produtos em soluções básicas; ademais, temperaturas superiores promoveram degradação com DKP como produto principal.

2.4.1 Processos de Oxidação X Aspartame

Jattinagoudare colaboradores (2016) realizaram estudo afim de comparar a cinética de degradação do aspartame entre um catalisador de rutênio (III) e permanganato em meio alcalino. Foram determinadas ordens de reação e foi identificado o subproduto -benzil-3-hidroxi-3-metilpiperazina-2,5-diona, caracterizado por dados espectrais, os autores apresentaram proposta de mecanismo para o caminho até o produto identificado.

O aspartame esteve presente no trabalho de alguns autores que procuraram estudar degradação/oxidação juntamente com outros compostos. Suanon e colaboradores (2017) apresentaram os efeitos do uso de nanopartículas de ferro de valência zero na produção de metano e na degradação de alguns produtos de cuidado pessoal, dentre eles o ASP, em digestão anaeróbica de lodo. A tabela 3 destaca a remoção de ASP após as digestões.

Tabela 3: Concentrações dos compostos ($\mu\text{g kg}^{-1}$, peso seco) no lodo cru e digeridos.

Compostos	Concentration (average \pm standard deviation, n = 3)			
	A/B/C (initial)	A (final)	B (final)	C (final)
Methyl paraben	30.3 \pm 5.4	10.4 \pm 2.1	8.9 \pm 1.2	6.5 \pm 1.8
Propyl paraben	6.5 \pm 1.4	3.1 \pm 0.6	3.2 \pm 0.2	3.4 \pm 0.4
Benzyl paraben	BDL	BDL	BDL	BDL
Ketoprofen	111 \pm 7	69.7 \pm 13.7	66.3 \pm 15.2	67 \pm 10
Naproxen	1.9 \pm 1.3	0.8 \pm 0.4	BDL	BDL
Codeine	34.6 \pm 6.2	17.6 \pm 5.6	25.8 \pm 2.7	23.3 \pm 2.3
Fenoprofen	17.7 \pm 4.5	6.6 \pm 0.7	10.7 \pm 0.3	6.2 \pm 2.0
Atenolol	BDL	BDL	BDL	BDL
Triclosan	979.0 \pm 134	691.6 \pm 42.1	535.0 \pm 15.3	507.6 \pm 13.6
Sulfadiazine	BDL	BDL	BDL	BDL
Clofibric acid	3.2 \pm 0.6	0.4 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1	0.2 \pm 0.0
Losartan	1.1 \pm 0.5	0.2 \pm 0.1	0.6 \pm 0.2	0.7 \pm 0.1
Clenbuterol	BDL	BDL	BDL	BDL
Pirenzepine	BDL	BDL	BDL	BDL
Aspartame	22.5 \pm 13.4	2.6 \pm 0.5	5.6 \pm 0.9	7.0 \pm 2.1
Sildenafil	16.2 \pm 5.3	8.8 \pm 1.0	23.0 \pm 0.4	23.7 \pm 3.4
Carbamazepine	BDL	BDL	BDL	BDL
Fluoxetine	14.9 \pm 7.9	27.5 \pm 11.8	15.7 \pm 4.5	20.9 \pm 5.2
Miconazole	120.2 \pm 45.3	116.0 \pm 4.0	157.3 \pm 13.3	142.0 \pm 6.1

BDL Significa abaixo do limite de detecção

Fonte: SUANON et al., (2017).

Outros autores realizaram estudos envolvendo degradação de AA. Tais pesquisas incluíam aspartame, a exemplo de Toth et al. (2012), que compararam a degradação de AA frente a processos baseados em radicais hidroxila e sulfato. Lin et al. (2017) destacaram em capítulo de livro a degradação de 4 adoçantes, incluindo ASP, através de reações conhecidas como eletro-Fenton. Posteriormente, outro estudo de Lin em 2017 apresentou o mais recente e direcionado trabalho envolvendo ASP/POEAs-tratamentos

de água, trabalho esse, que ao melhor de nosso conhecimento, é basicamente um dos únicos a relacionar esses temas.

O artigo de Lin e colaboradores (2017), apresentou os seguintes destaques: (a) estudar a degradação oxidativa de ASP em solução aquosa ácida usando processo EF, investigando a cinética de oxidação e determinar a taxa de reação usando método cinético de competição; (b) examinar o efeito da concentração do catalisador ferroso e da densidade de corrente; (c) avaliar a formação e monitorar os ácidos carboxílicos de cadeia curta, formados como pré-produtos da mineralização; (d) monitorar os íons inorgânicos liberados, como corroboração da mineralização; (e) realizar estudo da toxicidade da solução contendo ASP, pré tratamento e sua evolução durante o processo reacional, utilizando método Microtox.

O estudo de Lin et al. (2017) visava comparar as eficiências de dois materiais eletródicos (Pt x DDB), com cátodo de feltro de carbono, para os objetivos especificados no parágrafo antecedente. Constatou-se alta eficiência, atingindo oxidação completa de ASP para ambos materiais eletródicos estudados. A velocidade de oxidação do ASP seguiu cinética de primeira ordem. Apesar da velocidade semelhante para oxidação de ASP, em se tratando de mineralização, o DDB apresentou uma taxa mais rápida, atingindo mineralização total ao final do tratamento. A degradação de ASP apresentou os ácidos oxálico, oxâmico e maleíco como subprodutos e os íons nitrato e amônia como evidências de mineralização. Em termos de toxicidade, as análises demonstraram a formação de intermediários mais tóxicos que a solução inicial, porém, as reações proporcionaram, ao final, a eliminação dessa toxicidade.

O aumento crescente do uso de produtos dietéticos, somado a toda controvérsia relacionada principalmente ao aspartame, ea escassez de estudos sobre a remoção eficiente do ASP do meio ambiente chamaram atenção para elaboração desse trabalho. Tais observações nos levaram a buscar um processo com e alta eficiência com custos relativamente baixos. Foi então observado que precisávamos de um composto comprovadamente eficiente na degradação tanto do poluente quanto de seus subprodutos, dióxido de titânio, associado a fotoativação através de dopagem que permitiu a utilização de luz solar como fonte de radiação. Isso permitiu a redução dos custos operacionais aumentando o efeito sinérgico com oxidantes comuns, afim de reduzir a quantidade de catalisador empregada sem perda de eficiência. O processo fotocatalítico com TiO_2 é classificado com Processo Oxidativo Avançado e será detalhado no tópico 2.6.

2.5 Processos oxidativos avançados – POAs

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados tecnologias promissoras para o tratamento de águas e efluentes, uma vez que, devido à alta eficiência e versatilidade, uma vasta variedade de classes de compostos podem ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários com os processos convencionais (KIWI et al., 2000; PÉREZ et al., 2002; PIGNATELLO et al., 2006 e MARTINS et al., 2011). POAs baseiam-se na geração de espécies altamente oxidantes tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem um elevado potencial de oxidação ($E^\circ = + 2,80 \text{ V vs ENH}$), capaz de desencadear uma série de reações que muitas vezes resulta na degradação total da matéria orgânica. O radical hidroxila é tipicamente formado em reações que resultam de uma combinação de oxidantes, como por exemplo o ozônio e o peróxido de hidrogênio, com luz ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (MIKLOS et al., 2018). A figura 5 destaca os principais POAs.

A partir da geração dos radicais hidroxila o mecanismo da reação depende da estrutura do contaminante orgânico, a oxidação pode ocorrer através de diferentes reações:

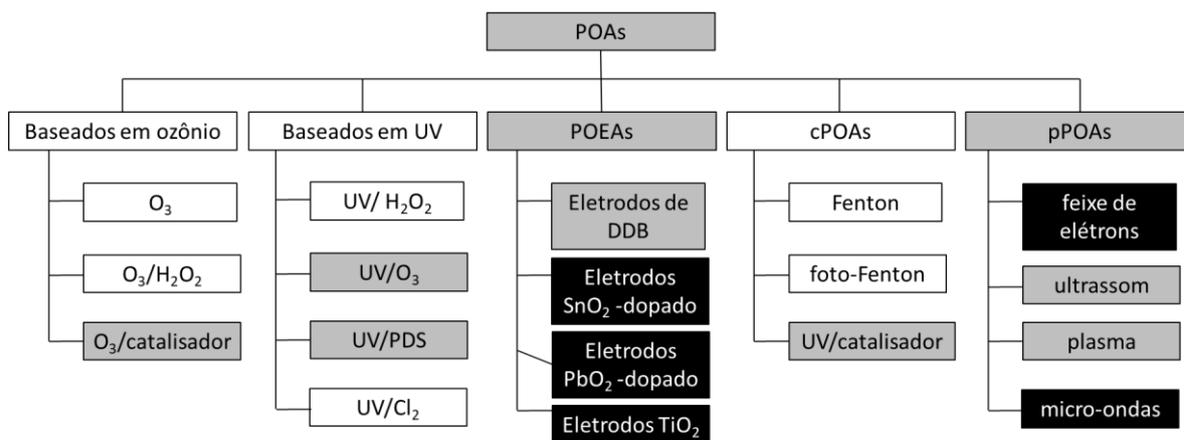
Abstração de átomo de hidrogênio que geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos.

Adição eletrofílica que geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.

Transferência eletrônica, reações que ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados.

Reações radical-radical, a reação entre o radical hidroxila e outras espécies radicalares, no entanto são indesejáveis, pois consomem radicais $\text{HO}\bullet$ prejudicando a eficiência do processo de degradação.

Figura 5: Classificação dos POAs. Os processos individuais estão em branco; os investigados em laboratório e escala piloto em cinza; e os testados apenas em laboratório (preto).



Fonte: MIKLOS et al., 2018

2.5.1 POAs baseados em Ozônio

Comumente usado para tratamento de água, o ozônio é um oxidante poderoso, mas a sua reatividade varia drasticamente com diferentes grupos funcionais orgânicos. O ozônio molecular pode atuar semelhante os processos mediados por radicais hidroxila no tratamento de matéria orgânica (ROSINATO et al., 1998; YAN et al., 2016). O potencial de oxidação do ozônio molecular varia de 1,24 V para 2,07 V do meio alcalino para ácido. Como oxidante, o ozônio é muito seletivo e atacapricipalmente grupos funcionais ricos em elétrons, como ligações duplas, aminas e anéis aromáticos (MIKLOS et al., 2018). O ozônio pode reagir através de mecanismo direto, por reação eletrofílica ou por cicloadição, ou mecanismo indireto, através do radical hidroxila formado a partir da decomposição do ozônio (FREIRE et al., 2000b; MORAIS, 2005). Os métodos para iniciar ativamente a formação de radicais incluem a ozonização em pH elevado e combinações O_3 / H_2O_2 (também chamado processo peroxona), O_3 / UV , $eO_3 / catalisadores$ (MIKLOS et al., 2018).

2.5.2 POAs baseados em UV

POAs fotoassistidos por radiação UV, em sua maioria, utilizam UV-C, combinando a luz com diferentes promotores de radicais. Fontes de irradiação

UV geralmente consistem em mercúrio de baixa ou média pressão, com espectros de emissão mono ou policromáticos, respectivamente. Recentemente, fontes de luz de diodo emissor de luz UV (LED) com distribuições específicas de comprimento de onda foram investigadas para fins de desinfecção (SONGET al., 2016). As principais vantagens dos LEDs em relação às lâmpadas de baixa pressão são a eliminação do mercúrio, único comprimento de onda de emissão de pico, tamanho compacto e, portanto, flexível design da aplicação (MIKLOS et al., 2018). Os POAs baseado em UV mais frequentemente aplicado é a combinação com H_2O_2 / UV. Outros promotores de radicais como o persulfato (para formar radicais sulfato) e cloro (radicais hidroxila e espécies de cloro radicalar) também estão sendo investigadas. Além dos oxidantes estabelecidos, Keen et al. (2012) investigaram a aplicabilidade do nitrato em combinação com lâmpadas de média pressão como alternativa de POA baseado em UV (MIKLOS et al., 2018).

2.5.3 POEAs – Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados

Os processos eletroquímicos, devido aos mecanismos de oxidação envolvidos, são considerados processos oxidativos avançados e são chamados de Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POEA ou POAE) (BRILLAS et al., 2011). A oxidação eletroquímica pode ocorrer direta ou indiretamente. No caso direto, o substrato orgânico é oxidado no sítio ativo do eletrodo e, teoricamente, ocorre a um potencial baixo, antes da evolução de oxigênio. A velocidade de reação é geralmente lenta e depende da atividade eletrocatalítica do ânodo. O principal problema da oxidação anódica eletroquímica a um potencial fixo antes da evolução de oxigênio é a diminuição da atividade catalítica, devido a um efeito conhecido como envenenamento. Normalmente, isto ocorre devido à formação de uma camada de polímero sobre a superfície do ânodo. Este problema pode ser evitado mediante a aplicação de potencial mais elevado do que o da reação de evolução do oxigênio, no entanto, o consumo de energia é muito maior. Na oxidação indireta, poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, mas através de espécies ativas eletrogeradas atuando como um intermediário para a transferência de elétrons entre o eletrodo e os compostos orgânicos (OLIVEIRA, 2012). Eletrólise indireta pode ser um processo reversível ou irreversível. No processo reversível os reagentes redox são transformados e reciclados várias vezes. No processo irreversível temos como produto oxidantes

químicos fortes (como o radical hidroxila, peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila, peroxidissulfato), que são gerados *in situ* para degradar os poluentes orgânicos (BRILLAS et al., 2011; OLIVEIRA, 2012; PANIZZA et al., 2001; DUARTE et al., 2018). Estes oxidantes reagem com os substratos orgânicos, levando-os a mineralização, ou seja, a conversão completa a CO₂, H₂O e outros sais inorgânicos (OKAMOTO et al., 1985; SURI et al., 1993; CANIZARES et al., 2004).

2.5.4 POAs físicos

Dentre os processos físicos quem vem sendo investigados associando-se aos POAs, tem-se os reatores de descarga elétrica em fase líquida para tratamento de água que foi estudado por Locke et al., 2006, Hijosa-Valsero et al., 2014. Campos elétricos fortes aplicados dentro da água (eletro-hidráulica de descarga) ou entre a fase de água e gás (plasma não-térmico) iniciam processos químicos e físicos. Além da oxidação direta de contaminantes na água, vários radicais oxidantes ou espécies ativas, radiação UV e ondas de choque são formados durante a descarga, o que pode promover a oxidação (JIANG et al., 2014; MIKLOS et al., 2018).

A técnica de sonicação ou Ultra-som (US), outra metodologia explorada na associação com processos de oxidação para tratamento de águas, leva a formação e colapso de microbolhas de ondas acústicas induzidas por compressão e rarefação. Essas bolhas implodem violentamente após atingir um tamanho crítico de ressonância e gerar altas temperaturas transitórias (> 5000 K), altas pressões (> 1000 bar) e radicais altamente reativos. Destruição de contaminantes da água ocorre por decomposição térmica e várias reações radicais (MASON e PETRIER, 2004).

As microondas gama (300 MHz a 300 GHz) também foram propostas para a oxidação de contaminantes da água. As microondas foram usadas em combinação com oxidantes (H₂O₂) ou catalisadores (TiO₂, GAC) para auxiliar na destruição de poluentes orgânicos (HAN et al., 2004; ZHIHUI et al., 2005; BO et al., 2006). Microondas podem melhorar as taxas de reação e induzir o aquecimento seletivo dos contaminantes através da vibração da molécula. Além disso, as microondas podem gerar radiação UV através de uma lâmpada de descarga sem eletrodos para Microondas / UV reatores combinados. Infelizmente, a maior parte da energia de microondas aplicada é convertida em calor, o que decorre em baixa eficiência elétrica (MIKLOS et al., 2018).

De acordo com Miklos e colaboradores (2018), desde meados de 1980 a radiação ionizante de um feixe de elétrons fonte (0,01e 10 MeV) vem sendo testada para tratamento de água. Os elétrons acelerados penetram na superfície da água e resultam na formação de espécies eletronicamente excitadas na água, incluindo várias espécies iônicas e radicais livres. A profundidade máxima de penetração dos elétrons acelerados é diretamente proporcional para a energia dos elétrons incidentes. Portanto, a água é irradiada em um filme fino ou como um aerossol pulverizado. Este processo exibe um alto poder de oxidação e pouca interferência pela matriz da água e a eficiência elétrica está dentro da faixa de viabilidade para a maioria dos contaminantes (BOLTON et al., 1998). Devido ao alto custo capital de um acelerador de elétrons (geralmente > US\$ 1 milhão), o potencial de risco relacionado de raios-X e, portanto, a segurança necessariamente medidas, o desenvolvimento posterior do processo de feixe não parece lucrativo.

2.5.5 POAs catalíticos

A mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Quarenta anos depois a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton”, Haber (1934) propôs que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (NOGUEIRA et al., 2007; PIGNATELLO et al., 2006). A alta eficiência da reação de Fenton se deve aos radicais hidroxilas formados (HO^\bullet) que possuem elevado potencial de oxidação, promovendo a mineralização de compostos poluentes de forma rápida e não seletiva. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência, como FeO^{3+} (Fe(V)) e o íon ferril FeO^{2+} (Fe(IV)), ou as espécies concomitantemente (BOSSMANN et al., 2004; MARTIRE et al., 2002; PIGNATELLO et al., 2006). Uma das limitações da aplicação da reação de Fenton é o controle rigoroso do pH de forma a garantir a solubilidade do íon Fe^{2+} e a grande quantidade de lama ($\text{Fe}(\text{OH})_x$) formada no final da reação. Por esse motivo se busca substituto aos sais ferrosos, evitando a formação deste resíduo. A reação de Fenton pode ser catalisada por radiação ultravioleta, visível ou solar. Nos processos Fenton foto-assistidos, o processo de degradação do poluente se processa rapidamente,

em função da geração de elevadas quantidades de radicais hidroxila no início da reação, tal característica resulta na diminuição da concentração de ferro utilizado e conseqüentemente, menor formação de lama residual.

2.5.5.1 Fotocatálise

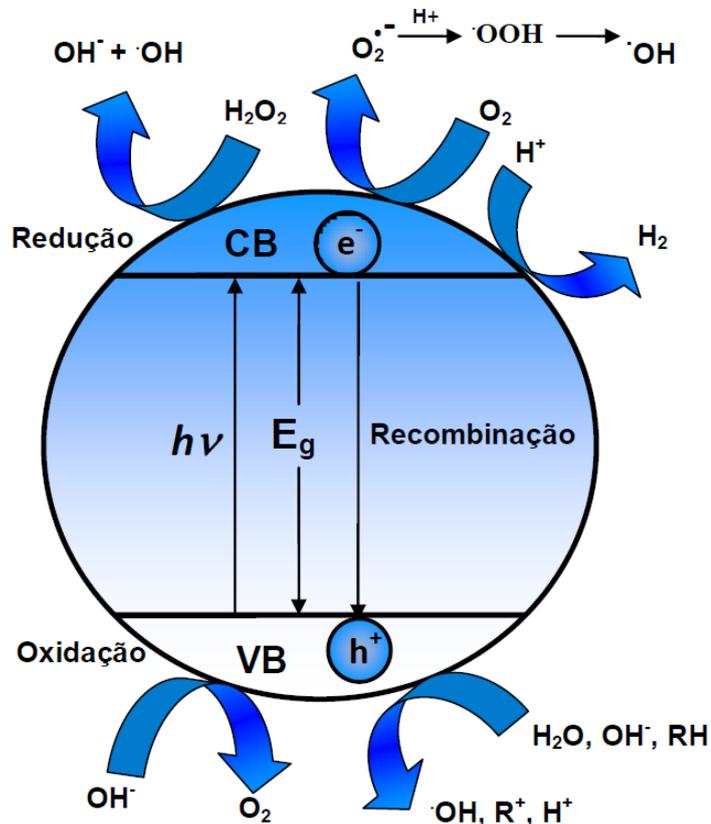
A fotocatalise tem sido exaustivamente investigada nas últimas décadas (DONG et al., 2015; VALLEJO et al., 2015). Embora existam numerosos catalisadores com propriedades fotocatalíticas (TiO_2 , WO_3 ou ZnO), a pesquisa concentrou-se principalmente em dois tipos de reações baseadas na solubilidade do catalisador: processos foto-Fenton homogêneos e fotocatalise heterogênea baseada em semicondutores (TiO_2) (SIMONSEN et al., 2010). Fotocatálise baseada em TiO_2 , um material semicondutor é irradiado por luz UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Geralmente são usadas partículas suspensas coloidais ou imobilizadas em diferentes substratos. Os fótons com energia suficiente atingem a superfície do fotocatalisador, o elétron é excitado para a banda de condução, deixando um buraco carregado (h^+) na banda de valência. Estas espécies podem causar transformações oxidativas ou redutivas dos constituintes da água, diretamente na superfície do semicondutor ou através de reações radicais. Uma quantidade suficiente de oxigênio dissolvido é necessária para as últimas reações. A limitação para aplicação da foto-catálise heterogênea em grande escala é principalmente baseada em dois fatores: (1) separação do catalisador coloidal da água após o tratamento e (2) limitações de transferência de massa à superfície do catalisador imobilizado em um substrato (QU et al., 2013; MIKLOS et al., 2018).

2.6 TiO_2 : Definições e aplicações

Processos que utilizam TiO_2 estão classificados como fotocatalíticos heterogêneos, e pertencem a classe dos POAs. Em linhas gerais, o processo baseia-se em um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), irradiado que absorve energia suficiente para excitar o elétron a ponto de provocar transição eletrônica, vencendo o “Band Gap”. O elétron excitado é então promovido da banda de valência (BV), para a banda de condução (BC), como isso, sítios capazes de oxidar ou reduzir compostos orgânicos são formados. (ZIOILLI et al., 1998; KHATAEE et al., 2011). A figura 6

sumariza os mecanismos gerais de ação de um fotocatalisador, nesse caso dióxido de titânio.

Figura 6: Mecanismo de fotoativação de um semiconductor TiO_2 .



Fonte: MACHADO et al., 2012

A fotocatalise heterogênea foi primeiramente demonstrada no início dos anos 70 em um trabalho de Fujishima e Honda (1972), onde foi descrita a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desde então, a fotocatalise utilizando TiO_2 tem atraído grande atenção por causa de suas inúmeras aplicações (AUGUGLIARO et al., 2007; HOFFMANN et al., 1995; OLIVEIRA et al., 2012). Processos fotocatalíticos heterogêneos têm sido aplicados também em fotocatalise ambiental para o tratamento de efluentes visando à remoção e totaldegradação de compostos orgânicos, síntese fotocatalítica, produção fotocatalítica de hidrogênio e conversão de energia (HOFFMANN et al., 1995; OLIVEIRA et al., 2012; SANTOS, 2013).

As principais reações (1-11) que ocorrem quando o dióxido de titânio é irradiado, produzindo uma variedade de espécies de alta reatividade, dentre elas os radicais hidroxila (DANIEL et al., 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FERREIRA, 2005), estão descritas abaixo:

Fotoativação do semicondutor:



Reação entre o “buraco” foto gerado e a água adsorvida:



Reação entre o “buraco” foto gerado e os grupos OH⁻ na superfície do TiO₂:



Formação de superóxido:



Geração de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila através do H₂O₂ foto gerado:

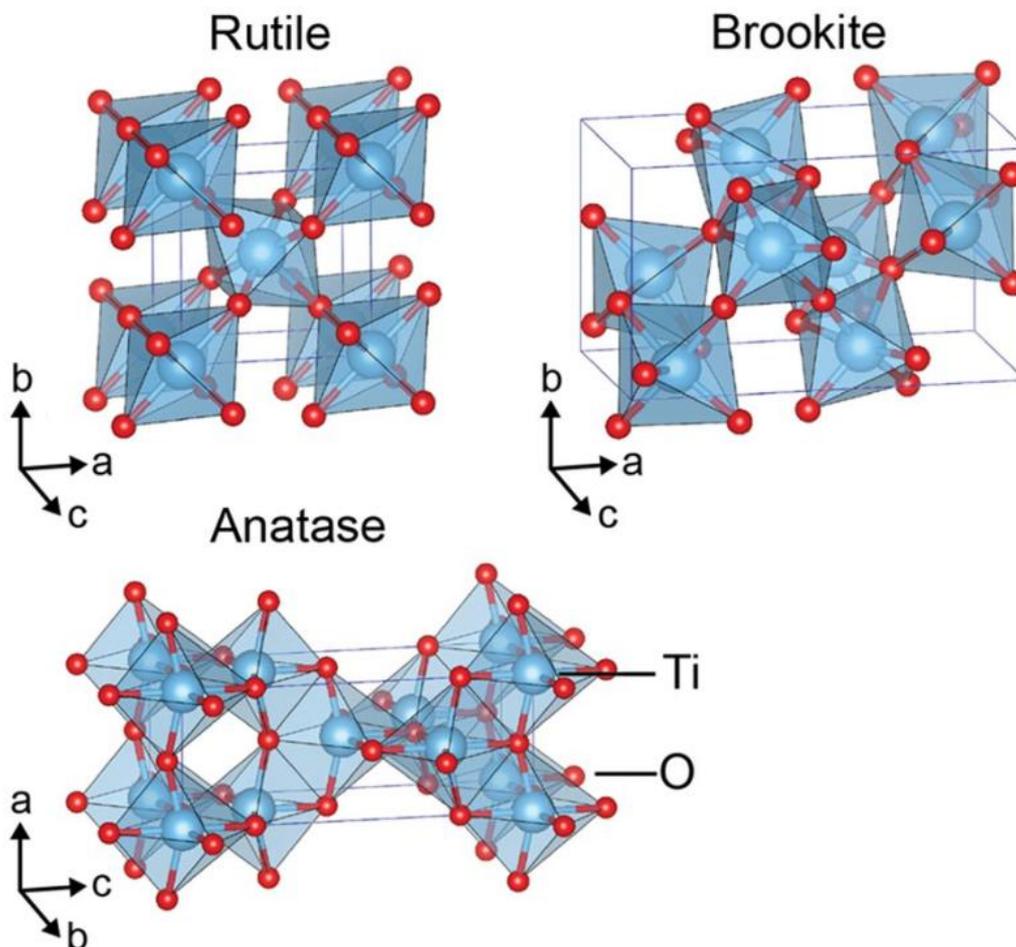


Fotólise do H₂O₂ gerado produzindo radicais hidroxila:



O dióxido de titânio apresenta propriedades físicas únicas. É um composto com boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, não volátil e insolúvel. Pela sua baixa condutividade térmica, possui caráter refratário. Seu ponto de fusão é 1800 °C (ALBERICI e JARDIM, 1994; GIAMELLO et al., 2009). O TiO₂ apresenta três fases cristalinas distintas apresentadas na figura 7: anatase, com estrutura tetragonal; rutilo, também com estrutura tetragonal, e broquita, com estrutura ortorrômbica (KHATAEE E KASIRI, 2010; LIU et al., 2010; SANTOS, 2013).

Figura 7: Estruturas cristalinas de polimorfos de TiO_2 rutilo (tetragonal), broquita (ortorrômbico) e anatase (tetragonal).



Fonte: HAGGERTY et al., 2017.

Anatase e rutilo são amplamente empregadas em fotocatalise, com anatase sendo o polimorfo de maior fotoatividade, fator atribuído pela alta capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas após ser fotoexcitado e à baixa recombinação elétron-buraco, enquanto que o rutilo possui maior estabilidade termodinâmica (GIAMELLO et al., 2009; LIU et al., 2010; SHON et al., 2011; SANTOS, 2013). Brookita é o menos estudado dentre os três, muito em função de sua pouca disponibilidade natural e alto custo de produção. Por conta disto, apresenta pouca aplicabilidade e baixo valor comercial (KHATAEE et al., 2011). A transição de anatase para rutilo é esperada para temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$, sendo irreversível, pois se trata da transição de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Esta transição de fase é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos no *bulk* e na superfície, tamanho de

partícula, ocorrendo pelos mecanismos de nucleação e crescimento (ALMEIDA et al., 2003; SANTOS, 2013).

Apesar de comprovadamente eficiente em termos de degradação de poluentes, a fraca absorvância da luz visível tem sido uma das limitações críticas do TiO₂ contra a aplicação no campo do tratamento da água. Com isso, a luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre, conforme apresentado na Tabela 4. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W/m², e é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons m⁻²h⁻¹ (GOSLICH, DILLERT e BAHNEMANN, 1997).

Tabela 4: Composição da luz solar sem presença de nuvens.

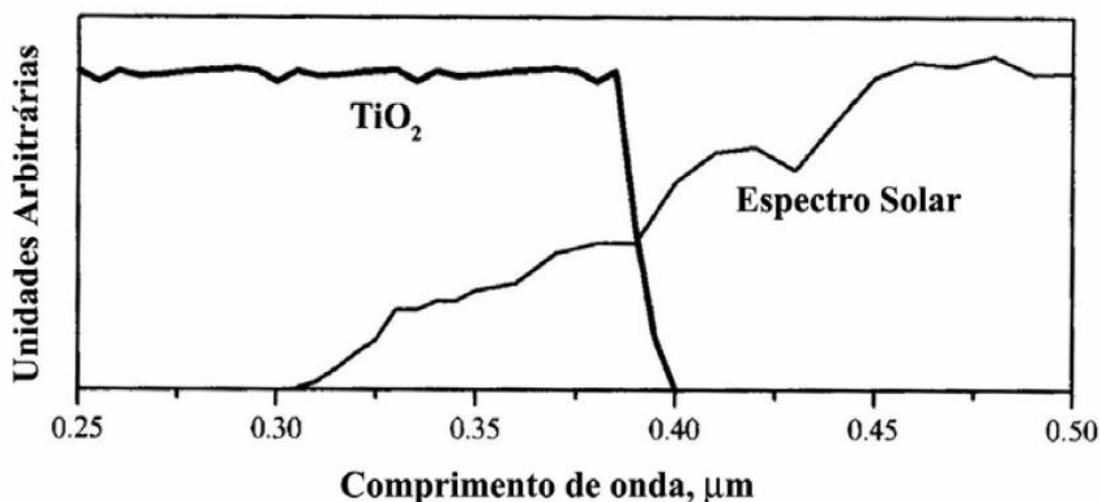
Faixa	Comprimento de onda (nm)	Intensidade (W/m ²)	Proporção (%)
UV C	< 280	0	0
UV B	280-320	5	0,5
UV A	320-360	27	2,4
UV A2	360-400	38	3,2
VIS	400-800	580	51,8
IR A	800-1400	329	29,4
IR B	1400-3000	143	12,7
IR C	> 3000	-	-
Total		1120	100

IR: Radiação Infra-Vermelho

Fonte: DEGUSSA (2003).

Bastante atenção vem sendo dada para o aprimoramento das aplicações do TiO₂, principalmente no que diz respeito à fotoativação. Busca-se, principalmente, mudanças nas propriedades fotocatalíticas através da extensão da sua absorção de luz para a região da luz visível. A figura 8 traz os pontos de convergência e divergência do espectro solar com catalisador puro. A ampliação da área espectral ativa do TiO₂ pode conduzir para novas vertentes de aplicação, ou mesmo baratear as existentes.

Figura 8: Espectro de absorção do TiO_2 comparado com o espectro solar.



Fonte: FERREIRA, 2005 extraído de CIEMAT-PSA (2005).

De acordo com Santos (2013), as possibilidades de aplicações tecnológicas do óxido de titânio são bastante amplas. O TiO_2 tem sido empregado, por exemplo, em filtros absorvedores de radiação ultravioleta (protetores solares, por exemplo), em materiais cerâmicos para implantes ósseos (CHEN et al., 2008), em fotocatalise (DUARTE et al., 2005; MACHADO et al., 2008; MACHADO et al., 2012), na produção de hidrogênio (KIM e CHOI, 2010), dentre outras. Mais recentemente, novos dispositivos desenvolvidos, como as células solares sensibilizadas por corantes que convertem a energia solar em energia elétrica (células solares de corante – DSC), têm se apresentado como uma nova e alternativa forma de geração de energia (MENG et al., 2011; ZHOU et al., 2011; MACHADO et al., 2012). Apesar de ainda baixa eficiência, têm se mostrado particularmente interessante por apresentarem custo de produção bem mais barato que os dispositivos desenvolvidos atualmente, baseados no silício.

2.6.1 Dopagem: alterações estruturais para aprimoramento de efeito fotocatalítico

Inúmeras abordagens visando modificar a estrutura do TiO_2 têm sido propostas no sentido de ampliar sua utilização, visando contornar duas desvantagens: energia de “bandgap” elevada e velocidade de recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco). Dentre as modificações propostas destacam-se: dopagem com metais de transição (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) (CAVALHEIRO et al., 2008; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; YAMASHITA et al., 2001; ZALESKA et al., 2010).

Outra alternativa que tem merecido relevância é a dopagem não metálica, essa alternativatem provado ser um dos métodos mais eficientes usados para reduzir o gaplargo que caracteriza o TiO_2 puro (isto é, 3,0 – 3,2 eV), e assim, promover a absorção da luz visível que é um componente significativo na radiação solar. O método caracteriza-se pela introdução de elementos não metálicos (por exemplo, B, C, F, N, P e S), que possuam raio iônico similar ao oxigênio, nas partículas de TiO_2 , substituindo o O no arranjo cristalino. Tal substituição pode promover defeitos estruturais, dadas as vacâncias, o que torna a luz visível ativa para o dióxido de titânio (DOZZI et al., 2013; DEVI e KAVITHA, 2014; ANSARI et al., 2016).

Wang e colaboradores (2008) investigaram a atividade fotocatalítica de TiO_2 na forma cristalina anatase, dopado com nanopartículas de prata. Foi observado que a dopagem reduziu a área superficial do dióxido de titânio. Por outro lado, o efeito fotocatalítico foi aumentado. Tal característica pode ser atribuída ao fato da dopagem com prata prolongar a vida útil dos pares elétrons-buracos fotogerados. Foi constatado também, que a porcentagem de massa de prata de máxima eficiência foi de 1,35%, fato constatado pela redução de eficiência concentrações além deste ponto. Em contrapartida, Kumar e colaboradores (2012), atingiram uma porcentagem de máxima eficiência de 2% de prata em filmes finos de TiO_2 (SANTOS, 2013).

Segundo Zaleska (2008) e Zhang et al., (2006)três fatores podem explicar a mudança de eficiência observada em TiO_2 dopados:

- 1) a mudança na capacidade de absorção de radiação, com diminuição da energia de “band gap”, que tende a se deslocar para regiões próximas do visível;
- 2) alteração da interação dos sítios ativos presentes na superfície do material fotocatalítico, com as moléculas do meio, aumentando, no caso da fotocatalise ambiental, a adsorção de substratos poluentes pela superfície;
- 3) alteração da taxa de transferência de carga interfacial.

As cargas geradas nos processos fotocatalíticos são extremamente instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente (Hoffmann et al., 1995). A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação dos portadores de carga, pois se a recombinação acontecer para um par de cargas elétron-buraco, este não mais será capaz de promover reações que resultam no processo de degradação do poluente orgânico. Com isso, a dopagem apresenta o benefício da possibilidade de inibição do

processo de recombinação eletrônica, mantendo assim a reação contínua durante a irradiação (COLMENARES et al., 2006; YAMASHITA et al., 2001; SANTOS, 2013).

De acordo com Santos (2013), o mecanismo que explica a diminuição da taxa de recombinação elétron-buraco pela incorporação de dopantes é fotoquímico. Os elétrons da BC do TiO_2 rapidamente se transferem para as espécies dopantes incorporadas, a estrutura cristalina do óxido dopado, ou até mesmo para a sua superfície, com os buracos permanecendo na estrutura do TiO_2 , podendo participar de reações de oxidações posteriores (YAMASHITA et al., 2001; DEVI et al., 2010; DEVI e KUMAR, 2011;).

2.6.2 Dopagem: aplicações

Liu et al. (2008), por exemplo, revelaram a sensibilidade melhorada à luz visível do TiO_2 dopado com B em dopagem adicional com o átomo de N, que foi racionalizado pela estrutura O-Ti-BN de formação que facilita a separação e transferência de portadores de carga e promoveu a atividade fotocatalítica. Além de Liu, Zhang e colaboradores (2014), também indicou a dopagem com mais um átomo diferente como fator responsável pela melhora da atividade catalítica maior que quando a dopagem ocorre apenas com um tipo de átomo. O trabalho de Zhang et al. (2014) demonstrou que o TiO_2 co-dopado com S, N e C causou uma maior degradação induzida pela luz visível na microcistina-LR em comparação com o TiO_2 não dopado (ABDELRAHEEM et al., 2018).

Mais recentemente, inúmeros estudos tem sido desenvolvidos envolvendo dopagem de TiO_2 , utilizando uma vasta gama de elementos diferentes. Destacam-se dopagens com um elemento, dois elementos distintos bem como um crescente número de pesquisas integrando distintas técnicas como objetivo final, propondo um tratamento mais agressivo em face das matrizes aquosas complexas cujos poluentes estão inseridos. A síntese de compostos derivados de grafeno com a inserção de TiO_2 dopado vem ganhando destaque nesse sentido.

Eshaghi e Moradi (2018), apresentaram um TiO_2 dopado com ferro que obteve melhora na sua atividade fotocatalítica, em relação ao dióxido de titânio puro, através de modificação da absorção da região do UV para região do visível. Outra importante característica foi a inibição da recombinação de elétrons-fotogerados durante a irradiação visível, perfazendo assim uma significativa melhora na descoloração de efluentes têxteis. Já Crişan et al. (2018), apresentou resultados inovadores envolvendo

filmes do catalisador com as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 sendo significativamente melhoradas pelo doping de ferro. A amostra $\text{TiFe}_{0.5}$ tratada termicamente a 673 K apresentou o melhor rendimento de remoção de ni-trobenzeno da água, quando comparada com as outras concentrações de dopagem e com dióxido de titânio puro.

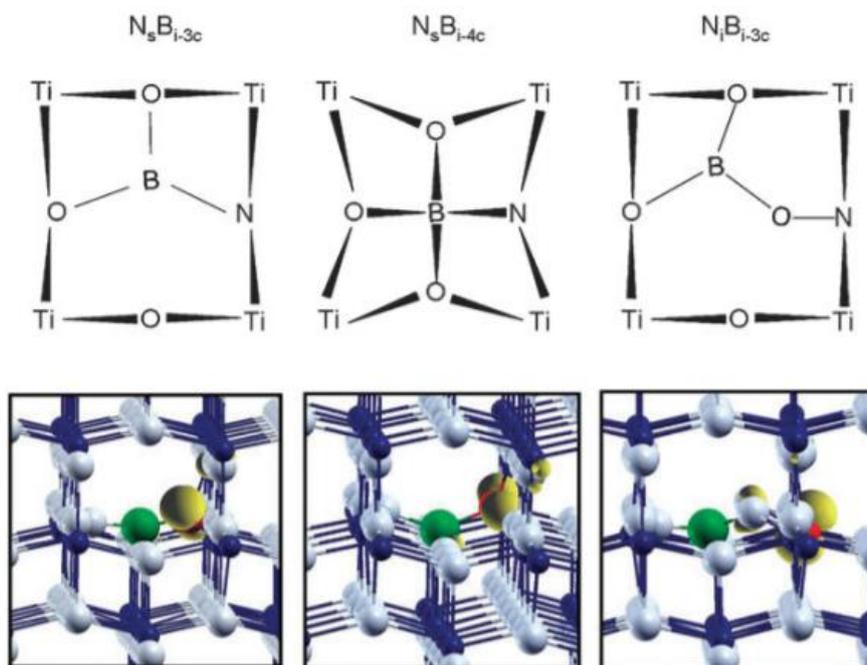
Segundo Qian e colaboradores (2019), a síntese por sol-gel de TiO_2 dopado com cobalto apresentou um catalisador com a condutividade aumentada por conta de sua grande área superficial adquirida, indicando potencial aplicação da dopagem de dióxido de titânio para aplicações eletroquímicas.

Rajabi e Abrinaei (2019) realizaram dopagem com lantânio em nano bastões de TiO_2 , o que alterou a estrutura do nanomaterial de tal forma a aumentar as propriedades não lineares do mesmo, e tornando-o um potencial candidato ao uso em dispositivos de óptica não linear. Rajoriya et al. (2019) realizaram síntese e caracterização de catalisadores TiO_2 puros e dopados com samário e nitrogênio, afim de investigar a degradação fotocatalítica do 4-acetamidofenol. Foi descoberto que eficiência de degradação fotocatalítica de 4-AMP foi significativamente melhorada usando TiO_2 dopado. As razões molares de Sm / TiO_2 de 1,5 e N / TiO_2 de 1,0 foi a concentração molar dopante ótima para atingir a máxima atividade fotocatalítica. Dopagem de TiO_2 com Sm e N resultaram em eficiências fotocatalíticas melhoradas devido à eficiência de separação aumentada do buraco de elétron foto-gerado ($e^- - h^+$).

2.6.3 TiO_2 : dopagem com Boro e Nitrogênio

Foco deste estudo, o uso de boro e nitrogênio para dopagem de dióxido de titânio, já vem sendo discutido na literatura para as mais diversas aplicações. TiO_2 co-dopado com nitrogênio e boro contém defeitos extrínsecos responsáveis pela absorção da luz visível. Evidências convincentes sobre a natureza e estrutura desta nova espécie. Átomos N e B são espécies intersticiais conectadas ao mesmo íon da rede O (Figura 9). B, adicionalmente, liga dois outros O íons reproduzindo o típico trigonal estrutura dos compostos B-O. Neste arranjo N adquire uma densidade de spin surpreendentemente alta concentrada principalmente em um orbital 2p. Finalmente, a interação entre diferentes centros paramagnéticos indicam que a população do estado de defeito em sua forma paramagnética e diamagnética é dependente da temperatura (CZOSKA et al., 2011).

Figura 9: Representação esquemática dos três anatase N-B co-dopados TiO_2 . Gráfico de densidade de rotação modelo supercelular correspondente (Ti em azul, O em cinza, B em verde e N em vermelho). O spin desemparelhado (amarelo) é essencialmente localizado no átomo de N em todos os três casos.



Fonte: CZOSKA et al., 2011.

Zhao et al. (2015) apresentou estudo que introduzia uma nova abordagem para a preparação de B / Nanatase. O TiO_2 dopado com B foi sintetizado usando TiB_2 como precursor através do processo hidrotérmico. A amostra obtida foi misturada com uréia e reaquecida. Após a decomposição da amônia a altas temperaturas, a forma anatase de B / N TiO_2 foi obtida. Átomos de B permaneceram na superfície da amostra e o conteúdo de átomos de N diminuiu gradualmente com a profundidade da amostra, enquanto o Ti^{3+} foi gradualmente aumentado. Comparado-se com o TiO_2 dopado em B, B / N TiO_2 apresentou forte absorção na região visível, e o espectro de absorção cobriu a luz visível total espectro. A amostra de B / N preparada mostrou melhores propriedades fotocatalíticas sob luz UV e visível.

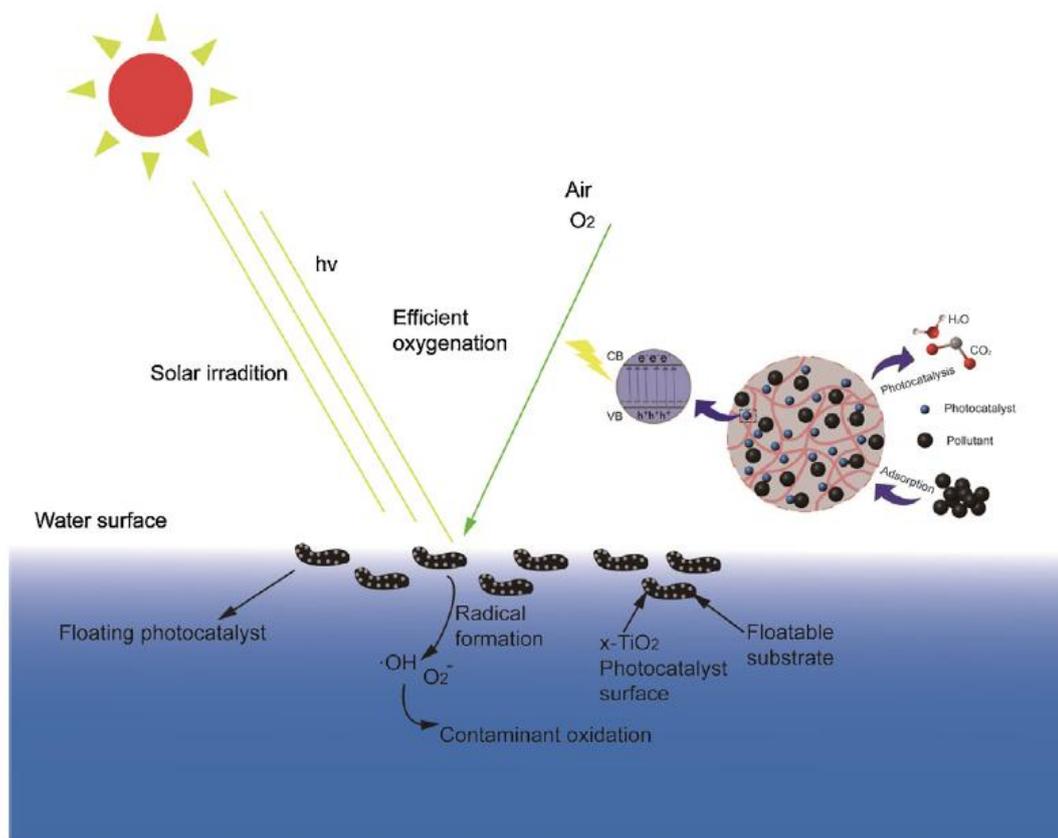
Outra importante aplicabilidade do TiO_2 são as reações eletroquímicas, Zhou e colaboradores (2011), realizaram dopagem em nanotubos de TiO_2 com B e N, que foram preparados através de um processo de anodização melhorado numa folha de Ti

eposteriormente aquecido em amônia ambiente. Os materiais dopados preparadosexibiram excelente propriedade fotoeletroquímica e atividade fotocatalíticasob luz visível e UV-UV, em comparação com dopagens apenas com B ou N. Os efeitos sinérgicos da codificação B e N foram comprovados por desempenho fotoeletroquímico e fotocatalítico. O catalisador demonstrou ser um promissor material fotocatalítico para células solares e degradação de poluentes orgânicos.

O trabalho de Zhang e colaboradores (2014) buscou preparar fotocatalisadores de TiO_2 mesoporos codopados com boro e nitrogênio pelo método sol-gel. O catalisador B-N co-dopado preparado obteve uma área superficial específica de $125,4 \text{ m}^2 / \text{g}$ e o tamanho médio dos poros é de $16,8 \text{ nm}$. Via análise XPS foi possível constatar que a estrutura de Ti – N – B – O foi formada na superfície da amostra co-dopada. Foi constatada uma melhora consideravelmente na atividade fotocatalíticasob luz visível, sugerindo um efeito sinérgico de boro e nitrogênio, em detrimento do catalisador puro ou dopado com apenas um dos elementos estudados. A borda da banda de absorção do TiO_2 mesoporoso co-dopado com B-N amostra exibe um desvio para o vermelho evidente e sua intensidade de absorção de região é maior que a da amostra não dopada, que é responsável para co-doping B-N que tornam o gap de energia do TiO_2 mais estreito. Comparado com a amostra não dopada, o TiO_2 mesoporoso B-N co-dopado induziu ter maior atividade fotocatalítica sob irradiação da luz visível, em face da fotodegradação de solução aquosa do corante azul de metila.

A figura 10 ilustra uma interessante manipulação na estrutura do TiO_2 codopado com B e N. Wang e colaboradores (2015) desenvolveram fotocatalisadores flutuantes N-B- TiO_2 /PE, variando-se as temperaturas de calcinação e as doses de perlite, via sol-gel. As análises estruturais confirmaram que o tamanho dos poros pode ser controlado pela temperatura de calcinação. Foi constatado também que a transformação de anatase em rutilo ocorreu a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. A investigação da capacidade fotocatalítica mostrou que a fotoatividade foi aumentada devido à codopagem de boro e espécies de nitrogênio, sendo muito influenciada pela temperatura de calcinação. A calcinação ótima e a dosagem de perlite foram $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $3,0 \text{ g EP}$, respectivamente. Estes fotocatalisadores flutuantes são muito promissores, por poderem ser empregados para remediar águas contaminadas utilizando irradiação solar. Merecendo destaque, também, no tocante a remoção do catalisador da solução.

Figura 10: Ilustração do funcionamento do catalisador flutuante, ativo sob irradiação solar.



Fonte: WANG et al., 2015.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estudar os mecanismos de degradação e mineralização do aspartame, investigando o efeito sinérgico de oxidantes comuns na atividade fotocatalítica de B-N-TiO₂ codopado.

3.2 Objetivos específicos

- I - Investigar a eficiência do catalisador B-N-codopado TiO₂ na degradação do aspartame;
- II - Estudar o efeito de oxidantes comuns (H₂O₂, PAA e PS) combinados com B-N-codopado TiO₂;
- III - Avaliar a efetividade do método na oxidação dos subprodutos de degradação do ASP através da mineralização;
- IV - Verificar o efeito do catalisador em efluente real através do monitoramento de radicais gerados e disponíveis;
- V - Identificar produtos de degradação e sugerir rotas de oxidação até mineralização total;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Tabela 4: Lista detalhada dos reagentes utilizados.

Nome	Fórmula	Peso (g/mol)	Fabricante
SÍNTESE B-N-TiO₂			
Butoxido de Titânio (IV) > 97%	Ti (OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	340,32	Sigma Aldrich
Borano <i>tert</i> -butylamine complex (97%, pellets)	(CH ₃) ₃ CNH ₂ · BH ₃	86,97	Sigma Aldrich
Alcool etílico (anidro ≥99.5%)	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Sigma Aldrich
Ácido Acético glacial (≥ 99.85%)	CH ₃ CO ₂ H	60,05	Sigma Aldrich
REAÇÕES OXIDATIVAS			
Aspartame	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	294,30	A Fórmula
Peróxido de Hidrogênio, 50%	H ₂ O ₂	34,01	Fisher
Persulfato de sódio, 98%	Na ₂ O ₈ S ₂	238,09	Fisher
Ácido peracético, 38 – 40 %	C ₂ H ₄ O ₃	76,05	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio, 50 wt% em solução aquosa	NaOH	39,99	Fisher, ACROS Organics
Ácido Sulfúrico, 98%	H ₂ SO ₄	98,07	Sigma Aldrich
ANÁLISES			
HPLC: Metanol ≥99.9%	CH ₄ OH	32,04	Sigma Aldrich
TOC: Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	105,99	Sigma Aldrich
TOC: Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	84,01	Sigma Aldrich
Espectrofluorofotometro: Ácido tereftálico dissódico, 96%	C ₆ H ₄ (CO ₂ Na) ₂	210,09	Sigma Aldrich
Espectrofluorofotometro: Ácido 2-Hidroxitereftálico, 97%	C ₈ H ₆ O ₅	182,13	Sigma Aldrich
HPLC: Ac. 4-hidroxibenzoico, 99%	HOC ₆ H ₄ CO ₂ H	138,12	Sigma Aldrich
HPLC: <i>para</i> -benzoquinona, > 96%	C ₆ H ₄ (=O) ₂	108,09	Sigma Aldrich

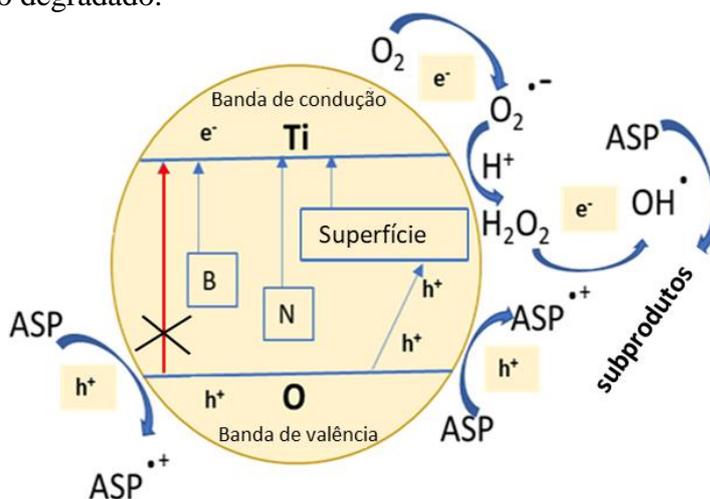
4.2 Procedimentos Experimentais

4.2.1 O catalisador: B-N-codopado TiO₂

No primeiro momento, decidiu-se realizar um estudo que oferecesse não apenas soluções centralizadas, mas que propusesse a resolver um problema de grande atenção de maneira simplista e ao mesmo tempo em que permitisse aprofundar-se em estudos mecanísticos em técnicas combinadas. Muito já foi discutido e algumas soluções apresentadas sobre a aplicabilidade do TiO₂, tanto em virtude de sua ativação, quanto em razão de suas desvantagens ligadas a aplicabilidade. Como apresentado na revisão de literatura, o principal foco, largamente estudado, é a manipulação estrutural através da inserção de outros elementos na lática, a fim de modificar a relação entre condução e valência, sem detrimientos relacionados à recombinação eletrônica.

Esse trabalho objetivou testar a aplicabilidade do B-N-codopado TiO₂ na oxidação/degradação do ASP. O B-N-codopado TiO₂ é um catalisador que foi desenvolvido no laboratório Sustainable Solutions Laboratories na Universidade de Cincinnati em colaboração com Doutor Abdelraheem (ABDELRAHEEM et al., 2018). Doutor Abdelraheem buscou a síntese de nanocatalisadores, modificando a estrutura do dióxido de titânio por codopagem. Os mecanismos de degradação do aspartame via do B-N-codopado TiO₂ são sugeridos na figura 11.

Figura 11: Mecanismo geral de fotoativação do catalisador B-N-codopado TiO₂ e aspartame sendo degradado.



Fonte: Autor, 2018.

Em resumo, procurou-se uma síntese que oferecesse uma estrutura organizada, como anatase. A síntese hidrotérmica oferece diversas vantagens, tais como: redução da aglomeração das partículas, redução do tamanho, melhor controle da morfologia, simplicidade no procedimento, temperatura mais baixa. Assim, a síntese hidrotérmica fornece maior controle e melhor qualidade de nanomaterial, devido à precipitação mais lenta e organizada. 12 NBT 350 foi a denominação atribuída ao catalisador modificado em trabalho prévio do grupo de pesquisa, indicando 12% do dopante e 350 indicando a temperatura de calcinação. Abdelraheem e colaboradores (2018) testaram diversas variáveis na síntese hidrotérmica do nanocatalisador: temperaturas de síntese e calcinação, tempo de síntese e secagem, porcentagem dos agentes dopantes, entre outros. Através das várias análises de microestrutura e composição que foram empregadas para a caracterização do catalisador incluindo DRX, XPS, TEM, HR-TEM e área de superfície BET (Figuras 12, 13, 14 e 15 – os resultados referentes ao catalisador utilizado nesse trabalho, 12 NBT 350, encontram-se na cor laranja), escolheu-se um B-N-codopado TiO_2 com 12% de dopagem e 350°C de temperatura de calcinação.

Todos os padrões de difração confirmaram a existência de TiO_2 e NBT na fase anatase monocristalina (101), que era um resultado esperado sob a temperatura de hibridização relativamente baixa (por exemplo, 350 e 400 C°) usada para preparar o catalisador (ZHANG et al., 2014; PENG et al., 2008). A fase anatase dos catalisadores foi adicionalmente confirmada por simulação da área de difração eletrônica de elétrons (SAED) dos catalisadores e relatada TiO_2 anatase usando o software de simulação CrysTBox (v 1.10). A estrutura dos catalisadores não sofreu qualquer alteração após a dopagem, já que ambos os catalisadores de TiO_2 e NBT primitivos possuíam um espaçamento de rede similar ($d = 3,5227\text{ nm}$; com base na lei de Bragg) (PENG et al., 2008). O baixo conteúdo de dopagem (%) usado no estudo atual e raios menores de átomos de dopante, em comparação com Ti e O, poderiam explicar a última observação (ABDELRAHEEM et al., 2018).

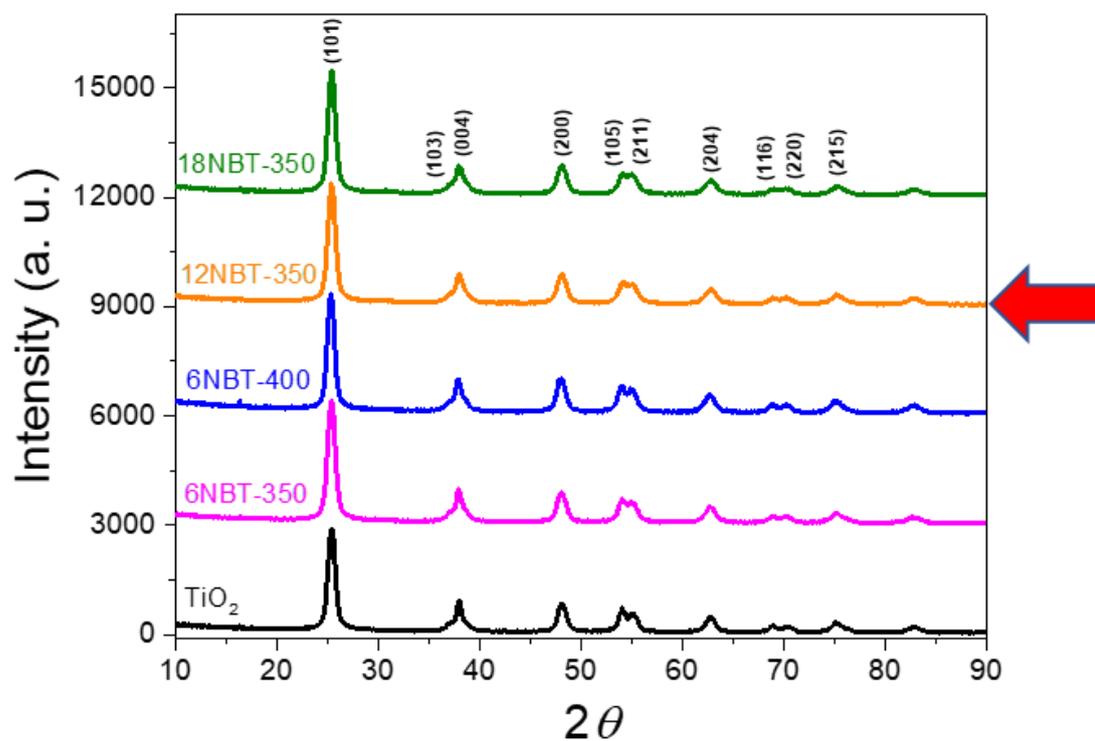
O tamanho médio de partícula dos catalisadores foi calculado a partir da análise de DRX (Figura 12) usando a equação de Scherrer e das imagens de TEM (usando o software de processamento de imagem ImageJ, versão 1.5i). De acordo com dados de DRX, o tamanho médio de partícula foi de $\sim 9\text{ nm}$ para todos os catalisadores preparados, enquanto que, usando imagens TEM (70 partículas candidatas foram

analisadas) foi de 20,6 e 12,9 nm para catalisadores de TiO₂ e 12NBT-350, respectivamente (Figura 13, a e b). A discrepância no tamanho de partícula calculado pelos dois métodos foi racionalizada, pois a equação de Scherrer considera apenas o tamanho do cristalito, que é tipicamente menor que o tamanho da partícula (ou seja, um domínio de vários cristalitos).

Além disso, a medição do tamanho das partículas a partir de imagens TEM foi realizada pela técnica de visualização que levou em consideração pequenos cristais aglutinados. O catalisador de TiO₂ manteve uma ampla distribuição de tamanho de partícula (10 - 32 nm), com aproximadamente 50% das partículas abaixo de 20 nm. Por outro lado, todo o material dopado mostrou uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita, especialmente o catalisador 12NBT-350 que possuía um intervalo de distribuição de partículas de 6 - 24 nm, com a maioria das partículas (90%) com tamanho abaixo de 13 nm. Portanto, uma área de superfície mais alta era esperada para 12NBT-350 em comparação com o TiO₂ puro e os demais catalisadores de NBT (ABDELRAHEEM et al., 2018). Ambos os fotocatalisadores dopados e primitivos possuíam um espaçamento de reticulado de 0,34 nm, que era típico do plano (101) no TiO₂ de anatase disponível no banco de dados online (JCPDS 75-1537). Além disso, os padrões de SAED (as inserções nas Figuras 13) confirmaram a mesma fase anatase para TiO₂ e 12NBT-350 (KLIGER et al, 2015; ABDELRAHEEM et al., 2018).

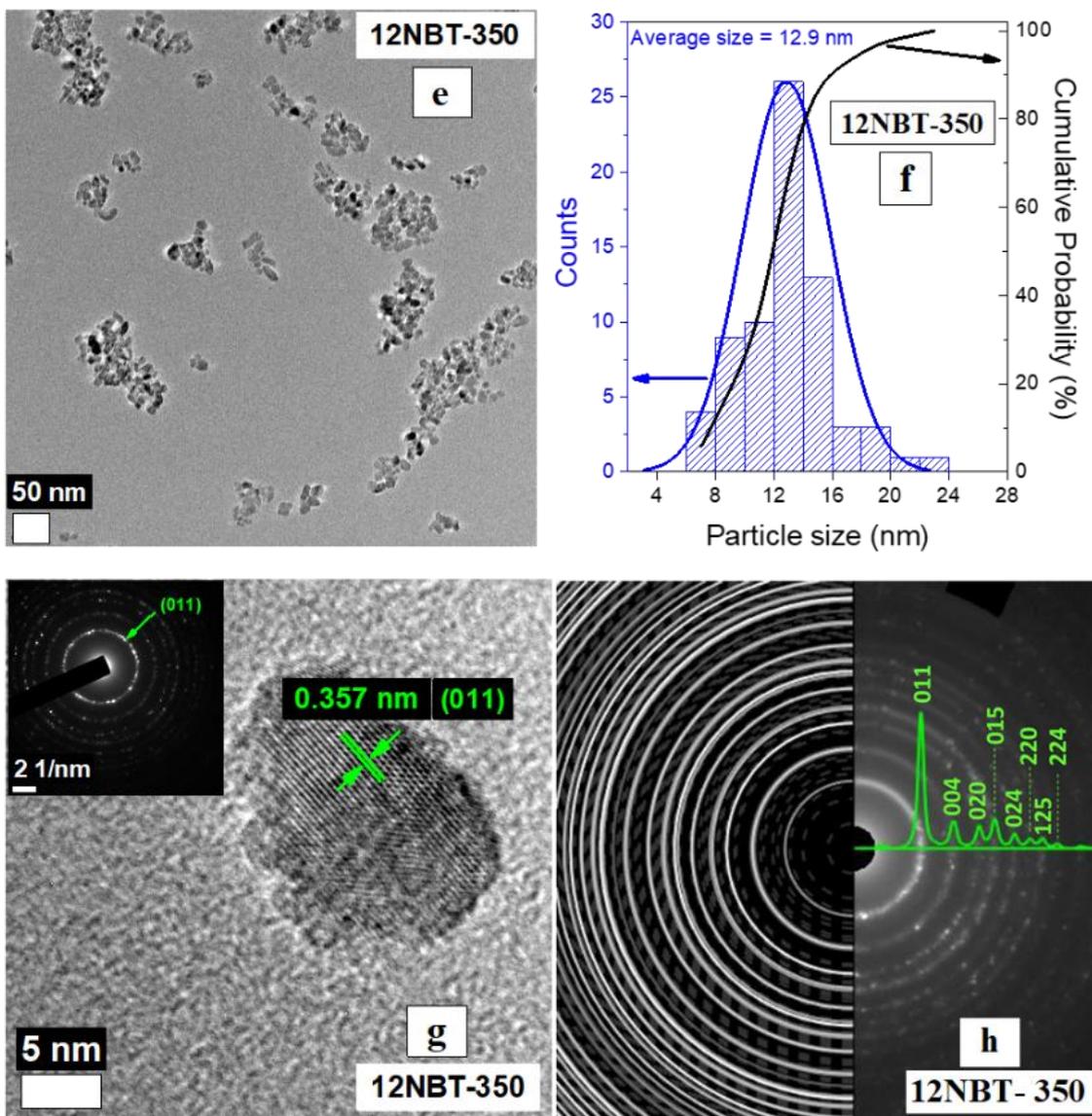
A partir da determinação da rota sintética mais adequada, o B-N-codopado TiO₂ foi resintetizado afim de avaliar o impacto de oxidantes comuns na atividade dirigida por luz solar simulada, para degradação e mineralização de aspartame, em água deionizada e água real denominada influente secundário.

Figura 12: Espectros de DRX de nanopartículas de TiO₂ e NBT preparados a diferentes % de dopagem e temperaturas de calcinação.



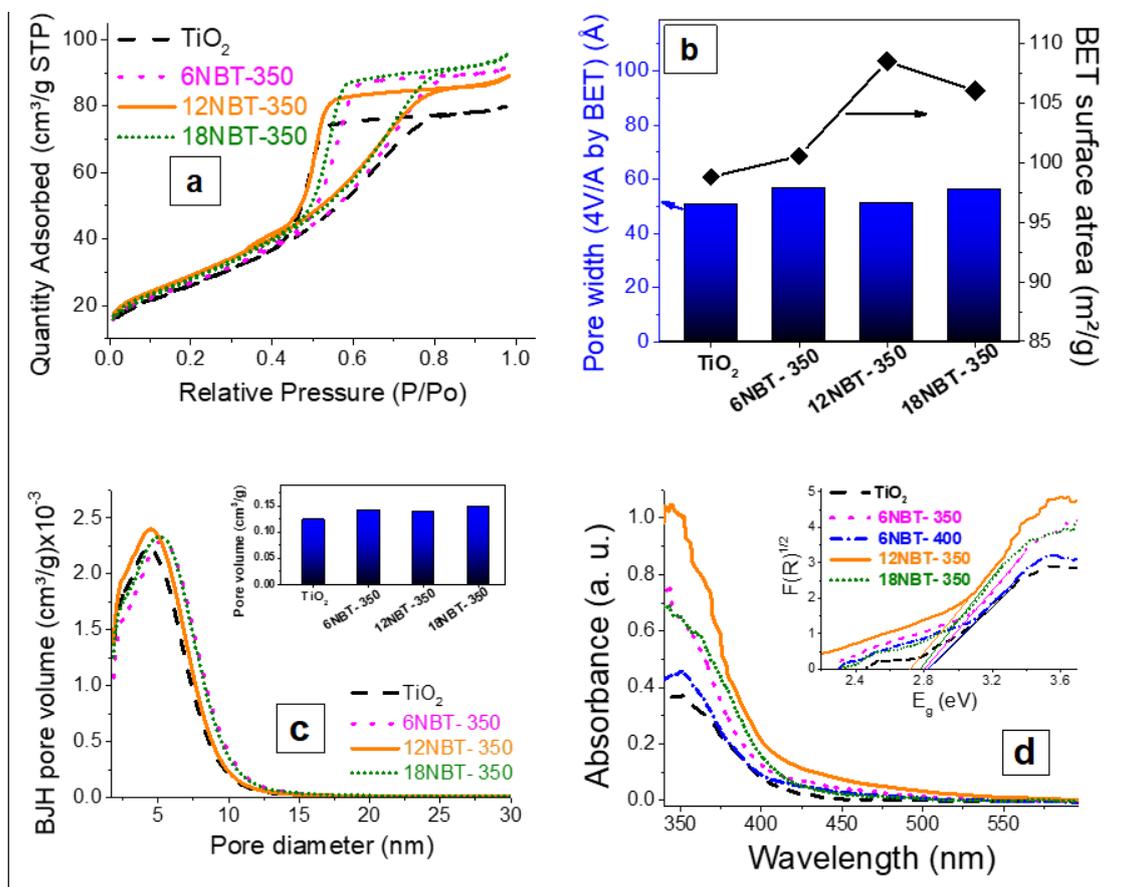
Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

Figura 13: Micrografias de TEM e HR-TEM e análise de partículas para 12NBT-350 (e -TEM, f -Distribuição do tamanho de partícula e tamanho médio de 70 partículas candidatas, g -Imagem HR-TEM (inserção: padrão SAED)e h - Padrões SAED modelados (feitos pelo software CrysTBox Server (v 1.1)).



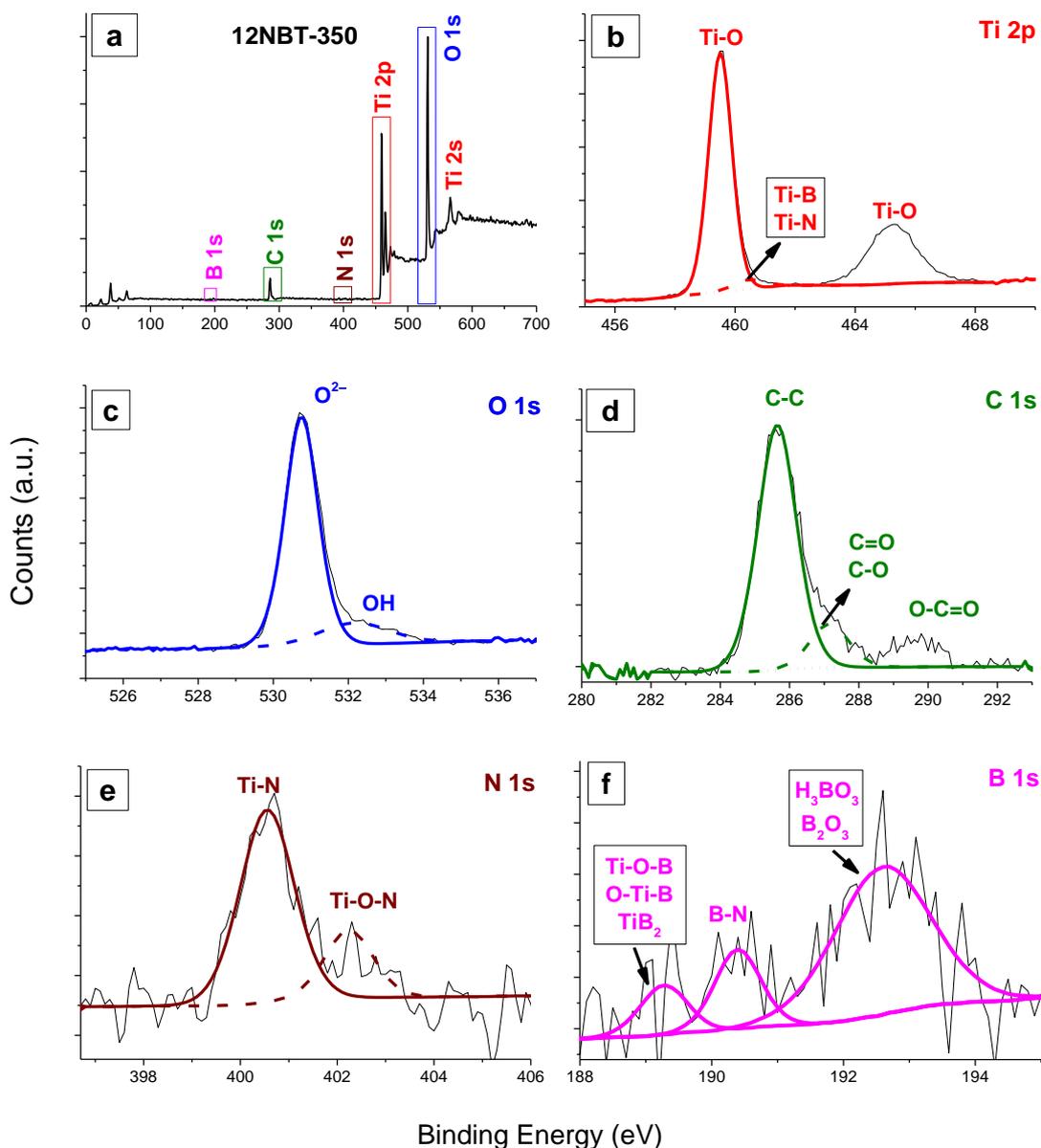
Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

Figura 14: A Textura de superfície e análise fotoeletrônica de catalisadores:(a) isoterma de adsorção-dessorção de N_2 (b) Largura média dos poros (por BET) e área superficial BET para diferentes catalisadores(c) Volume de poro vs. diâmetro de poros (inserção: volume médio de poros de BJH de diferentes catalisadores).



Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

Figura 15: Análise de superfície XPS para 12NBT-350.



Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

4.2.2 Síntese do B-N- codopado TiO₂

O nanocatalisador foi resintetizado seguindo trabalho anterior já estudado no laboratório, o qual apresentou melhor rendimento. Borano *tert*-butilamina (0,215 g) foi adicionado a solução contendo 7,01 mL butóxido de titânio (IV), 50 mL de etanol e 2 mL de ácido acético sob agitação vigorosa (ABDELRAHEEM et al., 2018). Foi adicionado mais 10 mL de etanol sob agitação, em seguida foi realizada lenta adição de

2 mL de H₂O. Após 20 minutos de agitação, a mistura foi transferida para um reator autoclave hidrotérmico (Figura 16) e levado à mufla a uma temperatura de 140 °C por 20 horas, com rampa de temperatura de 150 °C/h. Um precipitado amarelado foi separado do sobrenadante e colocado para secar 85 °C por 6h. Em seguida, o material foi moído, e o último pó levado a calcinação a 350 °C por 10 horas.

Figura 16: Reator autoclave hidrotérmico utilizado para síntese de nanomateriais.



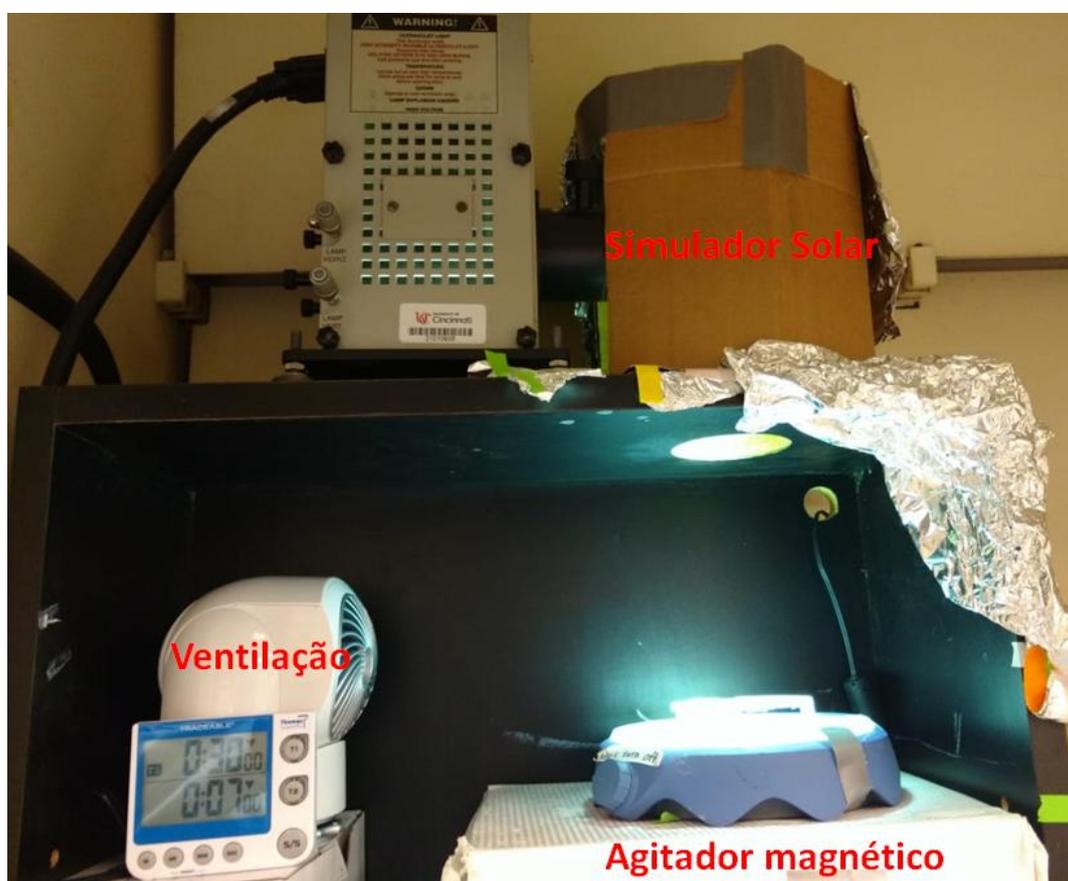
Fonte: AUTOR, 2018

4.2.3 O reator fotocatalítico

A figura 17 apresenta o reator, que consistiu de uma placa Petri com cobertura de quartzo, contendo a mistura reacional, composta por 50 mL Milli-Q com 2,5 µM ou 50 µM de ASP. Em um primeiro momento, variou-se a concentração do B-N- codopado TiO₂ (0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mgL⁻¹). Após 30 minutos da reação no escuro, o reator então foi submetido ao simulador solar, manufaturado por Newport (Irvine, USA), que abrigava uma lâmpada de xenônio (500Wm⁻²). Em seguida, verificou-se o efeito catalítico da luz solar em oxidantes comuns, variando-se a concentração em H₂O₂ (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mM), ácido peracético (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mMol L⁻¹) e persulfato de sódio (PS) (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 mMol L⁻¹). Também foram conduzidos experimentos com PS no escuro, nas mesmas concentrações já descritas. Após essa etapa, foi avaliado o impacto desses oxidantes na eficiência do

nanocatalisador. As reações foram primeiramente realizadas em pH natural, logo depois, conduziu-se os experimentos em triplicata, ajustando pH para 7 com soluções 0,1 M de H_2SO_4 e NaOH . Todas as amostras originadas das reações heterogêneas foram previamente centrifugadas por 30 minutos, tempo estabelecido como ideal não causando danos aos equipamentos com possíveis entupimentos de colunas, e em seguida encaminhadas para análises sempre no mesmo dia em que as reações eram realizadas. A Figura 18 traz o espectro de luz emitido pelo simulador de luz solar em função da irradiância no centro do reator de placas de Petri.

Figura 17: Reator fotocatalítico com simulação solar.



Fonte: AUTOR, 2018

Figura 18: espectro de luz emitido pelo simulador de luz solar em função da irradiância no centro do reator de placas de Petri.



Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

4.3 Procedimentos analíticos

4.3.1 Determinação da concentração aspartame

Amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados (-30, 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 90 min), sendo de -30 a 0 o intervalo correspondente ao período escuro. A concentração do aspartame foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent -1100 Series) equipada com detector de fotodiodo (photodiode array detector - PDA). A separação foi conduzida por coluna HS C-18 Discovery® (15 mm x 4,6 mm, 5,0μm), usando método gradiente 5:95 (v/v) metanol/água, fluxo de 0,6 mL/min, tempo de retenção 8,75 minutos, volume de amostra injetada de 50μL, temperatura da coluna de 25°C e detecção no comprimento de onda de 210 nm. A determinação do método ocorreu através de variadas tentativas, objetivando simetria de pico, área frente as concentrações trabalhadas e tempo de retenção para uma economia de reagente. A curva de calibração forneceu boa linearidade com R^2 de 0,995 e inclinação de 37,199.

4.3.2 Mineralização

O estudo da mineralização foi realizado verificando-se a redução de carbono orgânico total (TOC) através de analisador ShimadzuVCSH-ASI TOC, da evolução de nitrito e nitrato viaDionex cromatógrafo iônico (modelo LC20, USA) equipado com coluna IonPac AS18 (2.0 mm × 250 mm) e da geração do cátion inorgânico NH_4^+ via Hach Nitrogen Espectrômetro DR 2800, Método Amônia 8038 (figura 18). Foram analisadas as amostras finais das reações onde combinou-se o nanocatalisador com os oxidantes. Para reações onde se empregou o catalisador e os oxidantes sozinhos, foram monitorados todos os tempos reacionais, das condições otimizadas pelas análises de HPLC, em triplicata.

4.3.3 Aplicação em água real

Para avaliar a eficiência das reações em ambiente real, foram realizadas reações preparando a solução de ASP em água de influente secundário, água que entra para reuso (SWI), oriunda de Sistema de Reabastecimento de Águas Subterrâneas (GWRS)(Orange Country, CA, USA) (Figura 19) o maior sistema de purificação de água do mundo para reutilização indireta de água potável, sendo coletada em 07 de Agosto de 2017. Foram conduzidos experimentos com o B-N- codopado TiO_2 e os oxidantes, isoladamente, na presença de irradiação solar, bem como condições combinadas entre o catalisador, os oxidantes e luz. As reações ocorreram sem ajuste de pH, com pH registrado em ~6,9, após a adição de catalisador e reagentes. As características do influente: condutividade elétrica foi 1495 $\mu\text{S}/\text{cm}$, potencial oxirredução de +200 mV, pH (7,29), temperatura 27,8 °C e carbono total de 47,77 mg/L. A amostra SWI recebida foi prontamente filtrada usando papel de filtro de microfibras de vidro Whatman (934-AH) para remover quaisquer sólidos suspensos e depois refrigerada a -5 °C para uso posterior. A caracterização do influente secundário está descrita na tabela 6.

Figura 19: Sistema de reabastecimento de águas subterrâneas GWRS (Orange County, CA, EUA)



Tabela 6: Influyente secundário, parâmetros médios de qualidade da água conforme fornecido pela instalação OCWD GWRS (Fountain Valley, CA, EUA). <https://www.ocwd.com/media/6822/2017-gwrs-annual-report.pdf>

<i>Parameter Name</i>	<i>Units</i>	<i>SWT*</i>
<i>Electrical Conductivity</i>	µmhos/cm	1,610
<i>Total Dissolved Solids</i>	mg/L	957
<i>Suspended Solids</i>	mg/L	4.9
<i>Turbidity</i>	NTU	1.9
<i>Ultraviolet percent transmittance (%UVT) @254nm</i>	%	63.7
<i>pH</i>	UNITS	7.2
→ <i>Total Hardness (as CaCO₃)</i>	mg/L	292
<i>Calcium</i>	mg/L	74.4
<i>Magnesium</i>	mg/L	25.8
<i>Sodium</i>	mg/L	213
<i>Potassium</i>	mg/L	18.6
→ <i>Bromide</i>	mg/L	na
→ <i>Chloride</i>	mg/L	272
<i>Sulfate</i>	mg/L	189
<i>Hydrogen Peroxide</i>	mg/L	na
<i>Bicarbonate (as CaCO₃)</i>	mg/L	na
<i>Nitrate Nitrogen</i>	mg/L	11.37
<i>Nitrite Nitrogen</i>	mg/L	0.516
<i>Ammonia Nitrogen</i>	mg/L	1.7
<i>Organic Nitrogen</i>	mg/L	1.0
<i>Total Nitrogen</i>	mg/L	13.8
<i>Phosphate Phosphorus</i>	mg/L	0.40
<i>N-nitrosodimethylamine</i>	ng/L	12.7
<i>1,4-Dioxane</i>	µg/L	2.2
<i>Total Trihalomethanes</i>	µg/L	na
<i>Dibromoacetic Acid</i>	µg/L	na
<i>Dichloroacetic Acid</i>	µg/L	na
<i>Monobromoacetic Acid</i>	µg/L	na
<i>Monochloroacetic Acid</i>	µg/L	na
<i>Trichloroacetic Acid</i>	µg/L	na
<i>Apparent Color (unfiltered)</i>	UNITS	na
→ <i>Total Organic Carbon (unfiltered)</i>	mg/L	9.00
<i>Surfactants (MBAS)</i>	mg/L	0.19
<i>Total Coliform</i>	MPN/100 mL	1,477,235
<i>Fecal Coliform</i>	MPN/100 mL	347,719

Fonte: ABDELRAHEEM et al. (2018).

4.3.4 Quantificação de radicais hidroxila e sulfato

Os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ foram quantificados nos sistemas Solar/B-N- codopado TiO_2 , Solar/B-N- codopado TiO_2 /Oxidantes (H_2O_2 ou PAA ou PS) e Solar/Oxidantes (H_2O_2 ou PAA ou PS) em água Milli-Q, e nos sistemas Solar/B-N- codopado TiO_2 e Solar/PS em amostra real. Os radicais foram quantificados com método de varredura usando ácido tereftálico dissódico (para $\bullet\text{OH}$) e ácido 4-hidroxi-benzóico (para $\text{SO}_4^{\bullet-}$). Nesses métodos, ácido 2-hidroxitereftálico e *p*-benzoquinona são formados no sistema, devido ao ataque seletivo de $\bullet\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para ácido tereftálico dissódico e ácido 4-hidroxi-benzóico, respectivamente (KILICet al., 2018; OH et al., 2017). Assim, as concentrações de ácido 2-hidroxitereftálico e *p*-benzoquinona foram monitoradas por espectrofluorimetria e cromatografia líquida.

No método espectrofluorimétrico, 250 μL de amostra foram coletados em cada tempo reacional e diluído com 1,25 mL de água Milli-Q em uma cubeta fluorimétrica, então a excitação espectrofluorimétrica do ácido 2-hidroxitereftálico foi gravada em 620 nm. Para *p*-benzoquinona e ácido 4-hidroxi-benzóico, retirou-se alíquotas de 40 μL da solução reacional e injetou-se no HPLC com fluxo de 0,6 ml/min, usando 65%:35% (água:metanol) como eluente, para *p*-benzoquinona, e 30%:70% (0,1% ácido fórmico:acetoneitrila) para ácido 4-hidroxi-benzóico. O comprimento de onda de detecção e o tempo de retenção foram 250 nm e 4,7 minutos, e 220 nm e 6,5 minutos, para *p*-benzoquinona e ácido 4-hidroxi-benzóico, respectivamente. As especificações de coluna e equipamento são as mesmas mencionadas no item 4.3.1. O perfil da evolução dos radicais foi estudado adicionando-se 2 mM de ácido tereftálico dissódico ou ácido 4-hidroxi-benzóico, na ausência de ASP na mistura reacional.

4.3.5 Identificação e monitoramento de ácidos carboxílicos de cadeia curta

Foram realizadas análises de quantificação e monitoramento de 8 ácidos carboxílicos de cadeia curta. As análises foram conduzidas através de cromatografia líquida utilizando cromatógrafo já descrito no item 4.3.1, coluna Trangenome IC Sep ICE – COREGEL 64H. Ácido sulfúrico 0,008 N em água foi usado como eluente. Temperatura do forno 35°C, fluxo de 0,6 mL/min e comprimento de onda de 210 nm. No primeiro momento foram realizadas as curvas de calibração para 9 ácidos

carboxílicos (acético, acetaldeído, malônico, maleíco, oxálico, cítrico, fórmico e glyoxal), porém glyoxal não foi detectado com o método empregado. Os outros compostos estudados apareceram nos cromatogramas dos experimentos em estudo nos tempos de retenção similares as curvas de calibração, após a leitura foram adicionados padrões as amostras a fim de comprovar a relação dos picos com os ácidos. Outros picos apareceram nos cromatogramas, porém não puderam ser identificados. Os compostos desconhecidos encontram-se relatados na tabela 8 dos resultados. As amostras foram coletadas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos.

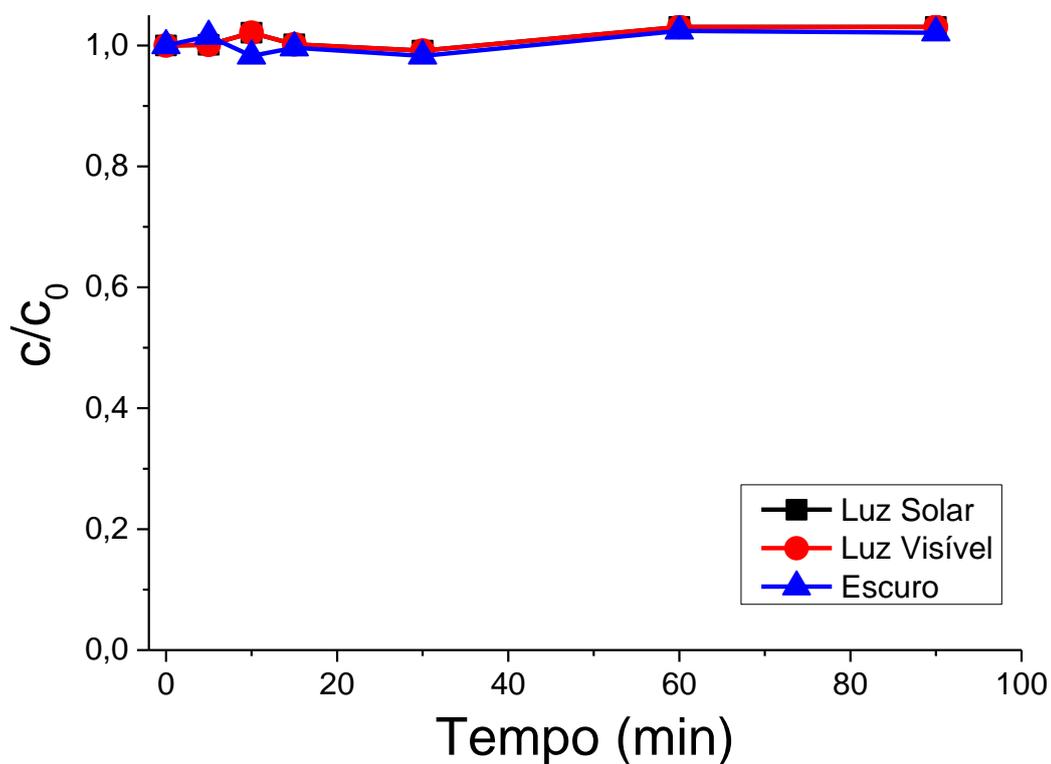
- Curvas de calibração para determinação da concentração de ASP, carbono orgânico, nitrito, nitrato, radicais hidroxila e sulfato, e ácidos carboxílicos, estão dispostas nos anexos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da fotoestabilidade do aspartame

A figura 20 mostra os testes de estabilidade do poluente estudado. Foram realizados experimentos de exposição do aspartame nas concentrações estudadas, frente à luz produzida pelo simulador solar, luz ambiente e em caixa escura. Foi constatado que o poluente não sofre degradação direta por luz, ou seja, não sofre fotodegradação nos períodos reacionais estudados, garantindo, assim, que qualquer remoção de ASP observada seja oriunda do processo oxidativo performedo.

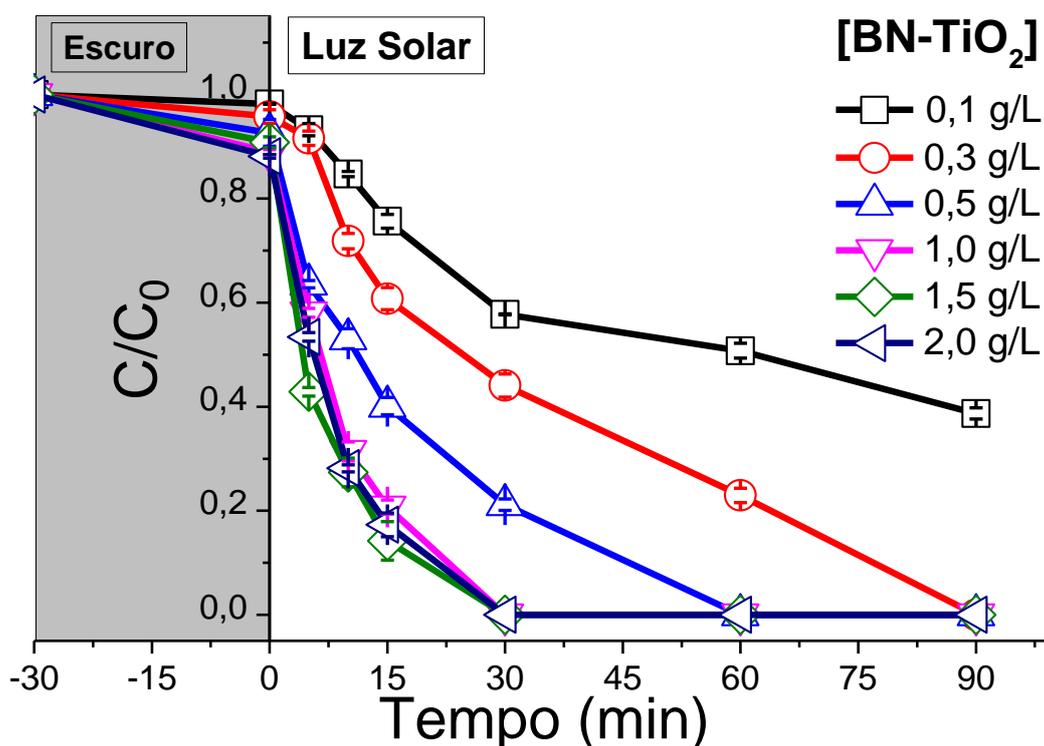
Figura 20: Reações teste para fotoestabilidade de aspartame frente exposição à luz. [ASP] = 2,5 μ M.



5.2 Concentração do catalisador

O efeito da concentração do catalisador na oxidação do ASP é apresentado na figura 21. À medida que a dose de catalisador aumenta, aumenta também a remoção de ASP da solução. Remoção completa do ASP foi alcançada em 90 e 60 min de reação com 0,3 e 0,5 g / L de B-N-TiO₂, respectivamente. O período de degradação necessário para remoção de 100% de ASP foi reduzido para 30 min quando a dose de catalisador aumentou para 1,0 g / L. Maiores doses de catalisador não levaram a nenhuma mudança significativa na remoção de ASP. A degradação completa do ASP em 30 min foi obtida quando empregado 1,0, 1,5 e 2,0 g. L⁻¹ de B-N-TiO₂ (Figura 20).

Figura 21: Efeito da carga de catalisador na degradação de 2,5 μM ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.



Outra importante característica ocorreu dentro do período escuro das reações, o fato do catalisador apresentar grande área superficial ativa, pode conduzir, dependendo da estrutura física do catalisador e química do composto orgânico estudado, para uma

grande adsorção, fato não observado. A absorção máxima entre catalisador e ASP foi menor que 8%. Outros importantes fatores podem influenciar na questão da absorção, como matriz aquosa e pH. Experimentos envolvendo pH serão discutidos a posteriori.

A oxidação do aspartame seguiu o modelo cinético de primeira ordem (Figura 22). A determinação da constante cinética da reação se deu pela aplicação da equação cinética de primeira ordem, onde, pode-se estimar os valores da constante de taxa observada (k_{obs}) usando:

$$\ln \left(\frac{[ASP]_0}{[ASP]_t} \right) = k_{obs} t \quad (1)$$

Onde $[ASP]_0$ e $[ASP]_t$ representam os valores da concentração de ASP na solução, medidos nos tempos zero e t, respectivamente; e k_{obs} é a constante de taxa de oxidação de primeira ordem (min^{-1}) e os valores são apresentados na Figura 23. O ajuste dos dados da taxa usando uma ordem maior que um não produziu bons coeficientes de correlação.

Figura 22: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes dosagens do B-N-TiO₂.

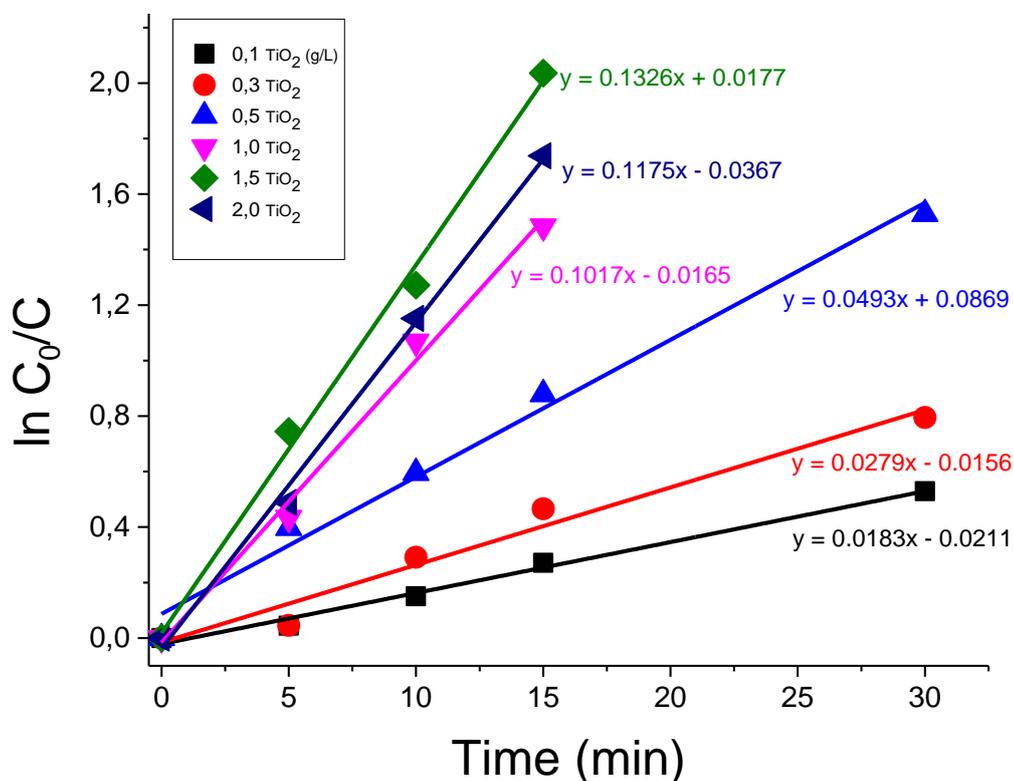
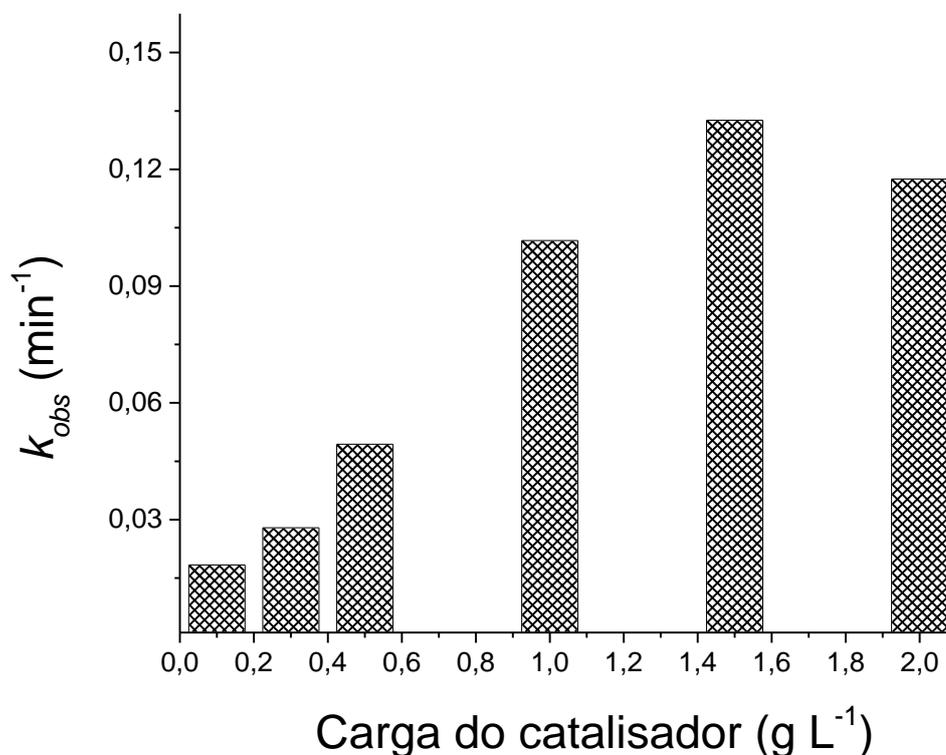


Figura 23: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes às experiências de degradação em diferentes doses de catalisador.



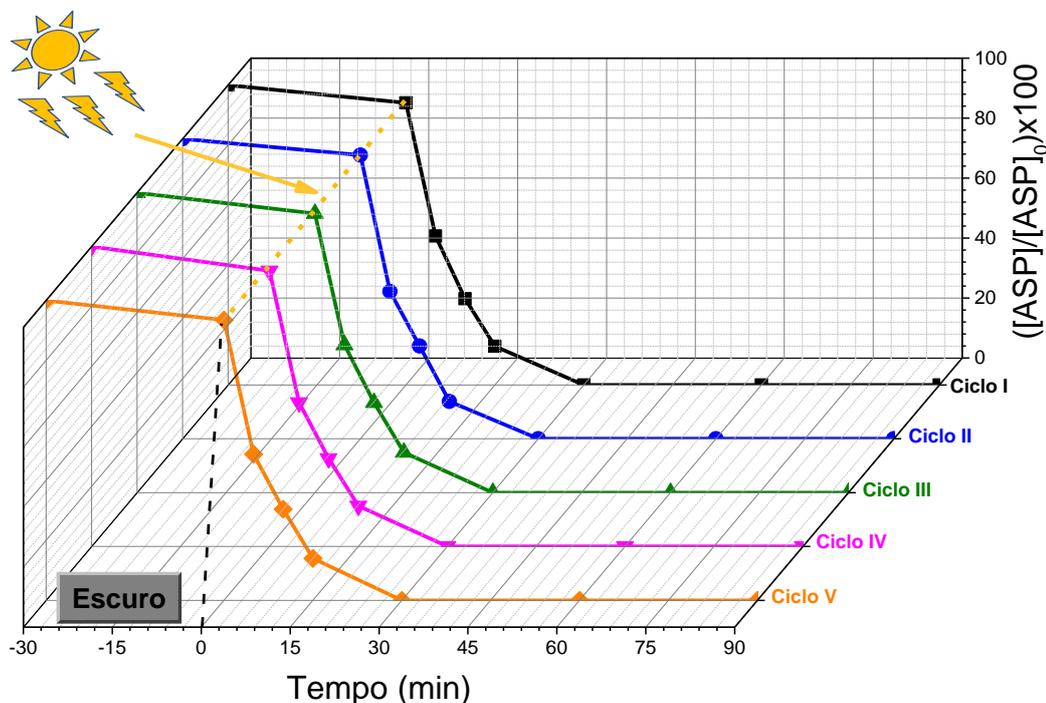
Como mostrado pelos valores de k_{obs} (Figuras 20 e 21), $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de B-N-TiO₂ foi a concentração de catalisador que apresentou melhor resultado.

A carga otimizada do catalisador, $1,5 \text{ g L}^{-1}$, conduziu para total remoção de ASP em 30 minutos de reação. Lin e colaboradores (2017) removeram totalmente $0,2 \text{ mM}$ de ASP da solução em 15 e 20 minutos, utilizando ânodos de diamante dopado com boro e platina, respectivamente. Por outro lado, para tal remoção, foi aplicada densidade de corrente de 200 mA/cm^2 , o que pode ser considerada alta e desencadear em um dispêndio energético elevado. A propriedade fotocatalítica do catalisador B-N-TiO₂ na região do espectro solar, possibilita a utilização da luz solar como fonte de energia diminuindo o gasto energético para sua aplicação.

A figura 24 mostra a avaliação da atividade do catalisador frente ao reuso, após 5 ciclos, a eficiência manteve-se, indicando alta estabilidade do composto e a possibilidade de uso prolongado. Após cada reação, a solução reacional foi centrifugada por 60 minutos, em seguida o catalisador foi coletado e posto para secar. Em uma

terceira etapa, o catalisador foi lavado com etanol e água deionizada e novamente foi secado para em seguida ser reutilizado.

Figura 24: Eficiência do catalisador na degradação de 2,5 μM de ASP, após 5 reutilizações. $[\text{B-N-TiO}_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$.



5.3 Degradação de aspartame via oxidantes comuns

5.3.1 Peróxido de Hidrogênio

Objetivando aumento da eficiência reacional, passou-se para uma segunda etapa do estudo, a oxidação de ASP via oxidantes comuns. Testou-se a reação em ausência e presença de luz solar, adicionando H_2O_2 ao sistema reacional.

Peróxido de hidrogênio é largamente utilizado em processos tipo POAs e POEAs. Sendo um reagente relativamente barato, que possui poder de oxidação direta, e fornece quantidade estequiométrica equivalente de radicais hidroxila. No entanto a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila é uma reação lenta, tornando sua aplicação inviável. Por outro lado, existem mecanismos para a acelerar a degradação do H_2O_2 e consequente geração de radicais mais ativos.

A ativação da decomposição do H_2O_2 através da radiação UV é uma possibilidade eficiente bastante exploradas, como demonstrado por Kilic e colaboradores (2018), na degradação de tirosol do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

A reação de Fenton clássica é outro exemplo, onde a decomposição do peróxido e formação do radical hidroxila é catalisada pela reação com íons Fe^{2+} , como demonstrado por Babuponnusami e Muthukumar (2014). A necessidade de acidificação do meio, o controle rígido do pH (pH~3,0) e a geração de lodo férrico no final da reação são as principais desvantagens desse processo, o que tem limitado muito sua aplicação em larga escala (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR 2014; BOKAREE e CHOI 2014).

Visando reduzir a lama férrica gerada pela reação de Fenton clássica, diminuindo a quantidade de ferro adicionado, fornecendo energia suficiente para regeneração do catalisador, foi associado à reação de Fenton ondas sonoras, e as reações com sonólise passaram a ser conhecidas como sonofenton, como relataram Moumeni et al. (2012) no estudo da degradação do corante verde de malaquita. Outra possibilidade bastante difundida para aumentar a eficiência da decomposição do H_2O_2 e regenerar eficientemente o ferro é a utilização de radiação. Wen e colaboradores (2018) aplicaram com eficiência a luz UV para catalisar a reação de Fenton, para degradação de sulfametazina, no processo denominado como reação de foto-Fenton.

Outra metodologia interessante é a associação de processos eletroquímicos a reação de Fenton. El-Ghenymy et al. (2015) estudaram e demonstraram a eficiência das reações de eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton na degradação de verde de malaquita. Reações caracterizadas pela eletrogeração dos reagentes de Fenton e eletrorregeneração do Fe^{2+} , e no processo foto a eletrogeração recebe a contribuição de luz UV.

A figura 25 apresenta a remoção de ASP pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz Solar}$, onde verificou-se a máxima degradação (~39%) de ASP quando utilizado 0,75 mM de H_2O_2 , após 90 minutos de reação. Outro importante aspecto foram os resultados da reação escura, realizada com 1,0 mM de H_2O_2 , em tais condições obteve-se cerca de 10% de oxidação do aspartame, percentual que pode ser atribuído a oxidação direta ASP via peróxido. Por outro lado, ao introduzir luz solar, para mesma concentração de peróxido, 1,0 mM, foi alcançado aproximadamente 37% de redução da concentração de ASP. Levando-se em consideração que o componente majoritário responsável pela oxidação

do poluente via H_2O_2 é o radical hidroxila, a baixa eficiência apresentada pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz Solar}$ indica baixo rendimento quântico, e conseqüentemente pouca atividade da luz solar para a decomposição de peróxido de hidrogênio.

Aplicando-se a equação 1, foi determinada a cinética reacional, onde o modelo de *Pseudo-primeira-ordem* foi o que apresentou melhor ajuste. A figura 26 apresenta as curvas cinéticas, onde destaca-se que, apesar da maior remoção final de ASP ter sido com 0,75 mM de peróxido, a concentração que apresentou maior valor da constante cinética reacional foi 0,5 mM. Contudo, outra importante característica observada na figura 27, os valores de K_{obs} sofrem decréscimo no primeiro intervalo estudado (0,1 – 0,25 mM), em seguida decorrem de relevante acréscimo (0,25 – 0,5 mM, seu ponto máximo).

Figura 25: Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de 2,5 μM ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.

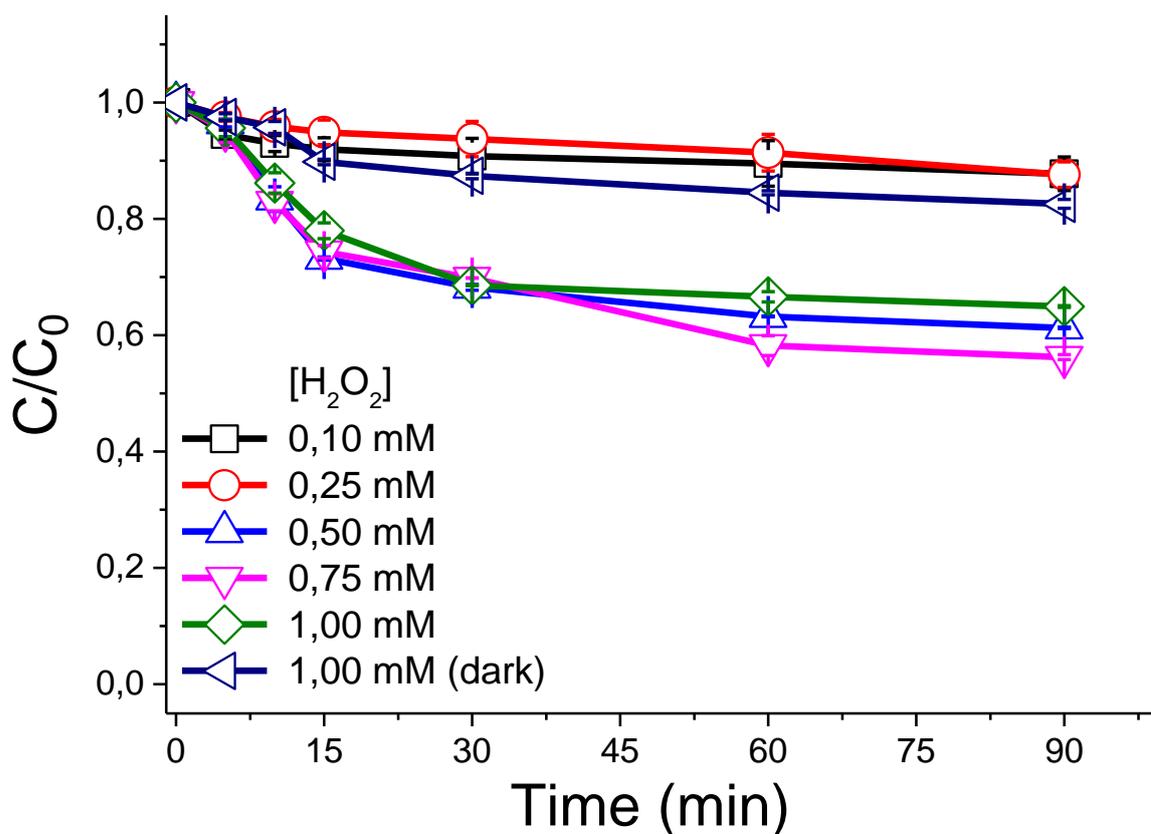


Figura 26: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de H_2O_2 , na presença e ausência de luz solar.

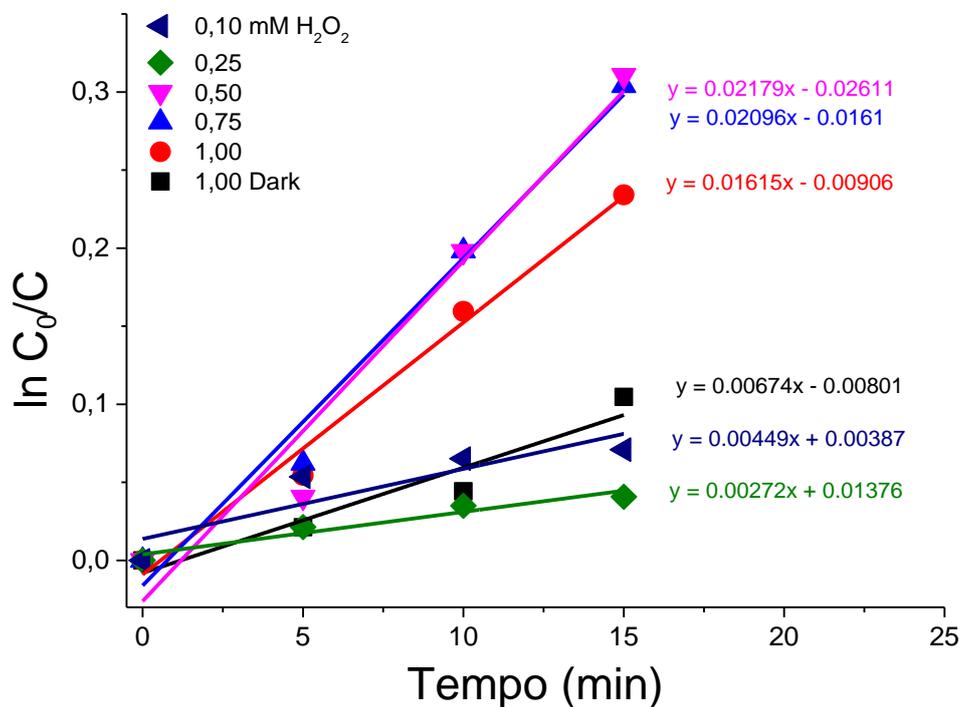
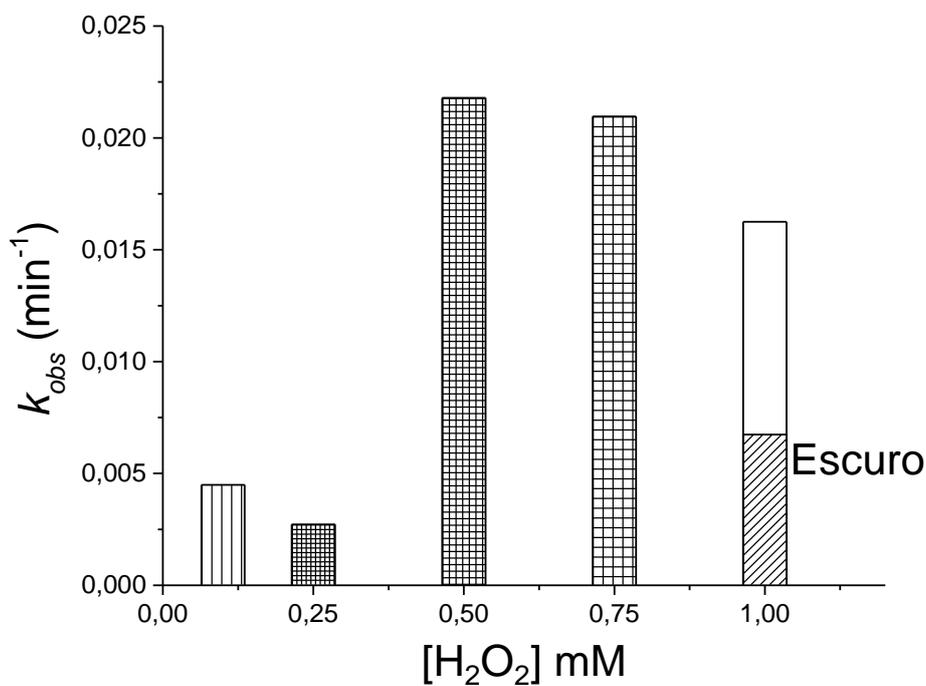


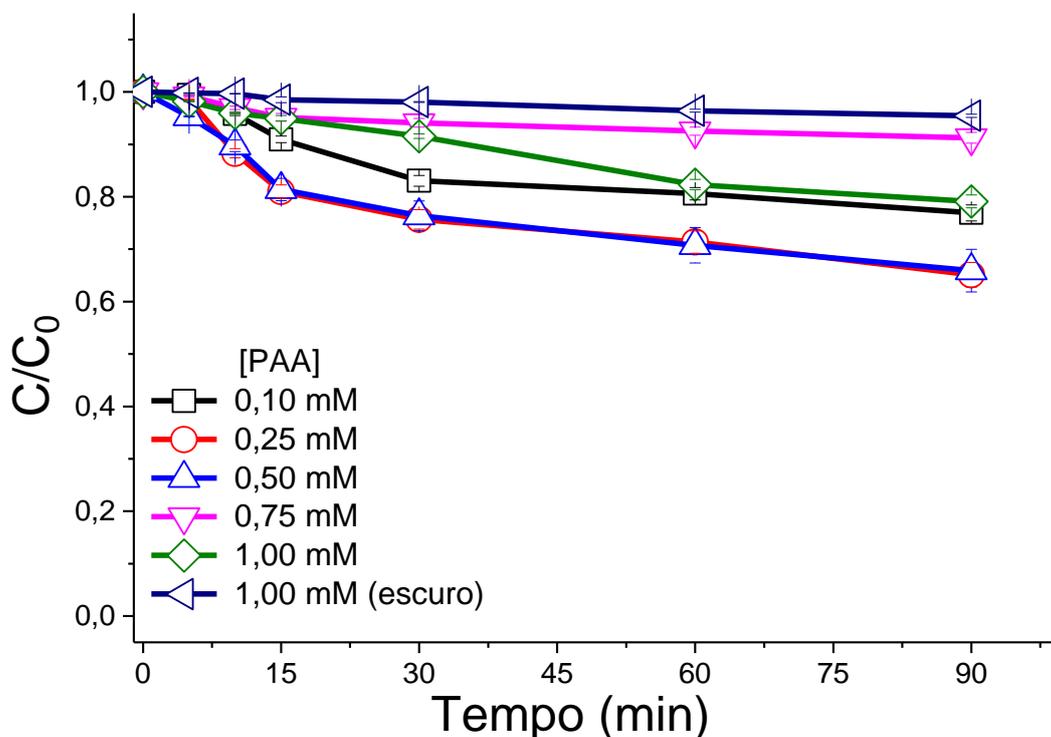
Figura 27: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de H_2O_2 para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.



5.3.2 Ácido peracético

O ácido peracético ou ácido peroxiacético (PAA) é o peróxido de ácido acético (AA). O PAA é um forte oxidante e desinfetante. Seu potencial de oxidação é maior que o do cloro ou dióxido de cloro. O PAA está comercialmente disponível na forma de uma mistura de equilíbrio quaternário contendo AA, peróxido de hidrogênio, PAA e água (ALASRI et al., 1992; GEHR et al., 2002; BLOCK et al., 1991). O PAA é um líquido claro e incolor, sem capacidade de formação de espuma. Tem um forte odor de ácido acético pungente e tem um pH ácido menor que 2 (SOLVAY INTEROX, 2002). Outra importante característica do PAA é o forte poder de desinfecção, principalmente quando comparado com peróxido de hidrogênio, apresentando efetividade frente uma vasta gama de micro organismos e requerendo quantidades menores que H_2O_2 para aplicação (BALDRY, 1983; BALDRY e FRENCH, 1989b; FRASER et al, 1984; WAGNER et al, 2002; KITIS, 2004). A figura 28 apresenta a degradação de aspartame em função do tempo e da concentração de PAA, em presença e ausência de luz.

Figura 28: Efeito da concentração de PAA na degradação de 2,5 μ M ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.



Nesse estudo verificou-se para a oxidação com PAA comportamento semelhante em relação as reações conduzidas com peróxido de hidrogênio, no tocante a porcentagem máxima de remoção do ASP. Em relação a concentração do oxidante mais eficiente determinada por cálculos cinéticos, aplicando o modelo de *Pseudo-primeira-ordem*, (Figura 29) constatou-se que o intervalo 2,5 – 5,0 mM de concentração foi que apresentou maior taxa de reação (Figura 30). Diferentemente do H_2O_2 , a reação no escuro não produziu remoção superior a 5%, enquanto que peróxido de hidrogênio chegou a quase 30%, demonstrando baixa taxa de oxidação direta do oxidante na ausência de luz.

Figura 29: Curvas de *Pseudo-primeira-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de PAA, na presença e ausência de luz solar.

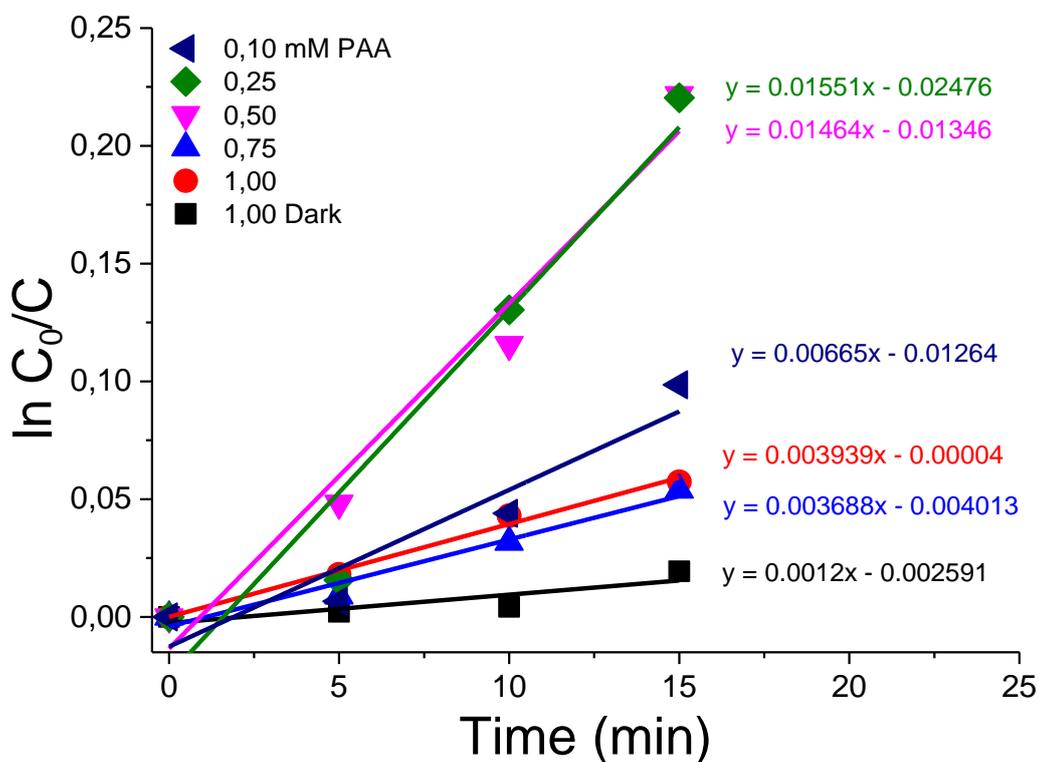
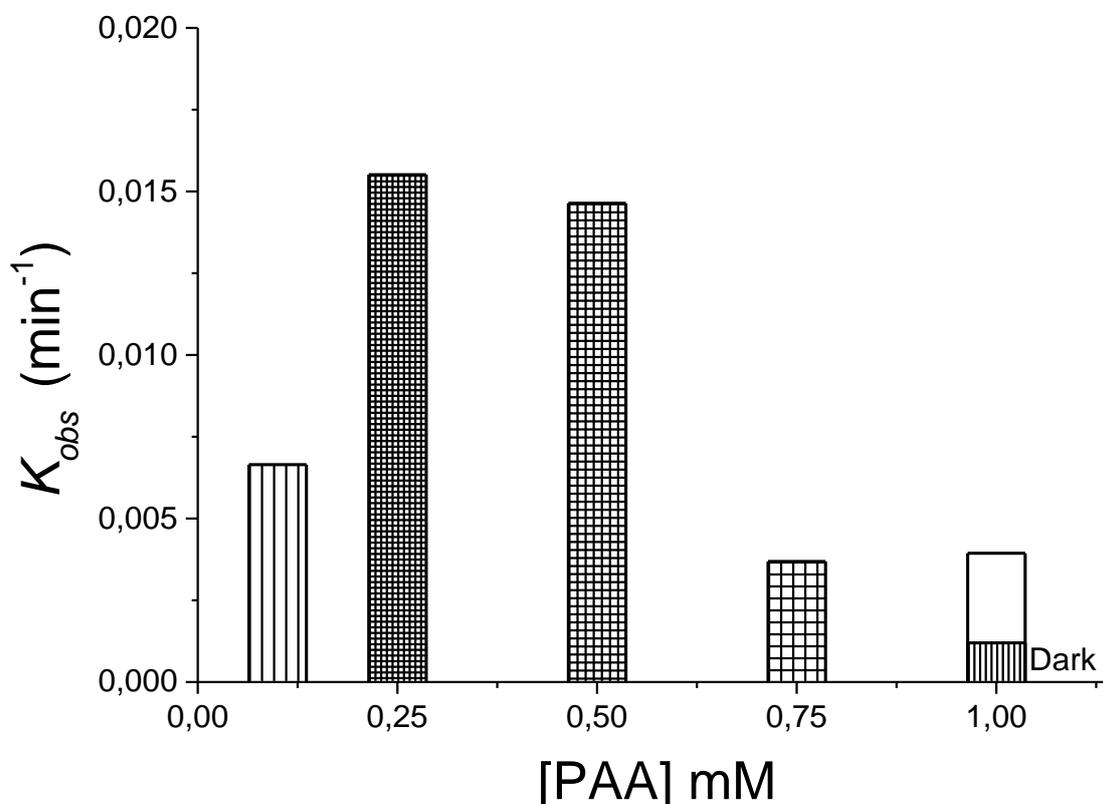


Figura 30: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de PAA para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.



O sistema com PAA já é bem estabelecido e consistente principalmente em termos de desinfecção, por ser um processo limpo, homogêneo e possuir boa eficiência numa larga faixa de pH. Zhou e colaboradores (2015) decidiram ampliar a eficiência de oxidação do PAA usaram fibras de carbono ativado como novo catalisador isento de metais para a ativação do ácido peracético. Segundo os autores, o sistema catalítico proposto é pró-ambiental e eficiente para a remoção de poluentes orgânicos. Nesse sistema, as fibras de carbono ativaram efetivamente o PAA para remover o corante Reactive Brilliant Red X-3B (RR X-3B) em uma ampla faixa de pH (3 a 11), exibindo um notável desempenho tolerante ao pH. Além disso, essas fibras também mostraram excelente capacidade catalítica sustentada e capacidade de regeneração, evitando contaminação secundária.

Partindo-se das vantagens apresentadas, principalmente a nível do desenvolvimento de um sistema ambientalmente amigável, apesar do sistema PAA/luz

solar não ter apresentado eficácia satisfatória, a combinação de técnicas e a tentativa de ativação via nanocatalisador podem ser um processo promissor.

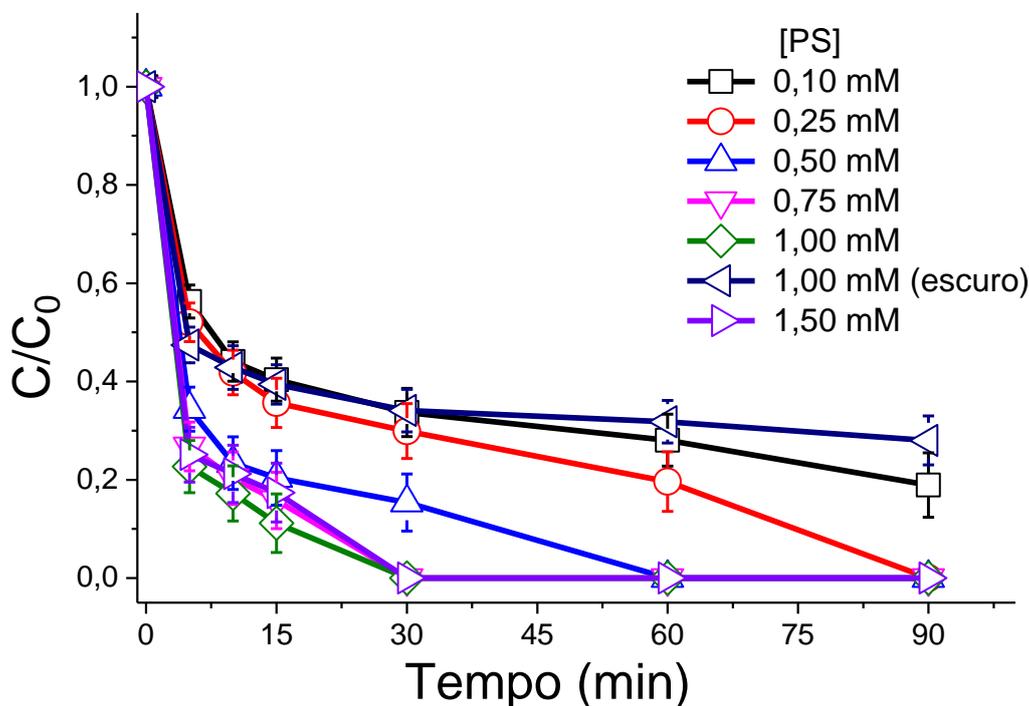
5.3.3 Persulfato

Peroxidissulfato (PDS) e peroximonossulfato (PMS) estão ganhando atenção crescente no tratamento de água e esgoto (SIEGRIST et al, 2011; XU et al, 2012; KAUR et al, 2014). Muitos estudos mostram que tais espécies são capazes de degradar poluentes altamente tóxicos e persistentes como o bifenilos policlorados (FAN et al, 2014; YEN et al, 2011). Além de eficientes, o PDS e PMS são relativamente baratos em comparação com outros oxidantes (DUAN et al, 2015). Peroxidissulfato e peroximonossulfato estão entre os mais fortes agentes oxidantes que são aplicados na remediação ambiental. O potencial padrão de oxidação-redução para a redução de peroxidissulfato ânion é igual a 2,01 V, portanto é maior do que a de peroximonossulfato que é 1,4 V (BLOCK et al, 2004; BAJPAI et al, 2012; WACŁAWEK et al, 2017).

Em virtude do crescente número de trabalhos envolvendo persulfato e de sua comprovada efetividade na degradação de uma variada gama de poluentes, decidiu-se testar o oxidante nesse estudo. A escolha baseou-se também pelo fato do PS fornecer espécies radicalares diferentes dos estudados anteriormente, visto que tanto o nanocatalisador a base de TiO_2 quanto os PAA e peróxido de hidrogênio são fornecedores, majoritariamente, de radicais hidroxila.

A figura 31 mostra a eficiente remoção de ASP em função da concentração de persulfato. Constatou-se, que mesmo na ausência de luz, foi obtida uma degradação expressiva de aspartame, cerca de 75% quando 1 mM de PS foi adicionado. Quando adicionou-se 0,25 e 0,50 mM, em presença de luz, atingiu-se remoção total em 90 e 60 minutos, respectivamente. Para as concentrações de 0,75, 1,00 e 1,50, a remoção total de ASP ocorreu em 30 minutos.

Figura 31: Efeito da concentração de Persulfato na degradação de 2,5 μM ASP em condições de escuro e sob irradiação de luz solar.



A eficiência do PS também foi observada por Khan e colaboradores (2017) nas remoções de dois dos principais produtos de degradação da atrazina. Os autores constataram nesse estudo que o pH é fator determinante de eficiência da reação. Kilic et al (2018), também obteve sucesso na remoção de tirosol quando utilizou PS e, mais uma vez foi indicada a importância do pH na eficiência degradativa. Tal efetividade pode ser aumentada quando associada a outras técnicas.

O peroximonossulfato pode ser ativado por uma variedade de métodos, tais como calor, UV, microondas, ultra-som, alcalinos, oxidantes e metais de transição. A ativação do PS com UV e calor (XIAO et al, 2018), pode explicar a obtenção da remoção rápida de aspartame. A degradação de ASP em ausência de luz pode ser explicada por oxidação direta, uma vez que o próprio íon persulfato possui capacidade oxidativa.

Como mostrado na figura 32, a oxidação do ASP seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem, o mesmo comportamento foi observado por Khan e colaboradores (2017). Os cálculos cinéticos indicam, através da constante cinética, que houve um aumento da eficiência, atingindo um máximo na reação em que utilizou-se

1,0 mM de persulfato. Acima desta concentração as reações apresentaram um declínio na velocidade reacional. Tal constatação, pode ser melhor observada na figura 33, e indicou 1,0 mM de PS como a concentração de oxidante ótima para esse estudo.

Figura 32: Curvas de *Pseudo-segunda-ordem* para degradação de ASP em diferentes concentrações de PS, na presença e ausência de luz solar.

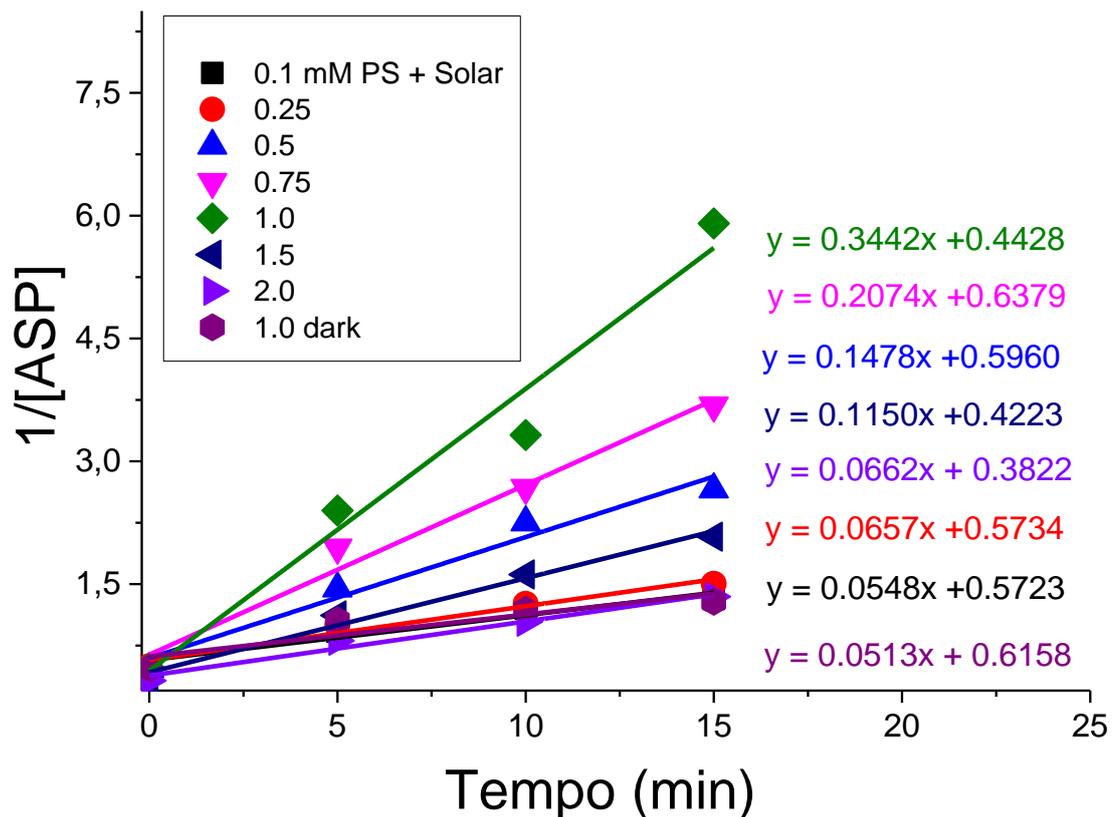
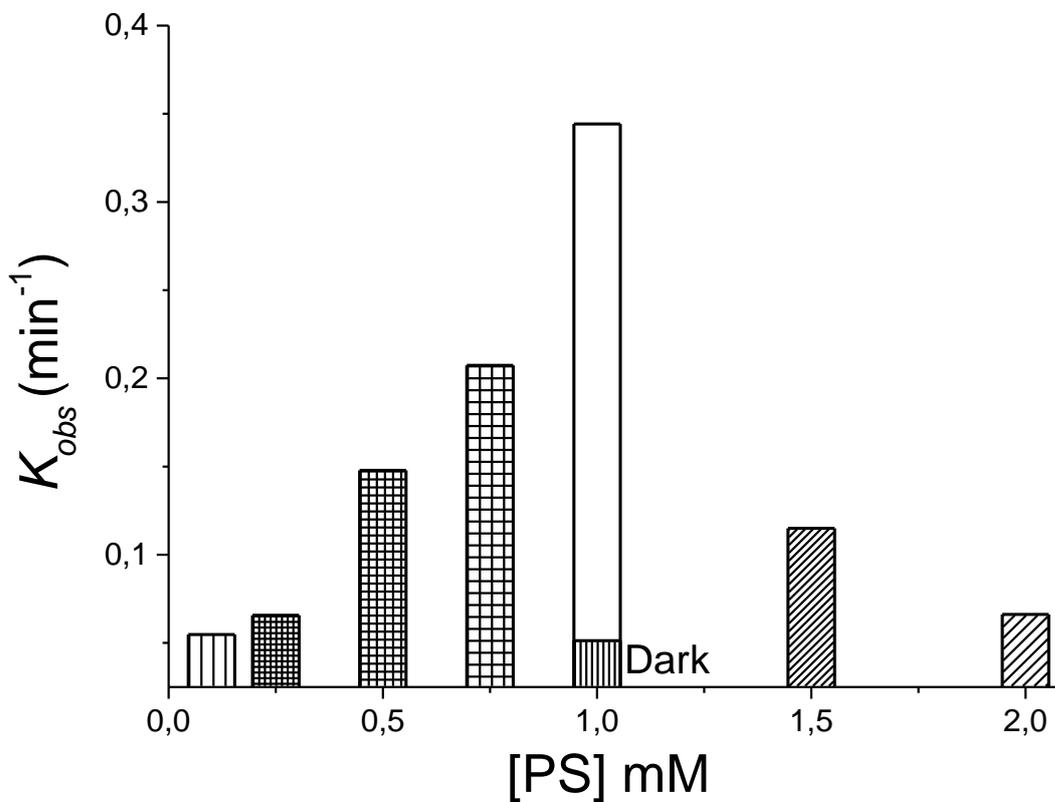


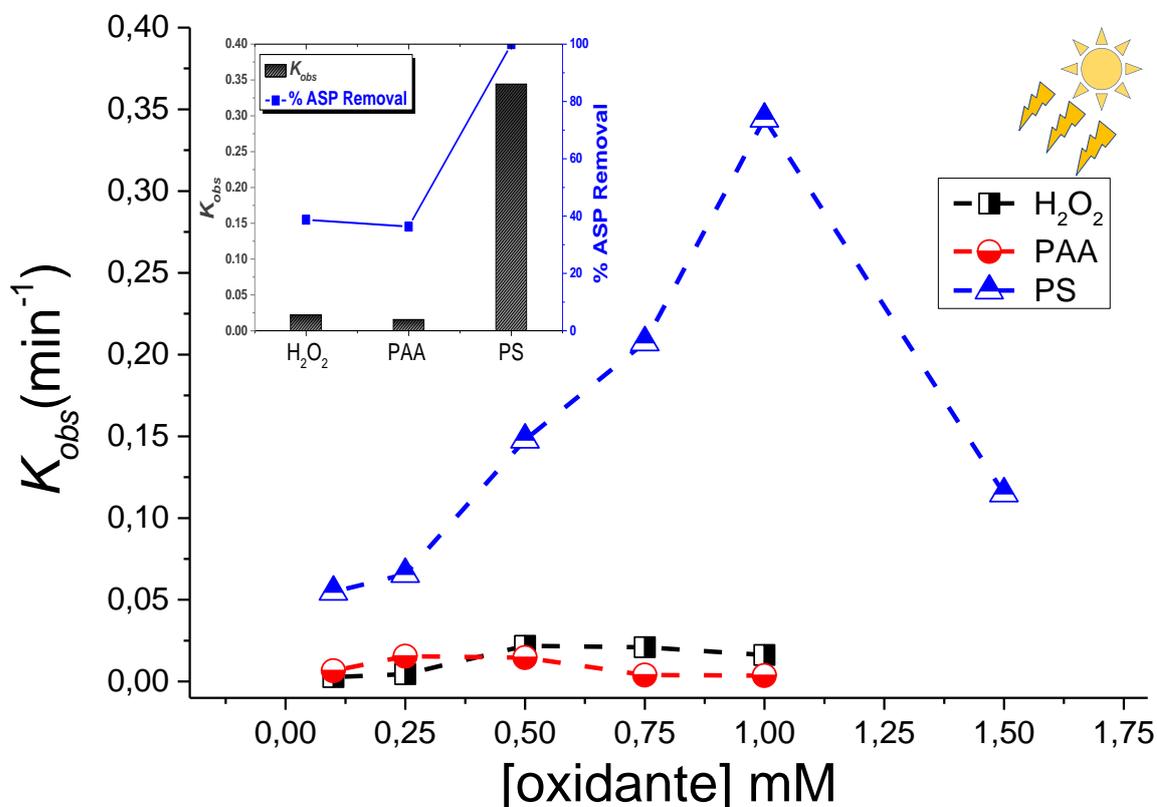
Figura 33: Valores de k_{obs} (min^{-1}) correspondentes a variação de concentração de PS para degradação de ASP, em presença e ausência de luz solar.



5.4.4 H_2O_2 x PAA x Persulfato

O peróxido de hidrogênio e o ácido peracético (PAA), utilizando a maior concentração, apresentaram menor degradação (<10%) na reação escura. No entanto, quando o persulfato de sódio (PS) foi empregado, a redução do poluente foi de 74,75%. Nos estudos realizados sob luz solar, as reduções de concentração de aspartame foram 38,75; 36,34; e 100%, para H_2O_2 , PAA e PS, respectivamente. A figura 32 apresenta a comparação entre os valores de k_{obs} de remoção ASP em função da concentração dos oxidantes, a inserção da figura 34 introduz a relação dos valores de k_{obs} com o percentual de redução do ASP, nas condições otimizadas.

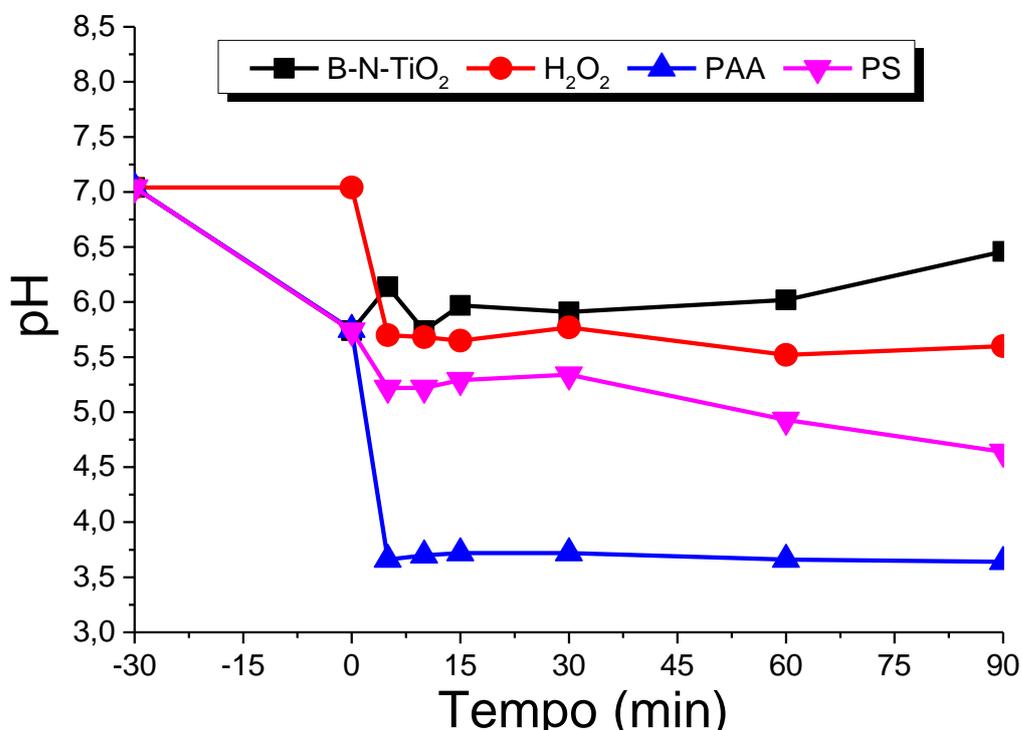
Figura 34: Efeito da concentração dos oxidantes nos valores dos k_{obs} . Correlação entre k_{obs} (min^{-1}) e a porcentagem de redução da concentração do ASP para as condições otimizadas.



É insofismável a relação favorável à oxidação do ASP ao utilizar-se oxidante a base de sulfato, ao comparar-se com radicais hidroxila. Tal fato pode ser explicado pela possível seletividade do ASP para degradação via sistema PS/radical sulfato. Outra possibilidade é concentração de radicais hidroxila, se gerado em baixa concentração apresenta pouca eficiência, em elevada concentração favorece reações paralelas que consomem o radical. Os próximos tópicos, avaliando a eficiência das reações na presença de catalisadores de B-N-TiO₂ e monitorando a quantidade de radical hidroxila gerado, poderão ajudar elucidar o mecanismo.

A figura 35 apresenta as alterações no pH no decorrer das reações, onde evidenciou-se que quando se utilizou PAA o pH sofre maiores alterações. Após as avaliações do comportamento do pH, decidiu-se padronizar todas as reações para pH 7. O pH ajustado para neutro, manteve-se constante e não apresentou influência na eficiência reacional.

Figura 35: Comportamento do pH durante os processos reacionais homogêneos e heterogêneo.

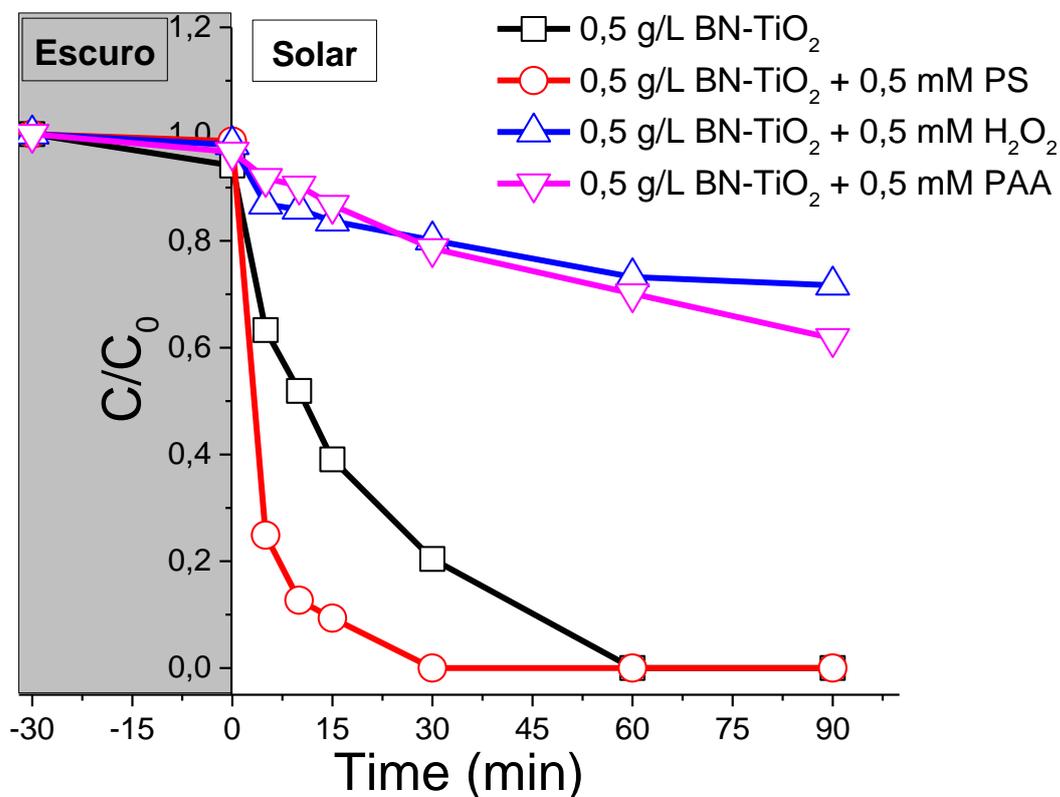


5.5 B-N-TiO₂ e os oxidantes

Visando aumentar a eficiência dos processos, procederam-se os testes da combinação do nanocatalisador B-N-TiO₂ com os oxidantes. O fotocatalisador melhorou a degradação quando comparado com oxidantes isolados. No entanto, a adição de peróxido de hidrogênio e PAA diminuíram a efetividade do nanocatalisador.

Quando o TiO₂ codopado por B-N foi aplicado combinado com PS, a degradação e a cinética foram favorecidas. Os resultados do processo combinado (homogêneo + heterogêneo) em comparação com o processo heterogêneo isoladamente, são mostradas na figura 36. Adicionalmente, quando a reação fotocatalítica foi conduzida na presença de PS, a degradação total foi alcançada nos primeiros 15 minutos, em detrimento dos 30 minutos necessários pelo B-N-TiO₂ sozinho.

Figura 36: Efeito de diferentes oxidantes na atividade do fotocatalisador, para degradação de 2,5 μM de ASP.



Como o peróxido de hidrogênio e o PAA tem-se a presença de H₂O₂ que reagem tanto com o radical e_{cb}⁻ tanto com h_{vb}⁺ gerando radicais OH[•] e HO₂[•], respectivamente (GUAN et al, 2012). Como citado anteriormente, o excesso de radicais pode favorecer a reações paralelas (Eq. 12 e 13) que consomem os radicais hidroxila diminuindo a eficiência do processo.

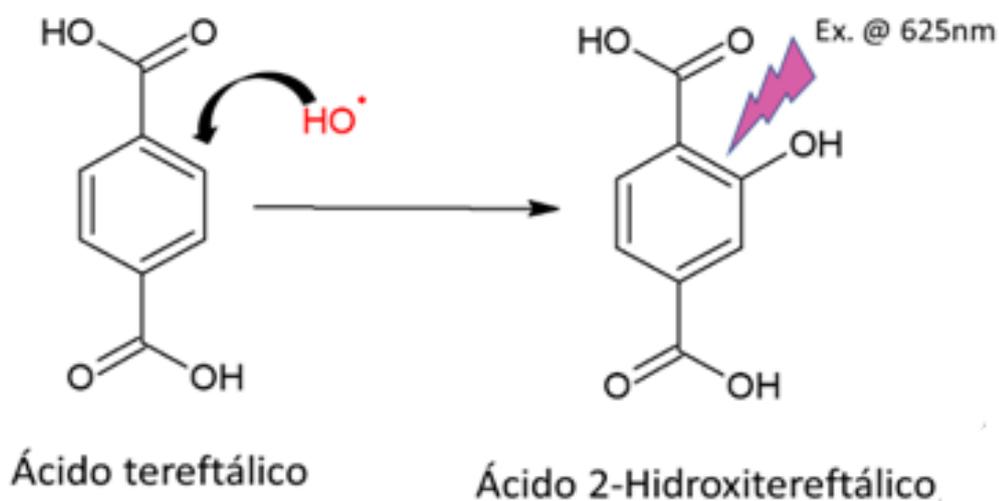


5.5.1 Quantificação de radicais hidroxila e sulfato

Objetivando entender o comportamento observado nas reações combinadas expostas no tópico 5.5, foram realizados estudos para quantificação dos radicais hidroxila e sulfato. Para radicais hidroxila, foram conduzidas reações nas mesmas

condições das de avaliação degradativa, diferenciando apenas na não presença do poluente aspartame, substituído por ácido tereftálico. O método baseia-se na reação seletiva do ácido tereftálico com radicais hidroxila, na proporção 1:1, como descrita na figura 37. O produto da reação é o ácido 2-hidroxitereftálico, o qual é mensurado espectrofluorimetricamente.

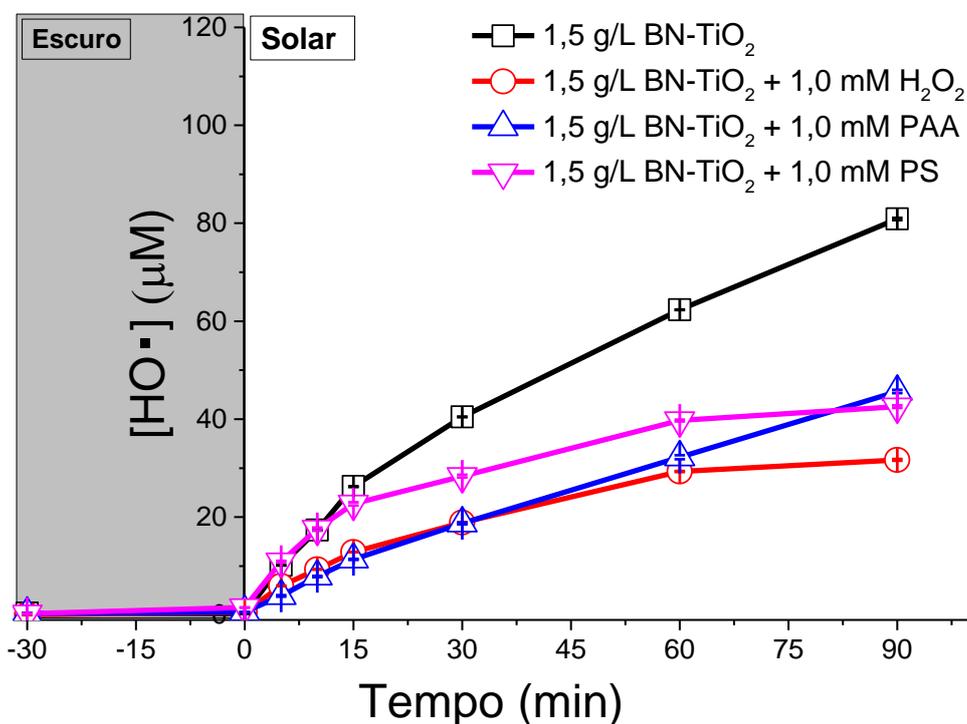
Figura 37: Esquema reacional entre ácido tereftálico e radicais hidroxila.



Fonte: Autor, 2018.

Como observado nos estudos degradativos, a adição de peróxido de hidrogênio e PAA, causou efeito inibidor na eficiência de degradação do ASP do nanocatalisador. A figura 38 mostra que essa adição dos oxidantes provoca uma diminuição na concentração dos radicais hidroxila em solução, para os sistemas H_2O_2 ou PAA/Luz solar. A máxima concentração de radicais obtidas foram aproximadamente 30 e 45 μM , respectivamente. Para a reação com B-N- TiO_2 a concentração máxima foi cerca de 90 μM de OH^\bullet . Tais valores foram semelhantes aos encontrados pelo monitoramento realizado por ABDELRAHEEM et al. (2018).

Figura 38: Monitoramento dos radicais hidroxila em solução, em função do tempo reacional.



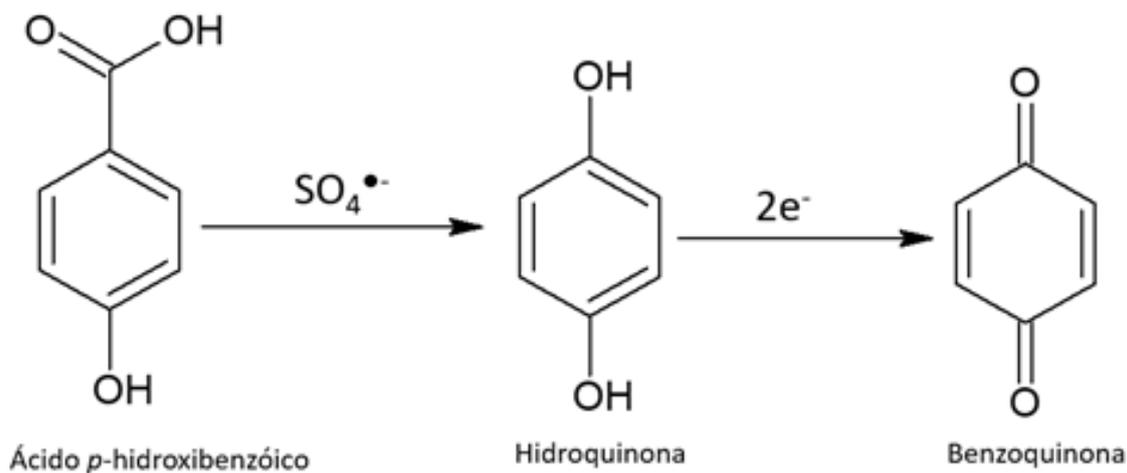
Considerando que a concentração dos radicais hidroxila com o catalisador sozinho foi o dobro e o triplo das reações com reagentes oxidantes, e que oxidação através dos radicais hidroxila não é o único mecanismo responsável por degradar compostos orgânicos dessa classe de catalisadores, a diferença de eficiência observada se torna compreensível. É importante destacar também que a combinação dos processos homogêneo com heterogêneo, apesar de ter reduzido a eficiência do heterogêneo sozinho, elevou de forma considerável a eficiência do processo homogêneo sozinho.

Como observado na figura 38, o sistema PS/B-N-TiO₂/Luz solar também apresentou menor concentração de radicais hidroxila, em comparação com a reação apenas com o catalisador, tendo a reação com o catalisador sozinho, um pouco mais que o dobro desses radicais disponíveis em solução. Esse fato chamou atenção, em função de ter sido a adição de persulfato o único processo combinado que incrementou a eficiência do processo reacional. Para melhor entendimento dos resultados, procurou-se monitorar a concentração de radicais sulfato via cromatografia líquida através de reações seletivas para tais radicais, suspeitando de que estes estavam presentes em

solução, tanto em função da alta eficiência e velocidade reacional, como pelo fato destes serem facilmente ativados partindo-se de persulfato.

O mesmo experimento realizado para radicais hidroxila foi repetido para sulfato, decorrendo as reações nas mesmas condições, mas substituindo o poluente aspartame pelo *p*-hidroxibenzóico, composto altamente seletivo a radicais sulfato e de baixa taxa de reação com radicais hidroxila. Seguindo procedimentos propostos por Kilic et al. (2018) e HO et al. (2017), aplicou-se o método que se baseia no esquema reacional mostrado na figura 37. A concentração de radicais sulfato foi calculada através da curva de calibração para o produto benzoquinona apresentada na figura 40.

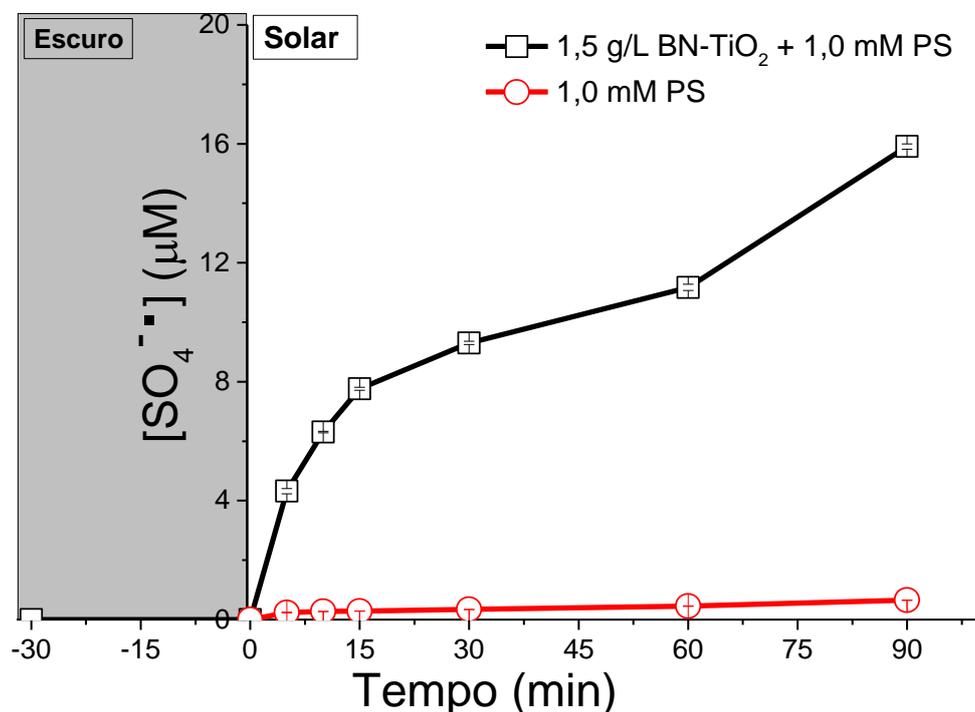
Figura 39: Esquema reacional entre ácido *p*-hidroxibenzóico e radicais sulfato.



Fonte: Autor, 2018.

A figura 40 apresenta a quantificação de radicais sulfato para os sistemas PS/Luz solar e PS/B-N-TiO₂/Luz solar em função do tempo de reação. Ficou evidenciado que a eficiência da degradação do sistema homogêneo é resultado da boa seletividade do ASP tanto para o persulfato em si, dada a elevada degradação na reação escura, como para os radicais sulfato, poderoso oxidante que demonstrou ser gerado em quantidades mínimas pelo estímulo solar. Mesmo a quantidade de radical sulfato ter sido em torno de 1 μM , tal experimento levou a total remoção de ASP em 30 minutos, contra ~75% de remoção em 90 minutos durante a reação escura, ambas com a adição da mesma quantidade de PS, 1 mM.

Figura 40: Monitoramento dos radicais sulfato em solução, em função do tempo reacional.



Outro importante fator a ser considerado, o fato da adição de PS ter aumentado significativamente a velocidade de remoção de ASP, mesmo ocasionando a diminuição da concentração de radicais hidroxila em solução pela metade (~80 para 40 μM). A presença de PS redirecionou o mecanismo de ativação dos radicais hidroxila, que passou a ocupar-se da geração de radicais sulfato, chegando a aproximadamente 18 μM de SO₄^{•-}. Pode-se assumir que esses radicais em quase sua totalidade, são oriundos da ativação via B-N-TiO₂, visto que, ao utilizar-se apenas luz solar, a quantidade de radicais gerados foi inferior a 1 μM.

Golshan et al. (2018) estudaram o desempenho fotocatalítico do TiO₂@CuFe₂O₄ na degradação de ácido 2,4-diclorofenoxiacético comparando com vários oxidantes, incluindo PMS, persulfato (PS) e peróxido de hidrogênio. Os oxidantes à base de sulfato (ou seja, PMS e PS) mostraram melhor desempenho na degradação do 2,4-D, em comparação com H₂O₂. Pode-se inferir a partir dos resultados que o TiO₂@CuFe₂O₄ teve mais eficiência que o H₂O₂, na ativação de oxidantes baseados em radical sulfato. Desta forma, a seletividade e alto poder de oxidação de radicais sulfato para oxidação de compostos orgânicos foram provados. O trabalho de Andersen e

colaboradores (2013), sugeriu também a geração de radicais sulfato via fotoativação solar, utilizando nanocatalisador em filme de NF-TiO₂. Tais resultados comprovam tanto a seletividade de alguns poluentes, frente oxidantes com base sulfato, como a possibilidade de geração de radicais sulfato via nanocatalisador fotoativados, corroborando com os resultados obtidos nesse trabalho.

5.6 Mineralização

O estudo da mineralização, ou seja, da degradação total do poluente a CO₂ e H₂O, foi conduzido com a concentração de aspartame 20 vezes maior que os estudos anteriores, 50 µM, afim de atingir o limite de medida dos aparelhos com condições reprodutíveis. Para tais reações, foram empregadas as seguintes concentrações, 1,5 g/L do B-N-TiO₂, e 2,0 mM dos oxidantes, tanto nos processos simples quanto nos combinados. A elevação da concentração se deu em função da necessidade do aumento da quantidade de ASP em solução, em função de limite analítico. Tão importante quanto verificar a quantidade de carbono orgânico residual, é mensurar as espécies nitrogenadas inorgânicas. Tais espécies são indicativos complementares de degradação e/ou mineralização do composto orgânico, no caso do aspartame em especial por possuir 2 átomos de nitrogênio em sua molécula. As reações foram conduzidas em triplicata e realizadas para cada tempo, iniciando-se uma nova reação após cada coleta de amostra. Esse procedimento foi adotado devido ao volume de amostra necessário para as análises de TOC (20 mL), amônia (25 mL) e ânions (2 mL). Todas as análises foram realizadas no mesmo dia em procedimento sequencial, afim de não utilizar nenhum reagente inibidor e preservar as condições dos analítos para o mais próximo possível da real condição, visto a possibilidade de degradação, interconversão ou evaporação destes.

5.6.1 Carbono Orgânico Total (TOC)

Foram conduzidos experimentos de monitoramento do TOC para todos os tempos reacionais dos processos homogêneos e heterogêneos. Dos processos combinados, analisou-se o TOC inicial e final. As figuras 41 e 42 mostram a redução do ASP e TOC, comparando-se os processos. Os resultados apresentaram comportamento distintos:

I - Os três processos homogêneos obtiveram remoções de carbono orgânico similares, todos um pouco abaixo de 10%, sendo o sistema PS/luz solar o que obteve remoção final ligeiramente maior que PAA e peróxido de hidrogênio (Figura 44).

II - O processo heterogêneo atingiu remoção de TOC superior a 60%, indicando que o B-N-TiO₂ pode ser efetivo também para degradação dos subprodutos do poluente (Figura 41).

III - Para os processos combinados, a adição de PS à reação heterogênea não produziu mudanças na eficiência do catalisador. Já a adição de PAA e peróxido de hidrogênio conduziram a uma redução de eficiência, atingindo remoções de aproximadamente 20 e 25%, respectivamente, o que pode ser explicado pelo monitoramento dos radicais hidroxila nas reações combinadas, que indicou menor concentração desses radicais disponíveis em solução.

Figura 41: Remoção de 50 μM de ASP em função do tempo para os processos homogêneos, heterogêneo e combinados.

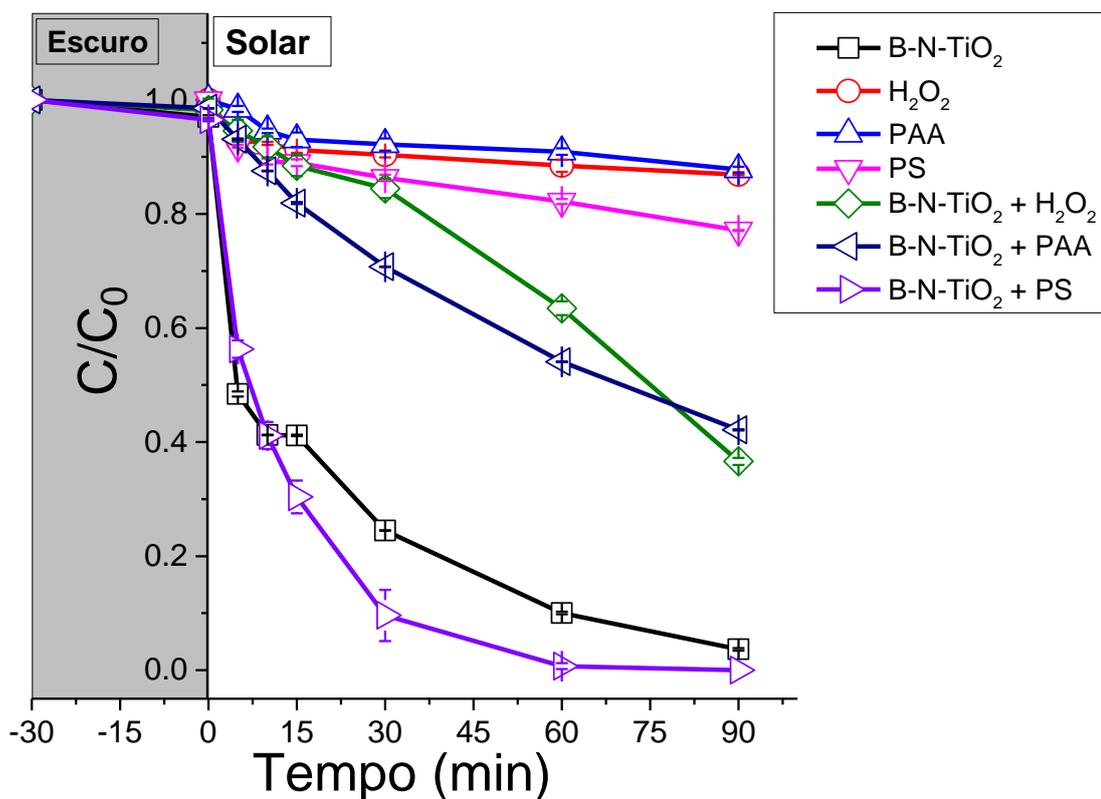
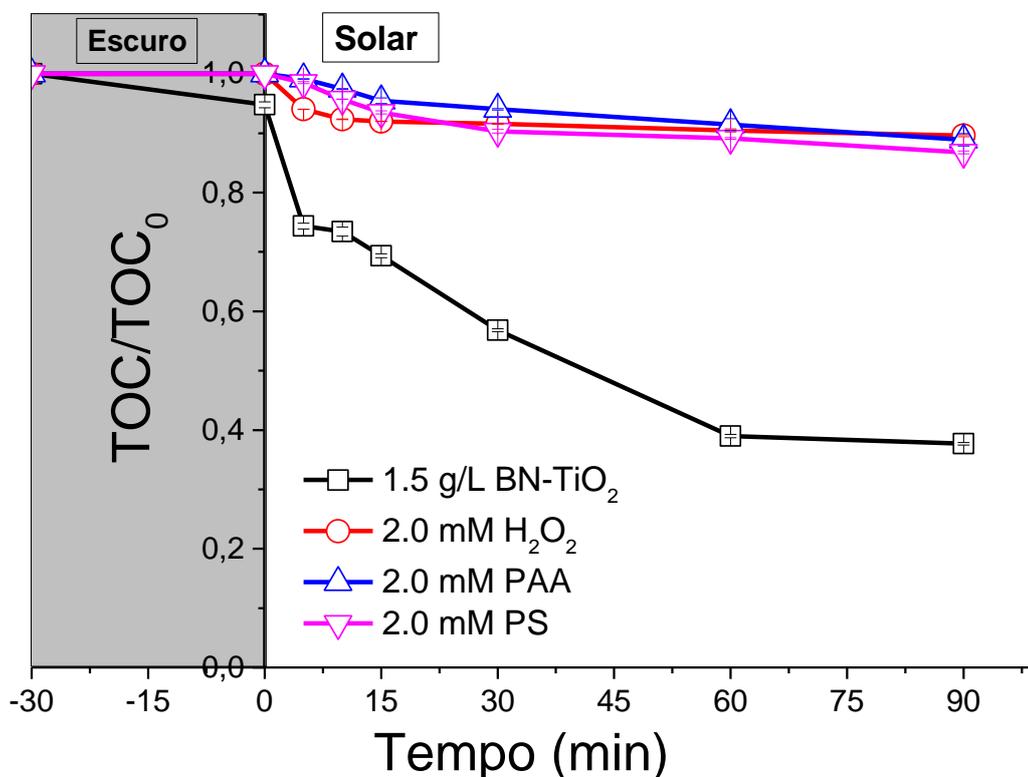


Figura 42: Redução do TOC em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo.



5.6.2 Cromatografia Iônica – Nitrito e Nitrato e Amônia

Os átomos de N presentes na molécula ASP inicial foram liberados como íons inorgânicos como consequência da oxidação do nitrogênio orgânico durante o processo de mineralização. O monitoramento quantitativo de NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ foi realizado por cromatografia iônica e método Nessler para amônia. Os resultados são mostrados, para as reações isoladas nas 43, 44 e 45 e para os processos combinados na tabela 6 para nitrato, nitrito e amônia, respectivamente.

As figuras 46 a 49 apresentam o comportamento instantâneo da remoção do aspartame e carbono orgânico com a evolução dos íons produtos de mineralização, nitrato, nitrito e amônia.

Figura 43: Evolução de nitrato em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

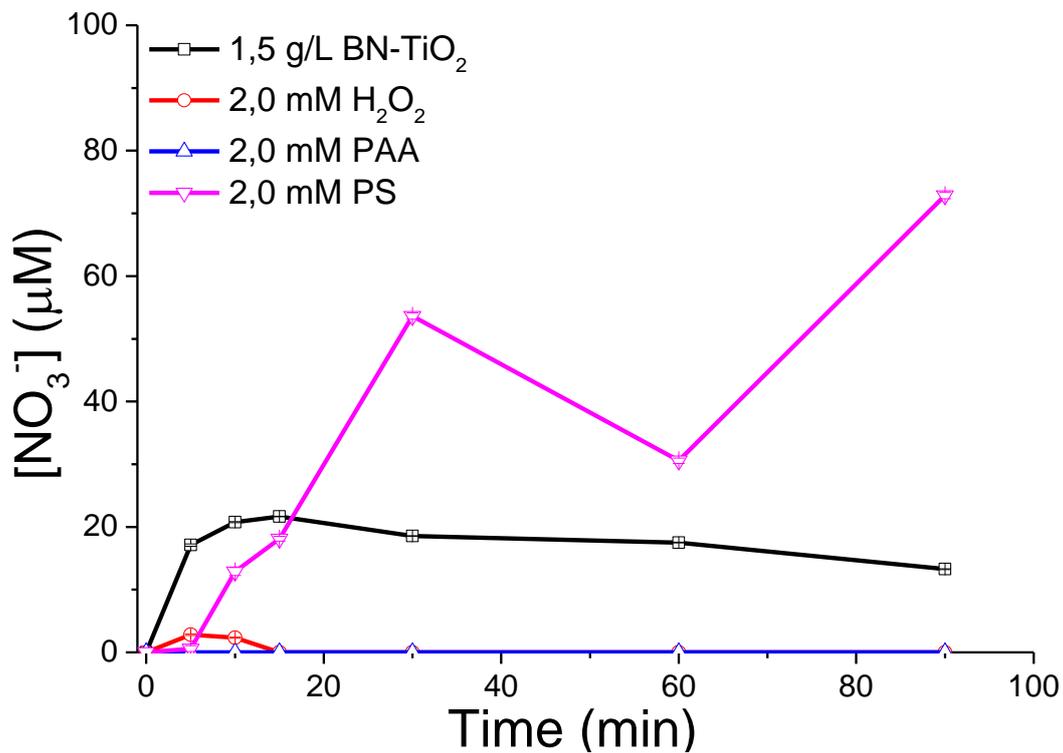


Figura 44: Evolução de nitrito em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

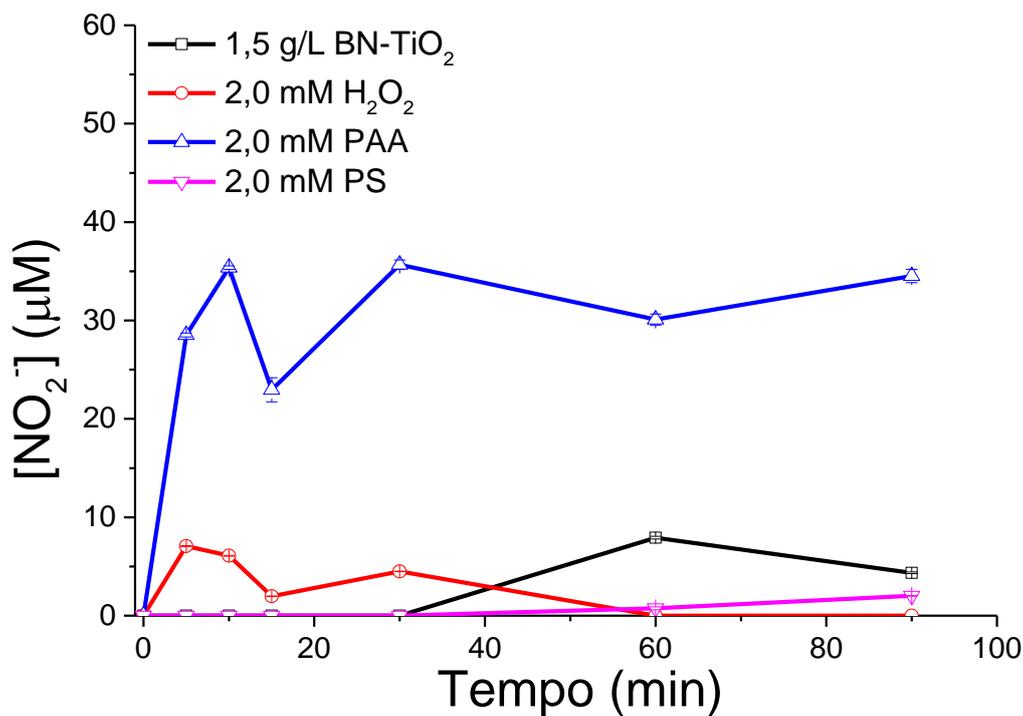


Figura 45: Liberação de amônia em função do tempo para os processos homogêneos e heterogêneo isolados.

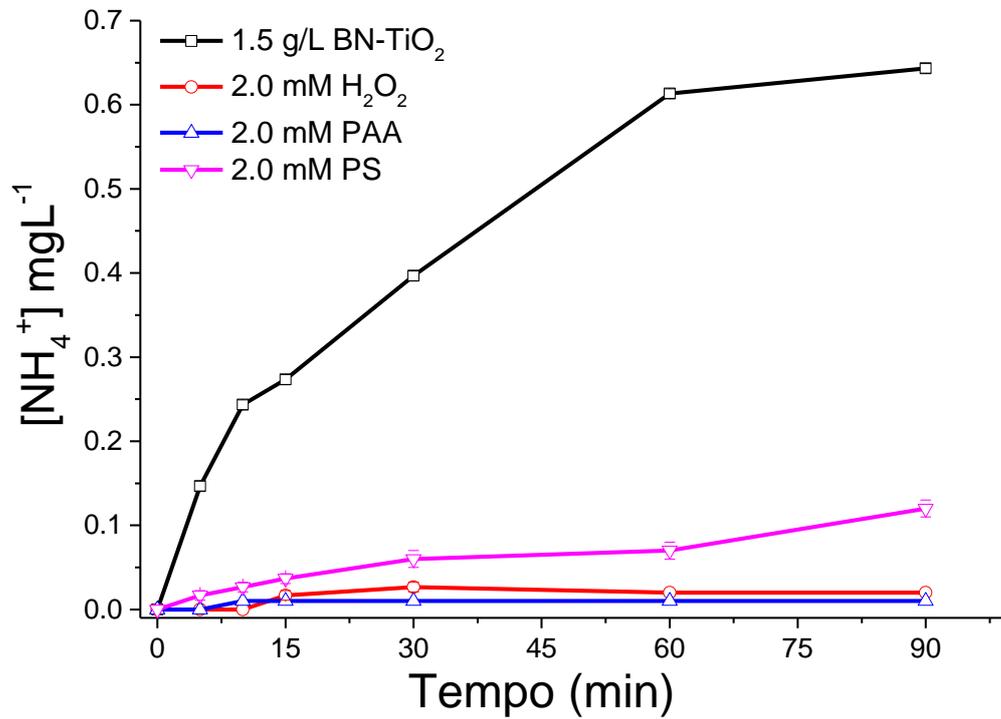


Figura 46: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando B-N-TiO₂.

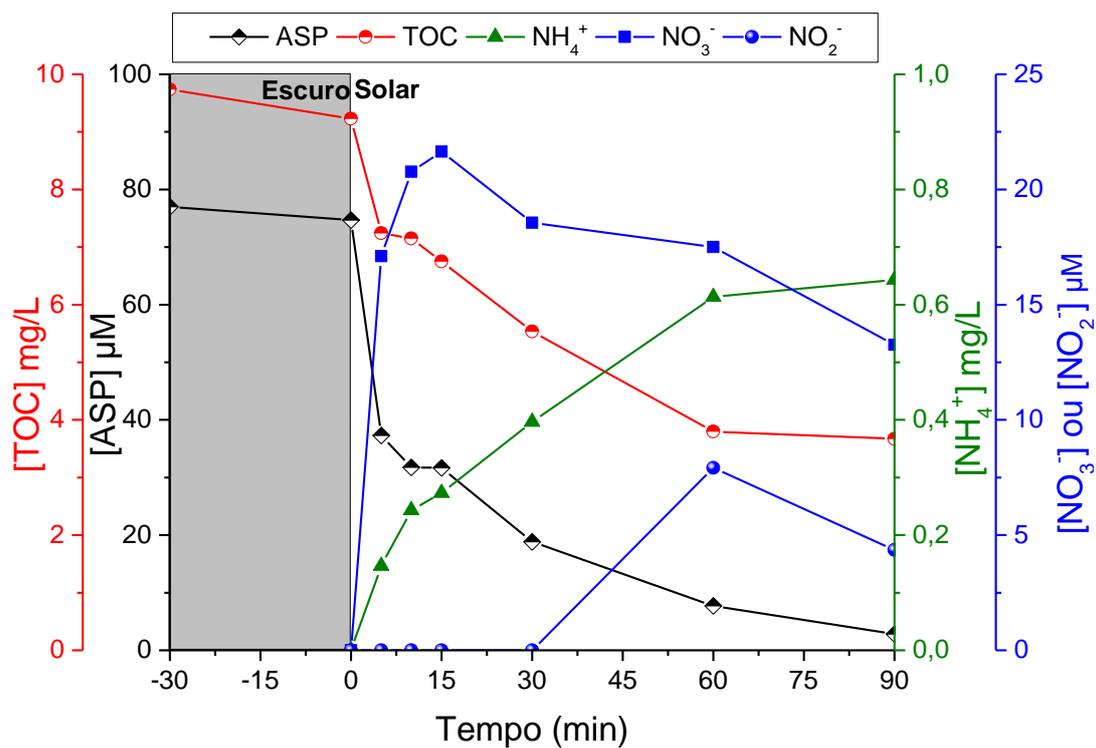


Figura 47: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando H_2O_2 .

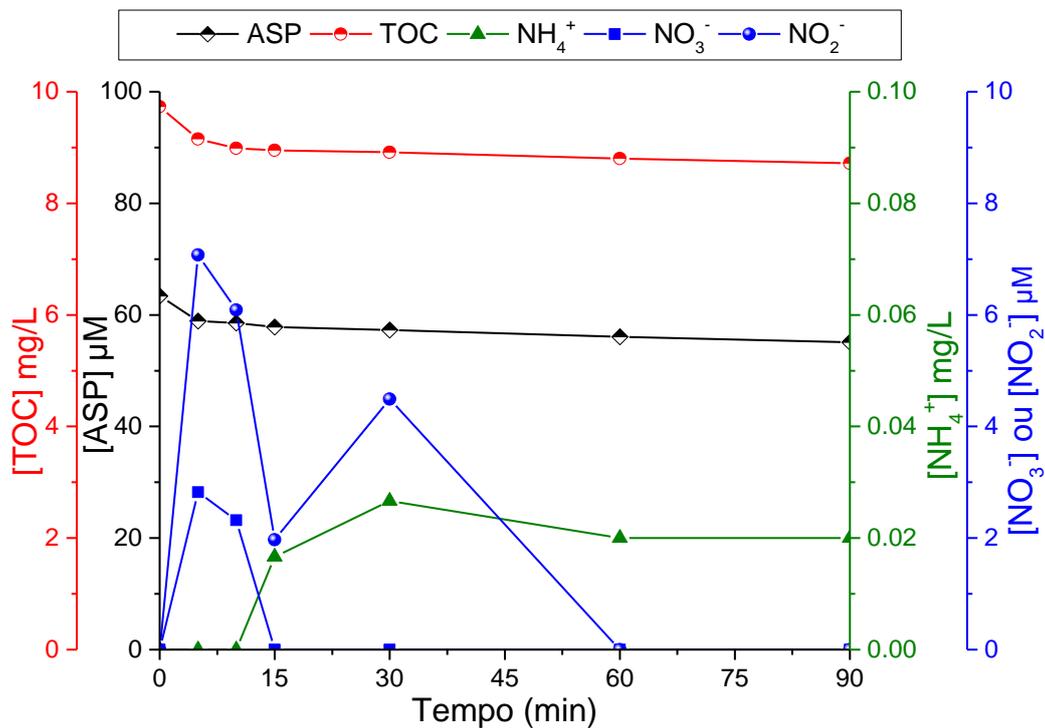


Figura 48: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando PAA.

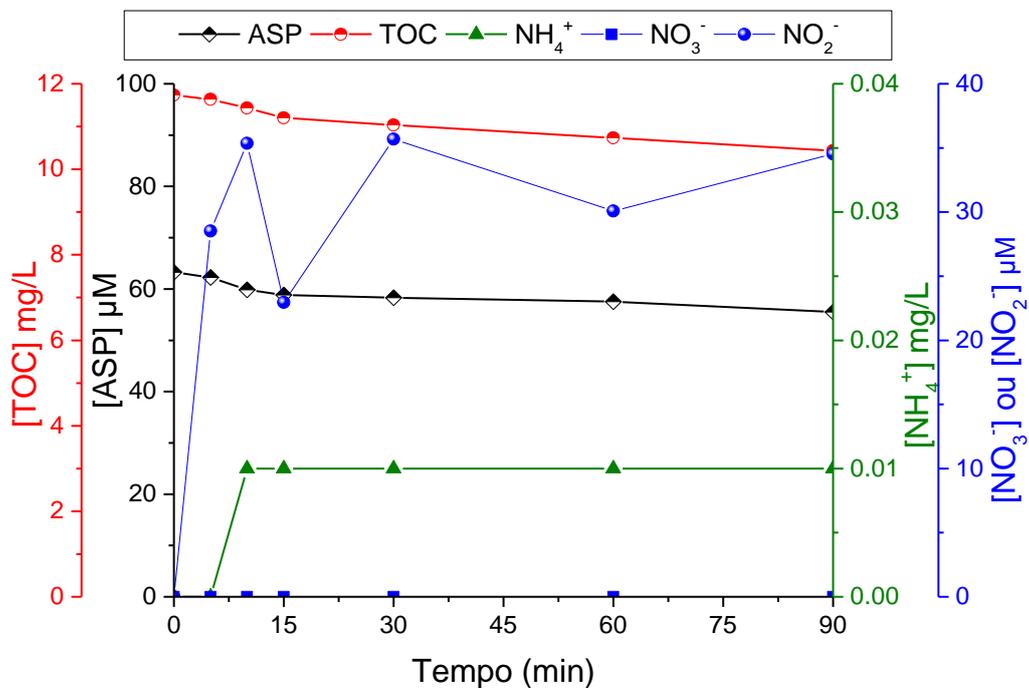
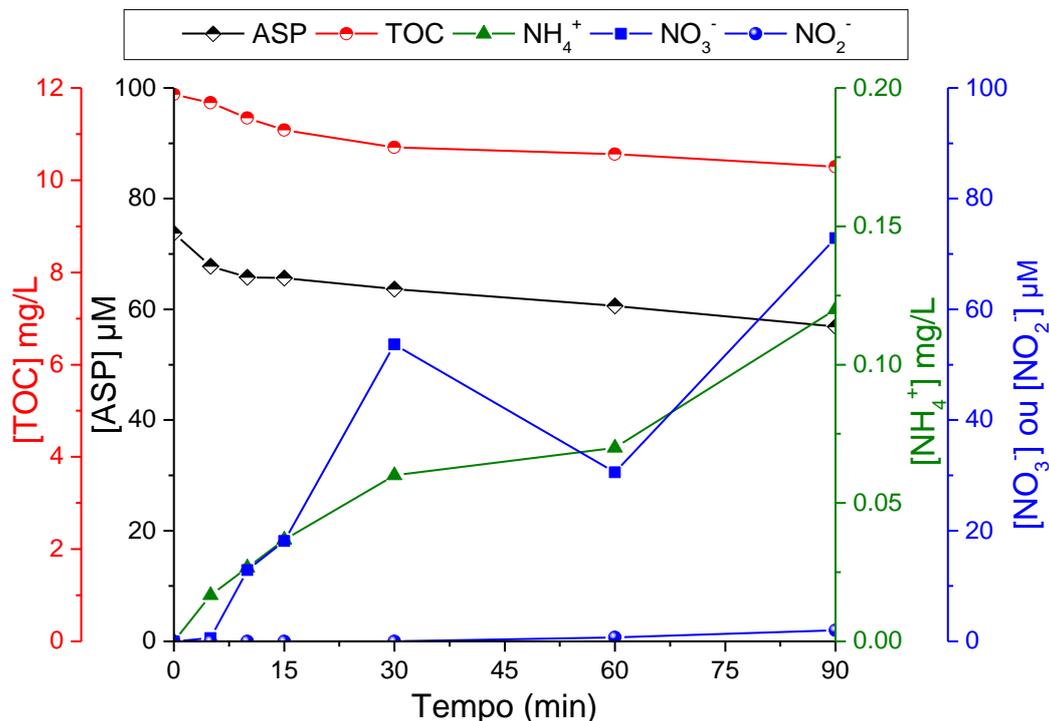


Figura 49: Comportamento do aspartame e os fatores de mineralização em função do tempo para reação utilizando PS.



Ao analisar os resultados de mineralização dos processos homogêneos, ficou claro que são ineficientes para remoção de carbono orgânico total, por outro lado, apresentaram comportamento interessante frente ao ataque a molécula de ASP. Quando persulfato foi utilizado, uma relevante quantidade de nitrato foi liberado da molécula, atingindo 80 µM ao final da reação, somados aos aproximadamente 2 µM de nitrito e 6 µM de amônia, obteve 88 µM de remoção de nitrogênio orgânico, dos 100 µM disponíveis em solução de ASP. Já quando utilizou-se H₂O₂, a remoção de nitrogênio corroborou com a baixa remoção de TOC, indicando ineficiência na mineralização, em termos gerais. O ácido peracético apresentou comportamento interessante, apesar de pouco remover TOC, alcançou liberação de cerca de 35 µM de nitrito, indicando mecanismo alternativo ao do peróxido de hidrogênio, em termos região de ataque ao ASP, o mesmo não apresentou ou mostrou baixos valores de nitrato e amônia. O processo heterogêneo demonstrou compatibilidade entre os resultados de TOC e nitrogênio removidos, após apresentar em torno de 65% TOC, chegou a 65 µM de nitrogênio (somados nitrito, nitrato e amônia), dos 100 µM disponíveis para serem oxidados. Tal comportamento demonstra, mais uma vez, a eficiência do catalisador, bem como sua não seletividade, tanto para a molécula poluente quanto para seus subprodutos. A combinação dos processos corroborou os resultados de TOC, elevou a

remoção de nitrogênio para todos os processos homogêneos, destacando a maior efetividade para o sistema PS/B-N-TiO₂/Luz solar. A tabela 7 trás os valores de mineralizaçãodos processos isolados e combinados.

Tabela 7: Dados dos experimentos de mineralização utilizando 50 µM de ASP, após 90 minutos de reação. (1,5 g/L do B-N-TiO₂ e 2,0 mM para os oxidantes)

	ASP Remoção (%)	TOC Remoção (%)	[NO₃⁻] µM	[NO₂⁻] µM	[NH₄⁺] mg/L
B-N-TiO₂	97,12	62,30	13,26	0,029	0,643
H₂O₂	13,10	10,41	0	0	0,020
PAA	12,21	11,09	0	34,52	0,010
PS	22,89	13,21	72,85	2,012	0,120
B-N-TiO₂ + H₂O₂	63,38	40,72	26,47	11,59	0,930
B-N-TiO₂ + PAA	57,86	29,98	22,14	4,511	0,430
B-N-TiO₂ + PS	100,0	58,31	67,47	0	1,886

5.7 Aplicações em amostra real – Influentes Secundário (SWI)

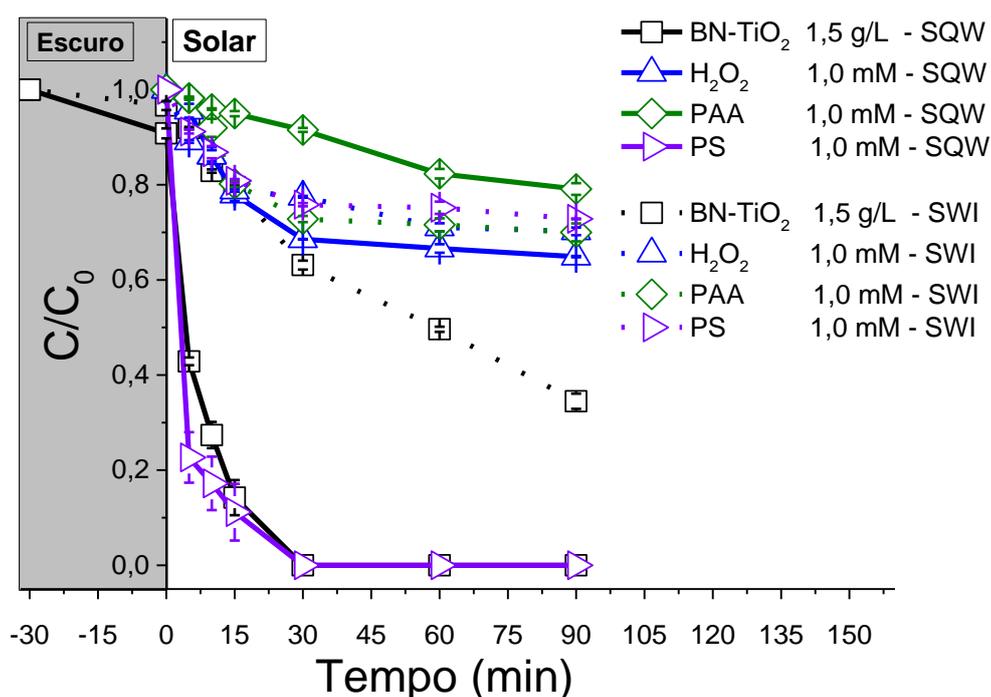
O vislumbre de aplicações para os métodos desenvolvidos vem da necessidade, tanto das pesquisas ambientais adentrarem no campo prático em sistemas reais, como do melhor entendimento dos mecanismos reacionais que se modificam com pequenas

mudanças e simples variáveis, a exemplo do pH. Tal preocupação vem corroborada pela complexidade que ambientes reais trazem, com características físico químicas das águas que mudam drasticamente de região para região. Justificando a necessidade de cada vez mais buscar-se entender os mecanismos envolvidos em matrizes reais.

Para isso foram realizados experimentos com as condições otimizadas das reações homogêneas e heterogênea, adicionando o poluente modelo aspartame em água originária de influente secundário, que tem por característica ter passado pelo tratamento biológico de efluentes e possuir uma carga orgânica (47,77 mg/L) e quantidade de carbonatos relevante, segundo a empresa fornecedora.

A figura 50 apresenta os resultados de degradação de aspartame tanto em amostra real quando em água deionizada. Nesse estudo constatou-se drástica redução da eficiência, ao utilizar-se água real, para todas as condições estudadas, sendo o sistema B-N-TiO₂/luz solar a condição de melhor rendimento, chegando a aproximadamente 65% de remoção do ASP após 90 minutos. A mesma condição removeu totalmente o aspartame em 30 minutos, quando utilizada água ultra pura. O mesmo comportamento foi observado por ABDELRAHEEM et al. (2018), na remoção de bisfenol A, utilizando também água de influente secundário e água deionizada.

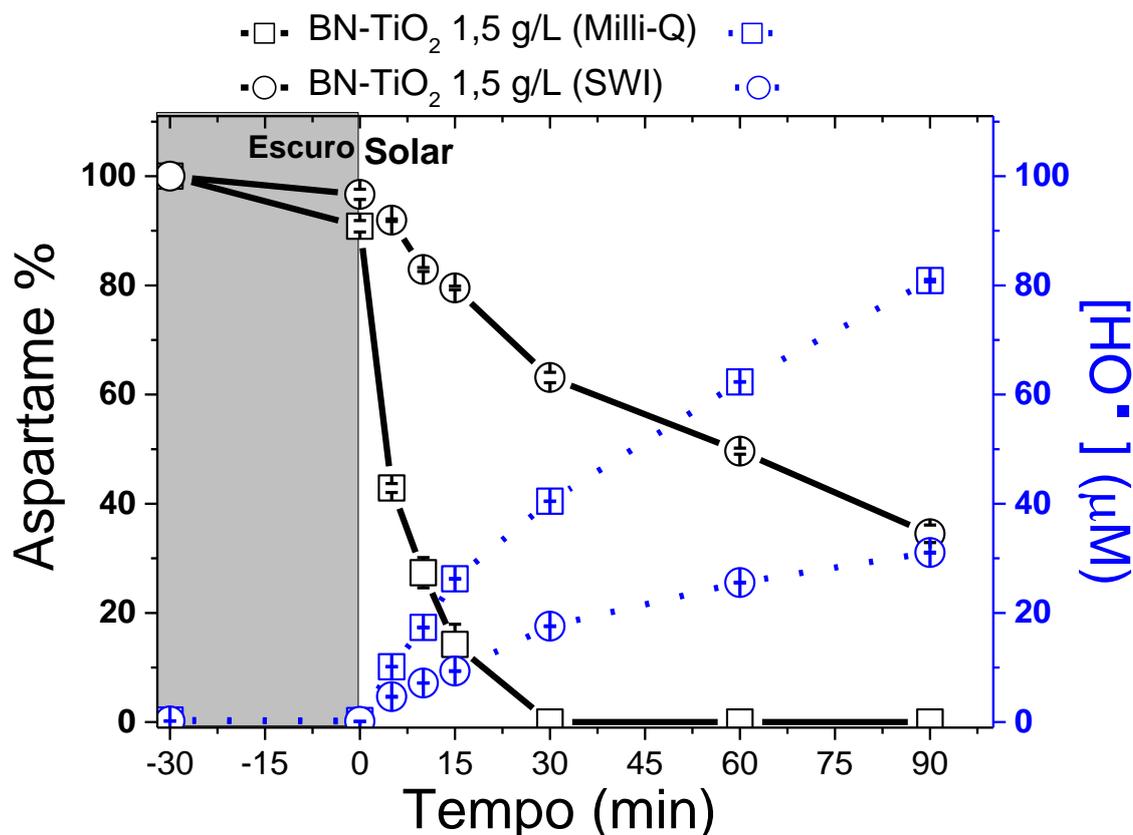
Figura 50: Degradação de aspartame, via processos homogêneos e heterogêneos, em solução de água deionizada (SQW) e água real oriunda de influente secundário (SWI).



As reações envolvendo persulfato, apresentaram, dentre todas, a maior queda de rendimento, em virtude da mudança de matriz aquosa. O sistema PS/luz solar passou do melhor rendimento em SQW para o de mais baixa efetividade em SWI. Tais constatações indicam a menor resistência das espécies oxidativas ligadas ao persulfato a mudanças em condições naturais, como pH e interferentes e reforçam a teoria da alta seletividade dessas espécies pela molécula do aspartame.

Com a finalidade de entender a redução da eficiência, foram conduzidos experimentos afim de monitorar a concentração dos radicais hidroxila presentes tanto na solução de água deionizada quanto em água real. A figura 51 mostra que a quantidade dos radicais disponíveis na solução com água do tratamento secundário é menor que em solução com água ultra-pura, chegando a 30 μM e 80 μM , respectivamente, após 90 minutos de reação.

Figura 51: Correlação entre a remoção de ASP via sistema B-N-TiO₂/luz solar, e a quantidade de radicais hidroxila no meio reacional, em solução de água deionizada (SQW) e água real oriunda de influente secundário (SWI).



Muitos fatores podem influenciar negativamente na eficiência do catalisador, para estas condições. Pode-se tratar esses radicais como radicais disponíveis ou radicais gerados. A primeira hipótese, leva a conclusão de que os radicais foram gerados e “ocuparam-se” de outras matérias orgânicas presentes nessa amostra de água real, ou mesmo foram capturados por ânions interferentes. A segunda possibilidade, pode ser entendida que tais radicais sequer foram gerados, fato que pode ser ocasionado tanto pelo bloqueio da luz ativadora pelas partículas em solução, ou mesmo por forças atrativas físicas ou químicas entre os compostos orgânicos e/ou inorgânicos presentes em uma amostra de água real (Kilic et al., 2018).

5.8 Monitoramento de produtos de degradação do ASP: ácidos carboxílicos de cadeia curta

Já se encontra bastante discutido por Sires et al. (2007a), Ozcan et al. (2009), El-Ghenymy et al. (2013) e Lin et al. (2017) que a clivagem de anéis benzênicos aromáticos ocasiona na geração de ácidos carboxílicos de cadeia curta, via reações eletro-Fenton, conhecidamente baseadas na oxidação através de radicais hidroxila.

A tabela 7 apresenta as estruturas, tempo de retenção (TR) e demais informações sobre os ácidos encontrados como produto de degradação das 8 reações estudadas. Foram conduzidas reações utilizando as mesmas concentrações dos estudos de mineralização, 1,5 g/L de B-N-TiO₂ e 2,0 mM dos oxidantes, tanto para as reações simples quanto para as combinadas. A concentração de aspartame foi novamente elevada 20 vezes, para 50 µM, a fim de elevar a probabilidade de detecção dos produtos de degradação. Também na tabela 8 é possível visualizar quais ácidos apareceram em cada reação empregada.

As figuras 52 a 59 trazem o comportamento dos ácidos detectados em função do tempo reacional, é possível verificar que o ácido oxálico apareceu como produto de degradação em todas as reações estudadas. Também ficou evidenciado o comportamento, em sua maioria, de acumulação e destruição dos ácidos, tal constatação já foi observada por Dirany et al. (2012) e Lin et al. (2017).

A medida que esses compostos menores são formados, passam a serem degradados em paralelo com as moléculas remanescentes do poluente originário, nesse caso o ASP, o que provoca a geração e desaparecimento desses. Alguns desses ácidos possuem relatos de serem refratários, difícil degradação. Os resultados mostraram que

mesmo após 4 horas, mesmo começando a declinar, havia ainda uma quantidade considerável de ácido acético na reação que foi empregado o fotocatalisador. As reações que utilizaram processo homogêneo geraram baixa concentração e variedade desses compostos, o que corrobora os dados de baixa mineralização apresentados no tópico 5.6. Já os processos combinados, mais uma vez corroboraram dados anteriores, demonstrando a eficiência da combinação com PS.

Tabela 8: Ácidos carboxílicos de cadeia curta presentes na oxidação do ASP.

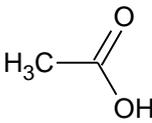
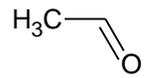
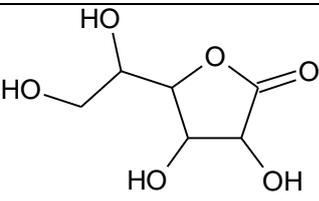
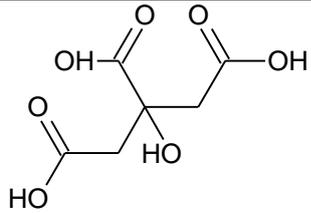
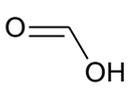
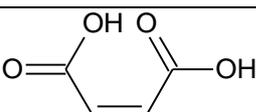
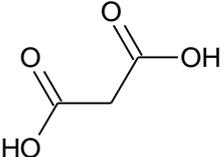
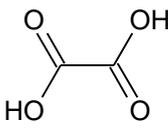
Nome	Fórmula	MM (g/mol)	TR (min)	Estrutura	Reação
Acético	CH ₃ COOH	60,05	16,8		- B-N-TiO ₂ - PS - B-N-TiO ₂ + H ₂ O ₂ - B-N-TiO ₂ + PS
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	44,05	19,2		- B-N-TiO ₂ - H ₂ O ₂ - PS (Luz) - PS - B-N-TiO ₂ + H ₂ O ₂ - B-N-TiO ₂ + PAA - B-N-TiO ₂ + PS
Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	7,4		- B-N-TiO ₂ - PAA - B-N-TiO ₂ + PAA
Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	8,9		- PS (Luz)
Fórmico	CH ₂ O ₂	46,03	15,2		- B-N-TiO ₂ - H ₂ O ₂ - B-N-TiO ₂ + H ₂ O ₂ - B-N-TiO ₂ + PAA - B-N-TiO ₂ + PS
Maleíco	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	8,27		- B-N-TiO ₂ + PS
Malônico	C ₃ H ₄ O ₄	104,06	11,0		- PS (Luz) - PS - B-N-TiO ₂ + PAA
Oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90,03	5,5		- B-N-TiO ₂ - H ₂ O ₂ - PAA - PS (Luz) - PS - B-N-TiO ₂ + H ₂ O ₂ - B-N-TiO ₂ + PAA - B-N-TiO ₂ + PS

Figura 52: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[B-N-TiO_2] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$.

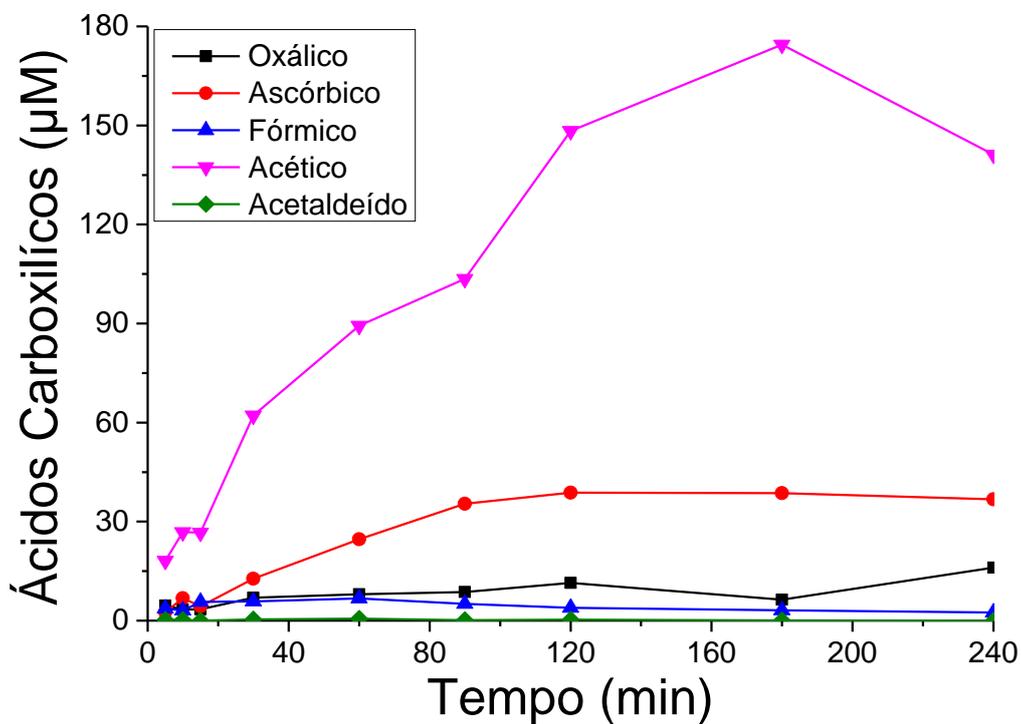


Figura 53: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. $[H_2O_2] = 2,0 \text{ mM}$.

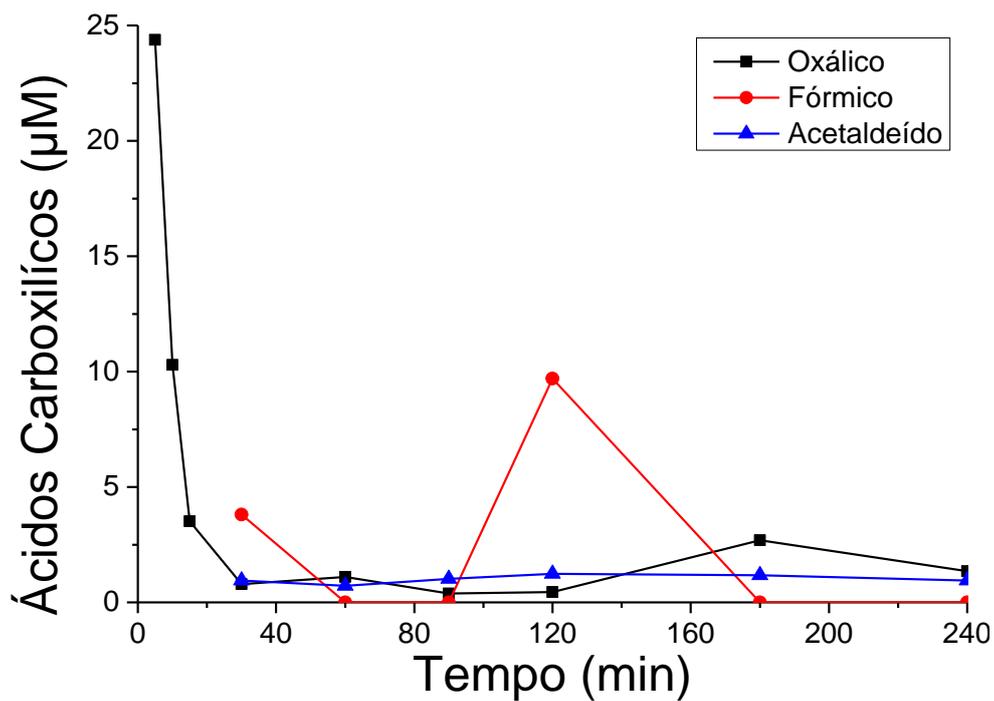


Figura 54: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [PAA] = 2,0 mM.

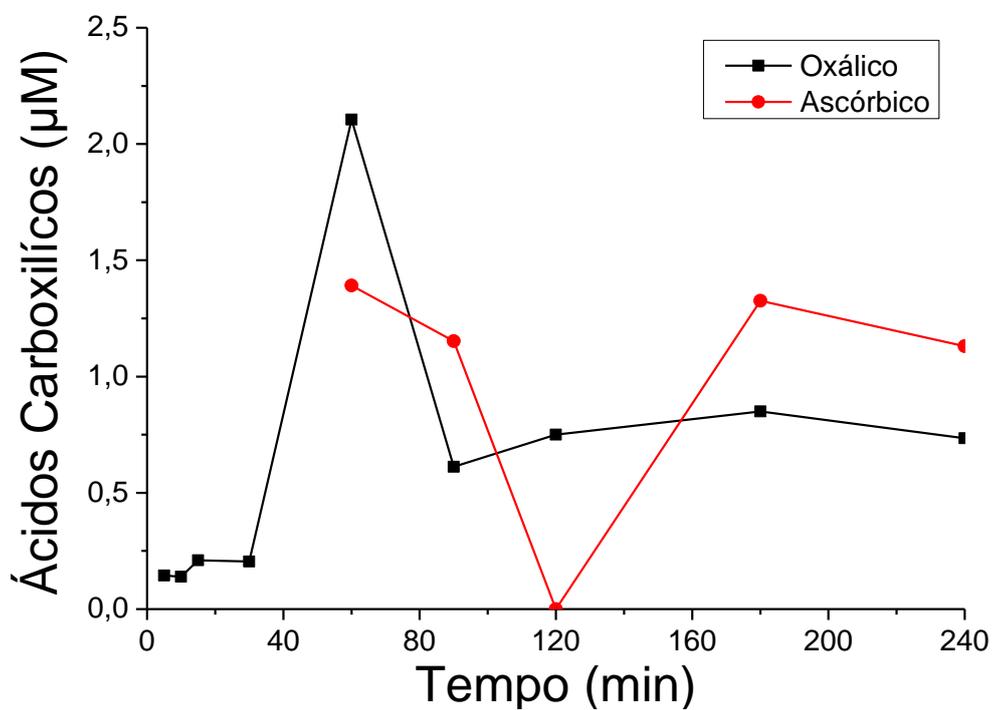


Figura 55: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [PS] = 2,0 mM + luz solar.

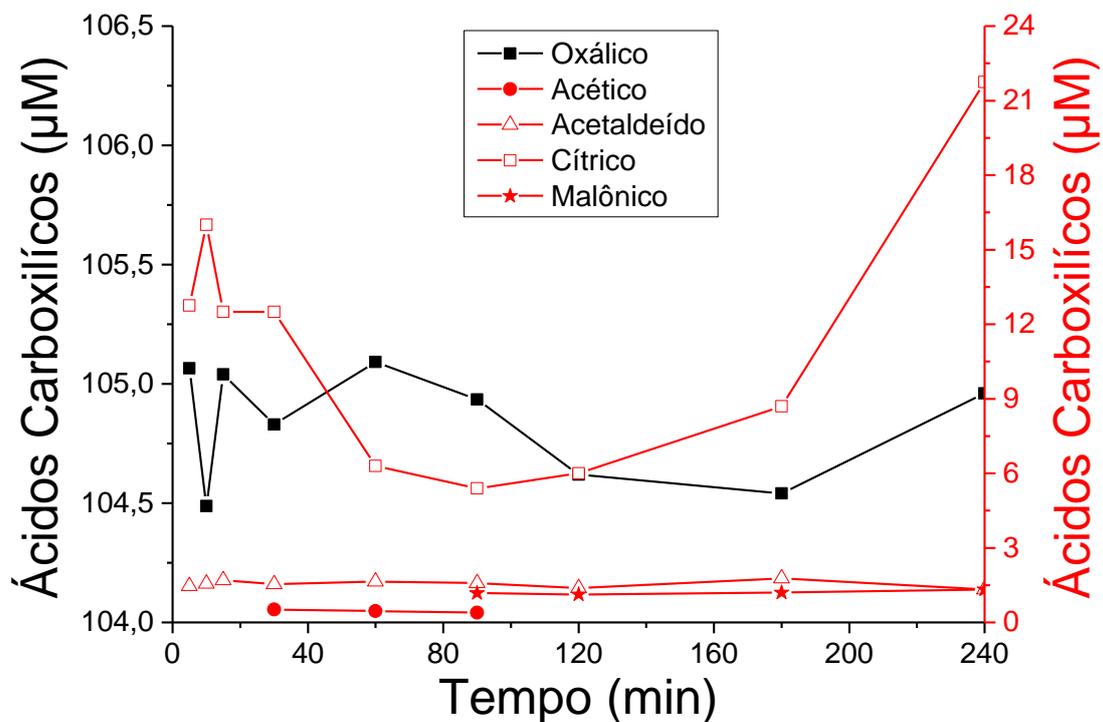


Figura 56: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [PS]= 2,0 mM (reação escura).

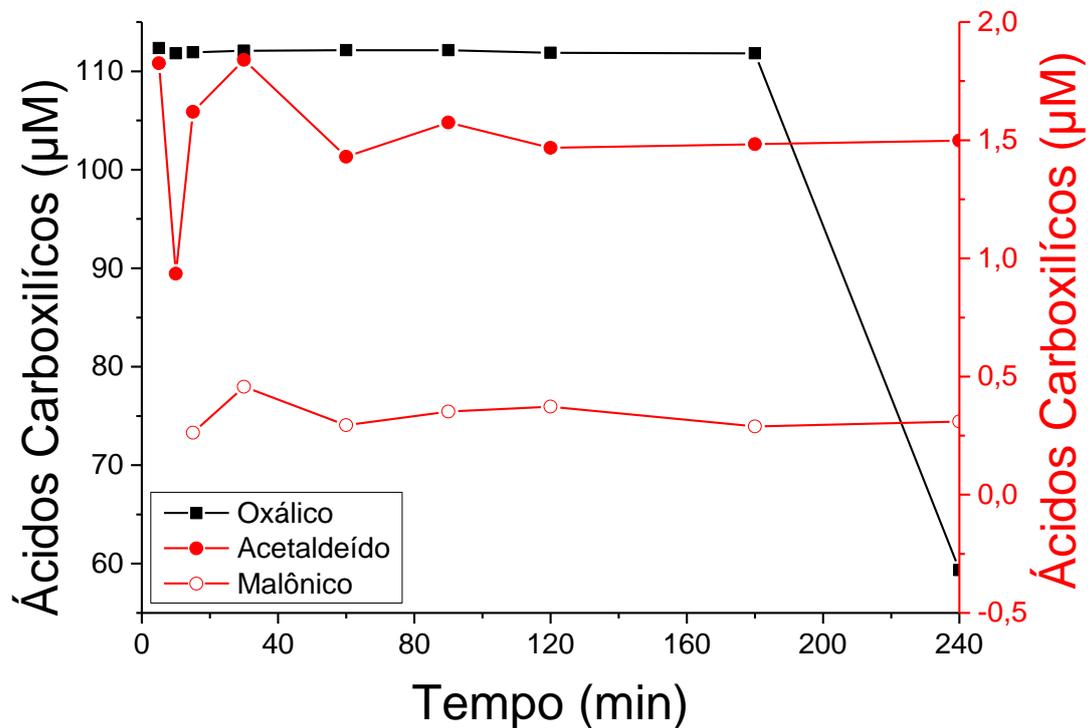


Figura 57: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [B-N-TiO₂] = 1,5 g L⁻¹ + [H₂O₂] = 2,0 mM.

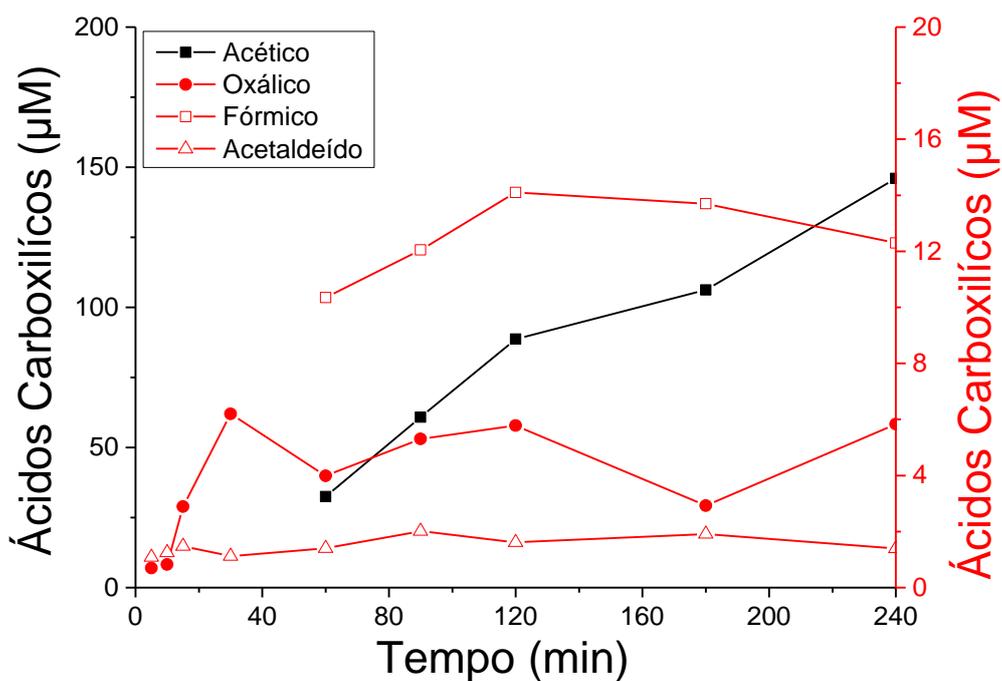


Figura 58: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [B-N-TiO₂] = 1,5 g L⁻¹ + [PAA] = 2,0 mM.

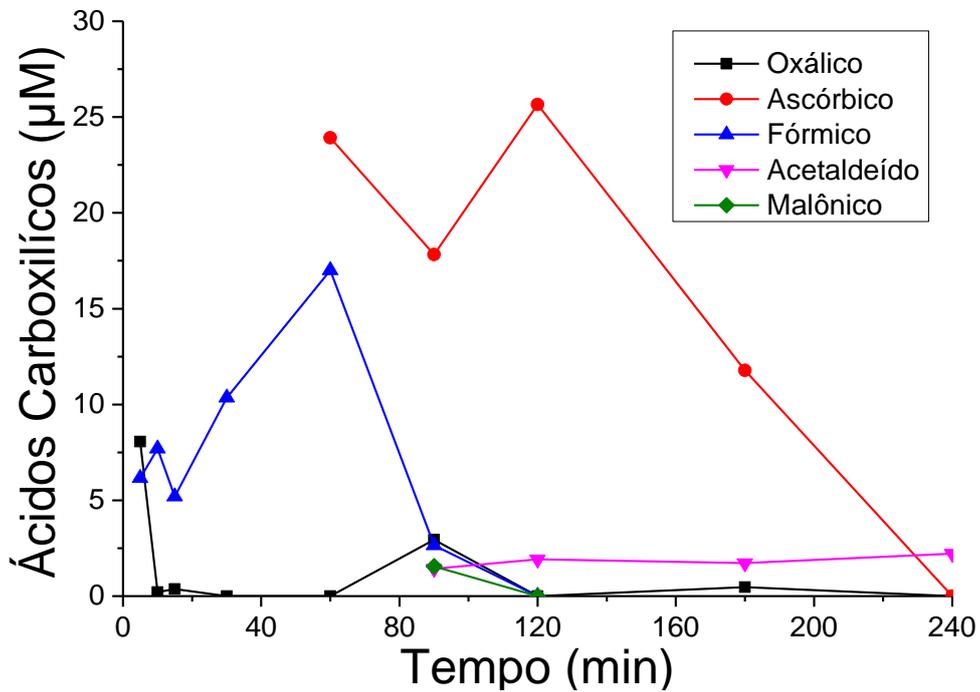
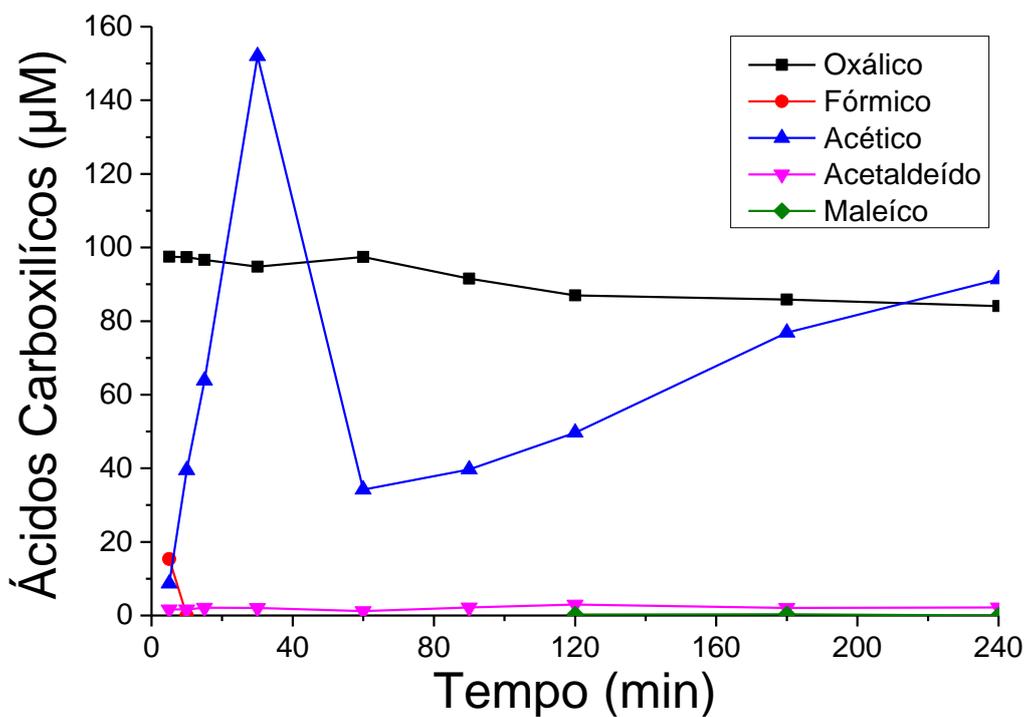


Figura 59: Evolução dos ácidos carboxílicos de cadeia curta em função do tempo. [B-N-TiO₂] = 1,5 g L⁻¹ + [PS] = 2,0 mM.



A Figura 60 traz o esboço de rotas de degradação para o aspartame frente as técnicas estudadas. Em vermelho, para estudos futuros, os subprodutos identificados através de LC-MS, constam como perspectiva futura desde trabalho, bem como a sugestão de mecanismos individualizados e detalhados para as diferentes metodologias aplicadas. A tabela 9 apresenta alguns compostos que estiveram nos cromatogramas dos experimentos envolvendo ácidos carboxílicos de cadeia curta e não foram identificados. Foram testados 9 ácidos disponíveis, desses apenas glyoxal não apresentou sensibilidade a análise, sendo assim 8 ácidos carboxílicos detectados nos experimentos. As áreas de picos apresentadas na tabela 8 possivelmente referem-se a outros subprodutos de degradação que apresentaram comportamento semelhante aos ácidos identificados, acumulando-se e desaparecendo, em sua maioria, salvo alguns que apresentaram apenas aumento de áreas, indicando característica refratária.

Figura 60: Esquema reacional simplificado baseado nos dados de cromatografia líquida e mineralização, para degradação de aspartame.

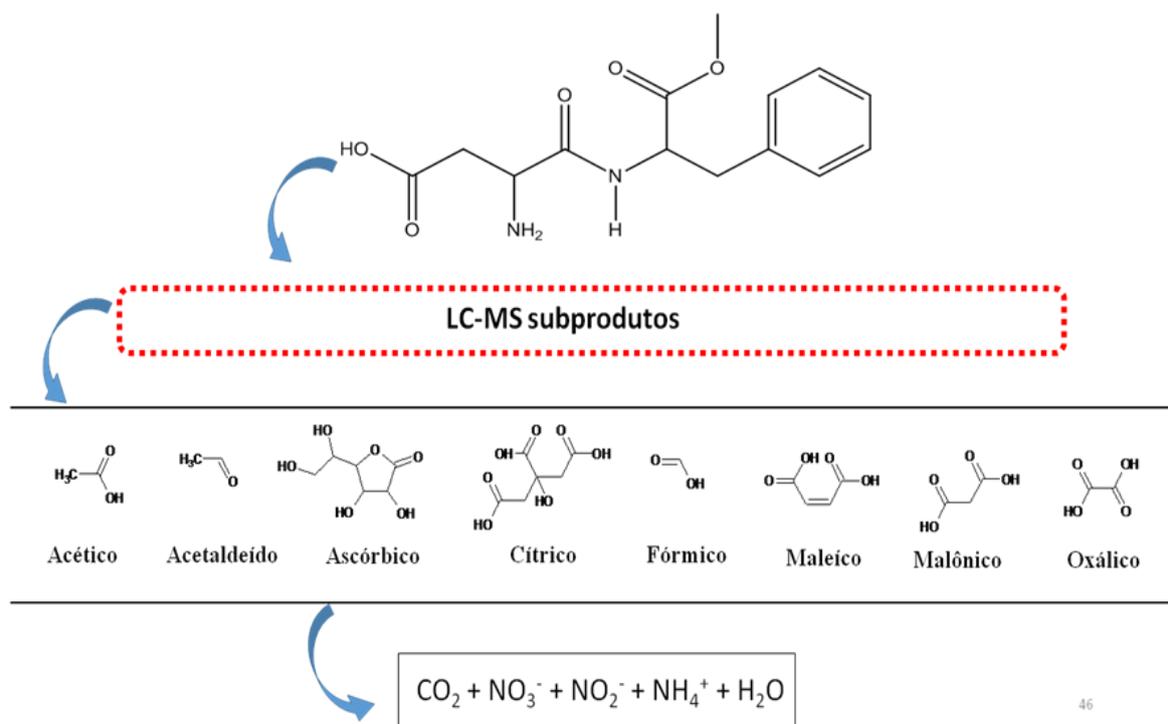


Tabela 9: Compostos não identificados referente aos experimentos para detecção de ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Reações	Tempo									
	TR (min)	5	10	15	30	60	90	120	180	240
B-N-TiO ₂	6,5				41,2	84,4	123,8	134,4	138,4	127,8
	10,2	7,2	20,5	25,1	53,7	90,3	134,5	148,5	142,1	120,7
	14,7	9,2	18,8	15,2	44,0	47,5	44,5	36,7	15,1	11,4
	21,9		11,8	9,1	8,8	14,2	7,1			
H ₂ O ₂ /Luz	5,7	332,1	349,2	315,0	276,2	288,6	322,9	340,5	344,6	358,8
PAA/Luz	5,8	206	396	417	107,1	162,2	160,5	216,7	94	100,9
	6,1				298,8	243,2	259,2	186,8	57,9	12,3
	6,7									62,7
PS/Luz	10,1							5,5	5,2	7,5
	13,9	8,6	5,3	7,3	8,8	8,0	8,6	5,7	7,7	7,8
PS	13,9	7,7	0	3,6	5,7	5,6	6,7	7,1	5,5	5,9
B-N-TiO ₂ + H ₂ O ₂	5,7	255,2								
	6,2					18,1	61,3	98,5	141,8	151,1
	6,6					24,4	71,4	115,4	164,9	177,4
	9,7					20,8	44,1	68,4	109,5	120
B-N-TiO ₂ + PAA	5,6		102	77,7	70,5	61				
	6,6			38,3					20,2	7,2
	6,9				14					
	9,7					18,8	20,9	20,1	9,6	9,2
	12,9						6,3	7,2		7,4
	13,7						10,4		9,8	8,1
	14,9						13,1	25	21,1	14,8
	16,2							129	255,4	331
	17,2									42,9
B-N-TiO ₂ + PS	6,6	6,1	10,8	12,3	0	4,9	0	73	65	49,4
	9,7	8,2	13	15,5	31,2	62,3	62,2	62,1	32	18,7
	13,8	5,5	0	5,9	9,9	16,6	0	19,9	5,8	5,5
	14,8	9,8	0	11	12,3	19,6	0	24,2	15,2	5,3
	17,2	8	8,1	9,8	20,2	38,3	0	58,5	92,8	116

6 CONCLUSÕES

O TiO_2 codopado por B e N apresentou uma remoção total rápida (30 minutos) do aspartame. Os oxidantes baseados em radicais hidroxila (isto é, H_2O_2 e PAA) não melhoraram a eficiência do fotocatalisador. Persulfato traz diferentes espécies oxidantes, o que fez com que o sistema B-N- TiO_2 / PS / luz solar diminuísse o tempo de operação e aumentasse sua eficiência geral de degradação. O monitoramento de radicais hidroxila indicou que a adição das espécies H_2O_2 e PAA ao sistema, pode causar efeito inibitório, reduzindo as espécies radicalares disponíveis em solução.

A quantificação de radicais sulfato mostrou que o persulfato é pouco ativado pela luz solar para produzir radical sulfato, todavia, uma baixa concentração desses radicais consegue reagir eliminando completamente o ASP, porém não seus subprodutos, como indicaram as análises de mineralização. Já ao combinar o PS com o catalisador, a redução da produção ou disponibilidade de radicais hidroxila não afetou negativamente o rendimento da reação. Tal resultado pode ser consequência do desvio mecanístico esperado pelo catalisador, para um forte estímulo na geração de radicais sulfato, os quais eliminaram ASP em 15 minutos, metade do tempo alcançado pelo catalisador sozinho.

Os testes em matriz aquosa real indicou redução da eficiência de todos os processos aplicados, com destaque para os processos envolvendo PS, que apresentou maior redução de rendimento. O B-N- TiO_2 conseguiu apresentar a melhor remoção de aspartame em solução com água real. O monitoramento de radicais para esses experimentos, demonstrou redução na concentração dos radicais disponíveis, o que pode ser o fator preponderante da redução de eficiência. Tais constatações podem ser explicadas pela quantidade de matéria orgânica natural e dos compostos iônicos presentes nessa água, que podem induzir o sequestro dos radicais gerados em solução.

A rápida remoção de ASP em água deionizada e a alta taxa de remoção em amostra real, a redução de TOC e dos outros fatores que indicaram mineralização, bem como a combinação de processos que levou a uma diminuição na carga catalítica introduzem um novo método ambientalmente favorável para remoção de ASP em água, demonstrando eficiência também para remoção dos produtos de degradação do ASP, fato importante dada a possibilidade de uma maior toxicidade destes.

Os resultados das análises de monitoramento dos ácidos carboxílicos indicaram comportamento corroborativo em relação aos estudos de degradação do ASP e aos estudos dos parâmetros de mineralização. Dos 8 ácidos monitorados, oxálico esteve presente em todas as reações estudadas. Já o ácido malônico apareceu apenas nas reações envolvendo persulfato, na presença e ausência de luz. Já quando se combinou PS com nanocatalisador, o ácido maleico apareceu e o malônico não foi detectado, o ácido cítrico também foi detectado apenas em reação envolvendo persulfato e luz. Dentre todas reações, o ácido que apresentou comportamento de maior constância foi o acético, tal característica além de indicar um possível composto refratário, sugere que ácido acético é composto de presença constante nas degradações de aspatame que envolveram ataques via radicais hidroxila. Acetaldeído e ácido fórmico também se mostraram remanescentes após 4 horas de reação, tanto em função de sua geração, como também de sua difícil degradabilidade.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS (estudos já realizados)

- Otimização das concentrações nos sistemas combinados catalisador/oxidantes;
- Estudo da oxidação direta via PS – (reações escuras)
- Comparação da degradação em diferentes concentrações de ASP;
- Análises dos subprodutos via LC-MS Qtof e proposição de mecanismos;

(ESTUDOS ELETROQUÍMICOS)

- Otimização concentração eletrólito, densidade de corrente e pH;
- Foto eletrólise com reator LED (otimização da potência de irradiação);
- Aplicação das reações em água mineral e água deionizada;
- Monitoramento da Concentração do ASP, TOC, íons e ácidos carboxílicos;
- Caracterização eletroquímica para monitoramento de área ativa.

REFERÊNCIAS

A. Hu, A. Apblett, *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, **Springer International Publishing** (2014).

A. M. Czoska, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, C. Di Valentin and G. Pacchioni. The nitrogen–boron paramagnetic center in visible light sensitized N–B co-doped TiO₂. Experimental and theoretical characterization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, 136-143

Abdellatif El-Ghenymy, Francesc Centellas, Rosa María Rodríguez, Pere Lluís Cabot, José Antonio Garrido, Ignasi Sirés, Enric Brillas, Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye, In *Electrochimica Acta*, Volume 182, 2015, Pages 247-256, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.078>.

Akbar Eshaghi, Halimeh Moradi, Optical and photocatalytic properties of the Fe-doped TiO₂ nanoparticles loaded on the activated carbon, *Advanced Powder Technology*, Volume 29, Issue 8, 2018, Pages 1879-1885, ISSN 0921-8831, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.026>.

Alasri A, Roques C, Michel G, Cabassud C, Aptel P. Bactericidal properties of peracetic acid and hydrogen peroxide, alone and in combination, and chlorine and formaldehyde against bacterial water strains. *Can J Microbiol* 1992;38:635 – 42.

Alberici, R. M. e Jardim, W. F., Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols Using Ag-TiO₂ in a Slurry Reactor. *Water Research*, v. 28 (8), p. 1845-1849, 1994.

Almeida, P. de, Van Deelen, J., Catry, C., Sneyers, H., Pataki, T., Andriessen, R., Van Roost, C., Droon, J. M., Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. *Applied Physics*, v. 79 (1), p. 1819-1828, 2003.

Anastasis Christou, Popi Karaolia, Evroula Hapeshi, Costas Michael, Despo Fatta-Kassinou, Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment, *Water Research*, Volume 109, 2017, Pages 24-34, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.033>.

Anekwe Jennifer Ebele, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Stuart Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants*, Volume 3, Issue 1, 2017, Pages 1-16, ISSN 2405-6650, <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>.

Augugliaro, V., Palmisano, G., Pagliaro, M., Palmisano, L., Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*, v.20 (33), p.3425-3437, 2007.

BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 557-572.

Baldry MGC, French MS. Disinfection of sewage effluent with peracetic acid. *Water Sci Technol* 1989b;21:203 – 6.

Baldry MGC. The bactericidal, fungicidal, and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. *J Appl Bacteriol* 1983;54: 417 – 23.

Barceloux, D.G., Bond, G.R., Krenzelok, E.P. et al. (2002) American Academy of Clinical Toxicology practice guidelines on the treatment of methanol poisoning. *Journal of Toxicology-Clinical Toxicology*, 40, 415–446.

BENNETT D (2013) The intense sweetener world, Ehrenberg center for research in marketing. (<http://www.lsbu.ac.uk/bus-ehrenberg/documents/High%20Intensity%20Sweeteners.pdf>). Accessed on 28 May 2013.

Bernhardt Emily, S Rosi Emma, J Gessner Mark O, Synthetic chemicals as agents of global change. *Frontiers in Ecology and the Environment*. *Front Ecol Environ* 15, 2, 1540-9295, <https://doi.org/10.1002/fee.1450>, 2017.

Berset, J.-D., Ochsenbein, N., 2012. Stability considerations of aspartame in the direct analysis of artificial sweeteners in water samples using highperformance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS). *Chemosphere* 88, 563e569.

Block SS. Disinfection, sterilization, and preservation. 4th ed. Philadelphia: Lea&Febiger Pubs; 1991.

Bo, L., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., Zhao, Y., 2006. Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. *Water Res.* 40 (16), 3061e3068. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.030>.

BOKARE AD, CHOI W Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* 275(2014) 121-135.

Bolton, J.R., Valladares, J.E., Zanin, J.P., Cooper, W.J., Nickelsen, M.G., Kajdi, D.C., Waite, Kurucz, C.N., 1998. Figures-of-Merit for advanced oxidation technologies: a comparison of homogeneous UV/H₂O₂, heterogeneous UV/TiO₂ and electron beam processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3 (2), 174e181. <https://doi.org/10.1515/jaots-1998-0211>.

BOSSMANN, S. H. OLIVEROS, E., KANTOR, M., NIEBLER, S. BONFILL, A. SHAHIN, N., WORNER M. AND BRAUN A.M., 2004, "NEW INSIGHTS INTO THE

MECHANISM OF THE THERMAL FENTON REACTIONS OCCURRING USING DIFFERENT IRON (II)- COMPLEXES”, *WATER SCI. TECNOL.*, 49, 75-80.

Brent, J., McMartin, K., Phillips, S. et al. (2001) Fomepizole for the treatment of methanol poisoning. *New England Journal of Medicine*, 344, 424–429.

BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*. New Jersey: Wiley, 2011

C.H. Yen, K.F. Chen, C.M. Kao, S.H. Liang, T.Y. Chen, Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 2097–2102.

CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 43, p. 1915-1922, 2004

Cavalheiro, A. A., Bruno, J. C., Saeki, M. J., Valente, J. P. S., Florentino, A. O., Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. *Journal of Materials Science*, v. 43 (2), p. 602-608, 2008.

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT). Plataforma Solar de Almería (PSA). Disponível em <<http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs>>. Acesso em 24 abr.2005.

Chen, C. Z., Shi, J. Z., Yu, H. J., e Zhang, S. J. Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials. *Bulletin of Materials Science*, v. 31 (6), p. 877-884, 2008.

Colmenares, J. C., Aramendia, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M. e Urbano, F. J., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A-General*, v. 306, p. 120-127, 2006.

Conceição, M.M., Fernandes Jr., V.J., Souza, A.G., Nascimento, T.G., Aragão, C.F.S., Macedo, R.O., 2005. Study of thermal degradation of aspartame and its products of conversion in sweetener using isothermal thermogravimetry and HPLC. *Thermochim. Acta* 433, 163e169.

Dale R. Van Stempvoort, James W. Roy, Susan J. Brown, Greg Bickerton, Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments, *Journal of Hydrology*, Volume 401, Issues 1–2, 2011, Pages 126-133, ISSN 0022-1694, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.013>.

David B. Miklos, Christian Remy, Martin Jekel, Karl G. Linden, Jörg E. Drewes, Uwe Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research*, Volume 139, 2018, Pages 118-131, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

David Hanigan, E. Michael Thurman, Imma Ferrer, Yang Zhao, Susan Andrews, Jinwei Zhang, Pierre Herckes, and Paul Westerhoff, Methadone Contributes to N-Nitrosodimethylamine Formation in Surface Waters and Wastewaters during Chloramination, *Environmental Science & Technology Letters* 2015 2 (6), 151-157, DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00096.

DEGUSSA. (2003). Titanium Dioxide P25 as Photocatalyst. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 2., 2003, Campinas. CD-ROM.

Devi, L. G., Kottam, N., Murthy, B.N. e Kumar S.G., Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, v. 328 (1-2), p. 44-52, 2010b.

Devi, L.G. e Kumar, S.G., A review on modified TiO₂ photocatalysis under VU/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.20, p. 1-25, 2011.

Devi, L.G., Kottam, N., Kumar, S. G. e Rajashekhar, K. E., Preparation, characterization and enhanced photocatalytic activity of Ni²⁺ doped titania under solar light. *Central European Journal of Chemistry*, v. 8(1), p. 142-148, 2010a.

Dirany, A., Sir_es, I., Oturan, N., Ozcan, A., Oturan, M.A., 2012. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4074e4082.

Dong Wen, Zhengdi Wu, Yubin Tang, Mengkai Li, Zhimin Qiang, Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: Impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 344, 2018, Pages 1181-1187, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.032>.

DONG, S., FENG, J., FAN, M., PI, Y., HU, L., HAN, X., LIU, M., SUN, J., SUN, J., 2015. RECENT DEVELOPMENTS IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC WATER TREATMENT USING VISIBLE LIGHT-RESPONSIVE PHOTOCATALYSTS: A REVIEW. *RSC ADV.* 5 (19), 14610E14630. [HTTPS://DOI.ORG/10.1039/C4RA13734E](https://doi.org/10.1039/C4RA13734E).

Duarte, E.T.F.M., Xavier, T.P., de Souza, D.R., de Miranda, J.A., Machado A.E.H., Jung, C., de Oliveira, L., Sattler, C., Construction and performance studies of a CPC type photochemical reactor. *Quimica Nova*, v. 28(5), p. 921-926, 2005.

DUFFY VB, SIGMAN-GRANT M (2004) *J Am Diet Assoc* 104:255–275 Enhanced photocatalysis. *Chemical Communications*, v. 46(10), p. 1664-1666, 2010.

El-Ghenymy, A., Oturan, N., Oturan, M.A., Garrido, J.A., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M., Brillas, E., 2013. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chem. Eng. J.* 234, 115e123.

F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1657-1664.

Fengya Zhou, Chao Lu, Yuyuan Yao, Lijie Sun, Fei Gong, Daiwen Li, Kemei Pei, Wangyang Lu, Wenxing Chen, Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: Implications for the removal of organic pollutants, *Chemical Engineering Journal*, Volume 281, 2015, Pages 953-960, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.034>.

Fidèle Suanon, Qian Sun, Mingyue Li, Xiang Cai, Youchi Zhang, Yijun Yan, Chang-Ping Yu, Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 321, 2017, Pages 47-53, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.076>.

Filer, L.J. and Stegink, L.D. (1989) Aspartame metabolism in normal adults, phenylketonuric heterozygotes, and diabetic subjects. *Diabetes Care*, 12, 67-74.

Fionn Murphy, Ciaran Ewins, Frederic Carbonnier, and Brian Quinn, Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment, *Environmental Science & Technology* 2016 50 (11), 5800-5808, DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.

Fraser JAL, Godfree AF, Jones F. Use of peracetic acid in operational sewage sludge disposal to pasture. *Water Sci Technol* 1984;17:451 – 66.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. *Environ. Technol.* v. 21, 717, 2000b.

Fujishima, A., Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v.238(5358), p. 37-38, 1972.

G. Fan, L. Cang, G. Fang, W. Qin, L. Ge, D. Zhou, Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: effect of injection spot, *Chemosphere* 117 (2014) 410-418.

G. Liu, Y. Zhao, C. Sun, F. Li, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 4516-4520.

G. Zhang, Y.C. Zhang, M. Nadagouda, C. Han, K. O'Shea, S.M. El-Sheikh, A.A. Ismail, D.D. Dionysiou, Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO₂ for photocatalytic destruction of microcystin-LR, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 614-621.

G.L. Chiarello, M.V. Dozzi, E. Selli, TiO₂-based materials for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (2017) 250-258.

Gan, Z.W., Sun, H.W., Feng, B.T., Wang, R.N., Zhang, Y.W., 2013. Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin, China. *Water Res.* 47, 4928e4937.

Gehr R, Cochrane D, French M. Peracetic acid as a disinfectant for municipal wastewaters: encouraging performance results from physicochemical as well as biological effluents. Proc of the US water environment federation disinfection conference; 2002.

Giamello, E., Napoli, F., Chiesa, M., Livraghi, S., Agnoli, S., Granozzi, G., Pacchioni, G., Di Valentin, C., The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. Nature and energy level of the species. *Chemical Physics Letters*, v. 477(1-3), p. 135-138, 2009.

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.137-48.

H.K. Khurana, I.K. Cho, J.Y. Shim, Q.X. Li, S. Jun, Application of multibounce attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics for determination of aspartame in soft drinks, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 778–783.

HABER, F.; Weiss, J.; Proc. Royal Soc. London 1934, 147, 332

Haggerty, J. E. S. et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Sci. Rep.* 7, 15232 (2017).

Han, D.-H., Cha, S.-Y., Yang, H.-Y., 2004. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. *Water Res.* 38 (11), 2782e2790. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.025>

Heng Lin, Nihal Oturan, Jie Wu, Virender K. Sharma, Hui Zhang, Mehmet A. Oturan, Removal of artificial sweetener aspartame from aqueous media by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, Volume 167, 2017, Pages 220-227, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.143>.

Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Bayona, J.M., 2014. Assessment of a dielectric barrier discharge plasma reactor at atmospheric pressure for the removal of bisphenol A and tributyltin. *Environ. Technol.* 35 (9e12), 1418e1426. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.869624>.

Hoffmann, M.R.S., Martin, T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95(1), p. 69-96, 1995.

Houtman CJ (2010) Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *J Integr Environ Sci* 7 (4):271-295

Ignaz J. Buerge, Hans-Rudolf Buser, Maren Kahle, Markus D. Müller, and Thomas Poiger, Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in

Groundwater Environmental Science & Technology 2009 43 (12), 4381-4385 DOI: 10.1021/es900126x

IGNAZJ. BUERGE, HANS - RUDOLFBUSER, MARENKAHLE, MARKUSD. MULLER, ANDTHOMASPOIGER. Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. Plant Protection Chemistry, Swiss Federal Research Station (Agroscope), CH-8820 Wädenswil, Switzerland.

Isabela Finamor, Salvador Pérez, Caroline A. Bressan, Carlos E. Brenner, Sergio Rius-Pérez, Patricia C. Brittes, Gabriele Cheiran, Maria I. Rocha, Marcelo da Veiga, Juan Sastre, Maria A. Pavanato, Chronic aspartame intake causes changes in the trans-sulphuration pathway, glutathione depletion and liver damage in mice, Redox Biology, Volume 11, 2017, Pages 701-707, ISSN 2213-2317, <https://doi.org/10.1016/j.redox.2017.01.019>.

Ivete Vasconcelos Lopes Ferreira, Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário, tese de doutorado, são carlos - SP, 2005.

J. Georgieva, E. Valova, S. Arnyanov, D. Tatchev, S. Sotiropoulos, I. Avramova, N. Dimitrova, A. Hubin, O. Steenhaut, A simple preparation method and characterization of B and N co-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance, Applied Surface Science, Volume 413, 2017, Pages 284-291, ISSN 01694332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.055>.

Janie E. Toth, Kimberly A. Rickman, Andre R. Venter, James J. Kiddle, and Stephen P. Mezyk, Reaction Kinetics and Efficiencies for the Hydroxyl and Sulfate Radical Based Oxidation of Artificial Sweeteners in Water, The Journal of Physical Chemistry A, 2012 116 (40), 9819-9824, DOI: 10.1021/jp3047246.

Jattinagoudar, L., Nandibewoor, S. & Chimatadar, S. J Solution Chem (2016) 45: 497. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0455-0>

Javed Ali Khan, Xuexiang He, Noor S. Shah, Murtaza Sayed, Hasan M. Khan, Dionysios D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO₄⁻ based-AOPs, Chemical Engineering Journal, Volume 325, 2017, Pages 485-494, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.011>.

Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q., 2014. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. Chem. Eng. J. 236, 348e368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.

Jie-Ping Sun, Qiang Han, Xiao-Qiong Zhang, Ming-Yu Ding, Investigations on the degradation of aspartame using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, Chinese Chemical Letters, Volume 25, Issue 9, 2014, Pages 1259-1264, ISSN 1001-8417, <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.04.012>.

Jingzhong Zhao, Lei Zhang, Weiqiang Xing, and Kathy Lu, A Novel Method To Prepare B/N Codoped Anatase TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C* 2015 119 (14), 7732-7737 DOI: 10.1021/jp512837n

Jingzhong Zhao, Lei Zhang, Weiqiang Xing, and Kathy Lu. A Novel Method to Prepare B/N Codoped Anatase TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C* 2015 119 (14), 7732-7737, DOI: 10.1021/jp512837n

Joel Andersen, Miguel Pelaez, Lisa Guay, Zhaohong Zhang, Kevin O'Shea, Dionysios D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: Emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 260, 2013, Pages 569-575, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.056>.

Johannes Alexander, Gregor Knopp, Andreas Dötsch, Arne Wieland, Thomas Schwartz, Ozone treatment of conditioned wastewater selects antibiotic resistance genes, opportunistic bacteria, and induce strong population shifts, *Science of The Total Environment*, Volume 559, 2016, Pages 103-112, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.154>.

José Leandro da Silva Duarte, Aline Maria Sales Solano, Maria L.P.M. Arguelho, Josealdo Tonholo, Carlos A. Martínez-Huitle, Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta, Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 22, 2018, Pages 250-257, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.012>.

K. Kaur, M. Crimi, Release of chromium from soils with persulfate chemical oxidation, *Ground Water* 52 (2014) 748–755.

K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.

Keen, O.S., Love, N.G., Linden, K.G., 2012. The role of effluent nitrate in trace organic chemical oxidation during UV disinfection. *Water Res.* 46 (16), 5224e5234. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.052>.

Khataee A.R., Kasiriv M.B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 328(1-2), p. 8-26, 2010.

Khataee, A.R., Zarei, M., Ordikhani-Seyedlar, R., Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 338(1-2), p. 84-91, 2011.

Kim, J., Choi, W., Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, v. 3(8), p. 1042-1045, 2010.

Kim, Y., Hwang, H.M., Wang, L., Kim, I., Yoon, Y., Lee, H., 2016. Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO₂. *Sci. Rep.*, 6.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADNOCHENKO, V., 2000, "Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻)", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2162-2168

KLAUS KÜMMERER, DIONYSIOS D. DIONYSIOU, OLIVER OLSSON, DESPO FATTA-KASSINOS, A path to clean water, *SCIENCE*, 20 JUL 2018: 222-224.

Kokotou MG, Asimakopoulos AG, Thomaidis NS (2012) Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment: analytical methodologies and environmental impact. *Anal Methods* 4 (10):3057-3070

Kroger M, Meister K, Kava R (2006) Low-calorie sweeteners and other sugar substitutes: A review of the safety issues. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 5 (2):35-47

Kui Zhang, Xiangdong Wang, Tianou He, Xiaoling Guo, Yaming Feng, Preparation and photocatalytic activity of B–N co-doped mesoporous TiO₂, *Powder Technology*, Volume 253, 2014, Pages 608-613, ISSN 0032-5910, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.024>.

L.G. Devi, R. Kavitha, Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO₂ for the decomposition of phenol: A new insight into the bulk and surface modification, *Materials Chemistry and Physics*, 143 (2014) 1300-1308.

Lange F, Scheurer M, Brauch H-J (2012) Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Anal Bioanal Chem* 403 (9):2503-2518

Lidiane Maria dos Santos, Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise, *Dissertação de mestrado*, Uberlândia – MG, 2013.

Lin H., Oturan N., Wu J., Oturan M.A., Zhang H. (2017) The Application of Electro-Fenton Process for the Treatment of Artificial Sweeteners. In: Zhou M., Oturan M., Sirés I. (eds) *Electro-Fenton Process. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 61. Springer, Singapore

Liu, M., Piao, L.Y., Zhao L., Ju, S.T., Yan Z.J., He T., Zhou C.L., Wang, W.J., AnataseTiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and

Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R., Chang, J.-S., 2006. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (3), 882e905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>

Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ Pollut* 157 (2):561-568

M. Klinger, A. Jäger, Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers, *Journal of applied crystallography*, 48 (2015) 2012-2018.

M. Rajabi, F. Abrinaei, High nonlinear optical response of Lanthanum-doped TiO₂ nanorod arrays under pulsed laser irradiation at 532 nm, *Optics & Laser Technology*, Volume 109, 2019, Pages 131-138, ISSN 0030-3992, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.075>.

M.A. Cantarelli, R.G. Pellerano, E.J. Marchevsky, J.M. Camin^a, Simultaneous determination of saccharin and aspartame in commercial noncaloric sweeteners using the PLS-2 multivariate calibration method and validation by capillary electrophoresis, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 9345–9349.

M.V. Dozzi, C. D'Andrea, B. Ohtani, G. Valentini, E. Selli, Fluorine-doped TiO₂ materials: photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25586-25595.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MÜLLER JR., P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed). *Solar Radiation*. Rijeka: InTech, 2012. p.339 - 378.

Machado, A.E.H., Franca, M.D., Velani, V., Magnino, G.A., Velani, H.M.M., Freitas, F.S., Müller, P.S., Sattler, C., Schmucker, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. *International Journal of Photoenergy*, v. 2008.

MARCO SCHEURER & HEINZ-J. BRAUCH & FRANK T. LANGE. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Anal Bioanal Chem* (2009) 394:1585–1594 DOI 10.1007/s00216-009-2881-y.

Maria Crişan, Diana Mardare, Adelina Ianculescu, Nicolae Drăgan, Ines Niţoi, Dorel Crişan, Mariana Voicescu, Ligia Todan, Petruţa Oancea, Cătălin Adomniţei, Marius Dobromir, Margarita Gabrovska, Bogdan Vasile, Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water, *Applied Surface Science*, Volume 455, 2018, Pages 201-215, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.124>.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.16, n.3, p.261-270, jul/set 2011

MARTIRE, D.O., CAREGNATO, P., FURLONG, J., ALLEGRETTI, P., AND GONZALES M.C., 2002, "KINETIC STUDY OF THE REACTION OF OXOIRON

(IV) WITH AROMATIC SUBSTRATES IN AQUEOUS SOLUTIONS”; INT. J. CHEM. KINET, 34, 488-493.

Mason, T., Petrier, C., 2004. Ultrasound processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, pp. 185e208

Masoumeh Golshan, Babak Kakavandi, Mehdi Ahmadi, Minoos Azizi, Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 359, 2018, Pages 325-337, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>.

Mehmet Kitis, Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, *Environment International*, Volume 30, Issue 1, 2004, Pages 47-55, ISSN 0160-4120, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8).

Melike Yalili Kilic, Wael H. Abdelraheem, Xuexiang He, Kadir Kestioglu, Dionysios D. Dionysiou, Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs), *Journal of Hazardous Materials*, 2018, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.062>.

Meng, Q., Huang, S., Guo, X., Huang, X., Zhang, Q., Sun, H., Li, D., Luo, Y., Highly efficient fibrous dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube arrays. *Nanotechnology*, v.22(31), p. 315401- 315407, 2011.

MORAIS, J. L. de. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 207f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MYERS RL (2007) *The 100 most important chemical compounds: a reference guide*. Greenwood Publishing Group, Westport.

Nogueira R.F.P., Jardim W.F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quimica Nova*, 21(1), p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R. D., OLIVEIRA, M.C.; 2007, “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton”, *Quim. Nova*, 30 400-409.

O. Moumeni, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62 (2012) 47–53.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y. TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bull. Chemical Society*, v.58, p.2015-2022, 1985

Oliveira, D.F.M., Batista, P.S., Müller Jr, P.S., Velani, V., França, M.D., Souza, D.R., Machado, A.E.H., Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on

titaniumdioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, v. 92(1), p. 563- 572, 2012.

OLIVEIRA, GUSTAVO RODRIGUES. Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica, 2012. Dissertação de Mestrado – Natal, RN.

Ora Paltiel, Ganna Fedorova, Galit Tadmor, Geffen Kleinstern, Yehoshua Maor, and Benny Chefetz, Human Exposure to Wastewater-Derived Pharmaceuticals in Fresh Produce: A Randomized Controlled Trial Focusing on Carbamazepine, *Environmental Science & Technology* 2016 50 (8), 4476-4482. DOI: 10.1021/acs.est.5b06256

Ozcan, A., S, ahin, Y., Koparal, A.S., Oturan, M.A., 2009. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prothionamide from water. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 620-626.

P. Bajpai, Chapter Seven – Peroxyacids bleaching, in: *Environ. Benign Approaches Pulp Bleach*, Gulf Professional Publishing, 2012 167–188.

P.A. Block, R.A. Brown, D. Robinson, Novel activation technologies for sodium persulfate In Situ chemical oxidation. in: *Proceedings, Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA. May 24-27. Monterey, (2004) 2 A–05.

Pandurangan, M., Enkhtaivan, G., Mistry, B. et al. *Food Measure* (2017) 11: 355. <https://doi.org/10.1007/s11694-016-9404-2>

PANIZZA, M., MICHAUD, P.A., CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochem. Commun.* v. 3, p. 336, 2001.

PENA, R. A.; “Distribuição de água no mundo”. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/geografia/distribuicao-agua-no-mundo.htm>, acessado em 29 jul. 2018.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X. and PERAL, J., 2002, “Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents”. *Water research*, 36, 2703-2710.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E., and MACKAY, A., 2006, “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84.

Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 47 (12), 3931-3946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>.

R. Xiao, Z. Luo, Z. Wei, S. Luo, R. Spinney, W. Yang, D. D. Dionysiou, *Current Opinion in Chemical Engineering*, Volume 19, 2018, Pages 51-58, ISSN 2211-3398.

R.L. Siegrist, M. Crimi, T.J. Simpkin, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Chapter 2: fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide, Springer; 2011 edition (March 22, 2011).

Richardson SD (2010) Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* 82 (12):4742-4774

Richardson SD, Ternes TA (2011) Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* 83 (12):4614-4648

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B. C.; PIERONNE, P. Destruction of Cyanobacterial Toxins by Ozone. *Ozone: Sci. Eng.* 1998, 20 (3), 223–238.

S. Mallikarjun, R.M. Sieburth, Aspartame and risk of cancer: a meta-analytic review, *Arch. Environ. Occup. Health* (2013), <http://dx.doi.org/10.1080/19338244.2013.828674>.

S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016) 3000-3009.

S.-Y. Lee, S.-J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1761-1769.

Scheurer, M., Brauch, H. and Lange, F. T. (2014). Transformation Products of Artificial Sweeteners. In *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment* (eds D. A. Lambropoulou and L. M. Nollet). doi:10.1002/9781118339558.ch17

Shahangian, S., Robinson, V.L., and Jennison, T.A. (1984) Formate concentrations in a case of methanol ingestion. *Clinical Chemistry*, 30, 1413–1414.

SHAYWITZ BA, ANDERSON GM, NOVOTNY EJ, EBERSOLE JS, SULLIVAN CM, GILLESPIE SM (1994) *Ann Neurol* 35:98–103

Shon H. K., El Saliby I., Erdei L. E Kim J. H. Development of visible light sensitivetitaniaphotocatalysts by combined nitrogen and silver doping. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17 (2), p. 358-363, 2011.

SHUWEN YAN, AI JIA, SYLVAIN MEREL, SHANE A SNYDER, KEVIN E. O'SHEA, DIONYSIOS D. DIONYSIOU, AND WEIHUA SONG. Ozonation of Cylindrospermopsin (Cyanotoxin): Degradation Mechanisms and Cytotoxicity Assessments. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 1437–1446

SIMINTZI I, SCHULPIS KH, ANGELOGIANNI P, LIAPI C, TSAKIRIS S (2007) *Pharmacol Res* 56:155–159.

Simonsen, M.E., Muff, J., Bennedsen, L.R., Kowalski, K.P., Søgaaard, E.G., 2010. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 216 (2e3), 244e249. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.008>

Sirés, I., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.-L., Brillas, E., 2007a. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 72, 373-381.

SOFFRITTI M, BELPOGGI F, ESPOSTI DD, LAMBERTINI L, TIBALDI E, RIGANO A (2006) *Environ Health Perspec* 114:379–385

SOFFRITTI M, BELPOGGI F, TIBALDI E, ESPOSTI DD, LAURIOLA M (2007) *Environ Health Perspec* 115:1293–1297

Solvay Interlox. Product information for ProxitaneR EQ liquid sanitizer. <http://www.solvayinterlox.com>; 2002

Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F., 2016. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: a review. *Water Res.* 94, 341-349. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>.

Stanisław Waclawek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Grübel, Vinod V.T. Padil, Miroslav Černík, Dionysios.D. Dionysiou Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, Volume 330, 2017, Pages 44-62, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.

Stegink, L.D. (1987) The aspartame story: a model for the clinical testing of a food additive. *American Journal of Clinical Nutrition*, 46, 204–215.

Sunil Rajoriya, Swapnil Bargole, Suja George, Virendra Kumar Saharan, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, Synthesis and characterization of samarium and nitrogen doped TiO₂ photocatalysts for photo-degradation of 4-acetamidophenol in combination with hydrodynamic and acoustic cavitation, *Separation and Purification Technology*, Volume 209, 2019, Pages 254-269, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.036>.

SURI, R. P. S., LIU, J., HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., PERRAM, D. L., MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res*, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TELLES, D. A. Água na agricultura e pecuária. In: REBOUCAS, A. C da; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso Conservação. São Paulo: Escrituras Ed. e Distribuidora. de Livros Ltda, 2002. p. 305-337.

Vallejo, M., Fresnedo San Román, M., Ortiz, I., Irabien, A., 2015. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere* 118, 44-56. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.077>.

VARGAS, G. D. L. P.; "TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO DE ÁGUAS DE REUSO". Tese de doutorado, Florianópolis, 2008.

VIRENDER K. SHARMA, MEHMET OTURAN, HYUNOOK KIM. Oxidation of artificial sweetener sucralose by advanced oxidation processes: a review. *Environ Sci Pollut Res* (2014) 21:8525–8533 DOI 10.1007/s11356-014-2786-y

W.-D. Oh, Z. Dong, G. Ronn, T.-T. Lim, Surface-active bismuth ferrite as superior peroxymonosulfate activator for aqueous sulfamethoxazole removal: performance, mechanism and quantification of sulfate radical, *Journal of hazardous materials*, 325 (2017) 71-81.

W.D. Robertson, D.R. Van Stempvoort, J. Spoelstra, S.J. Brown, S.L. Schiff, Degradation of sucralose in groundwater and implications for age dating contaminated groundwater, *Water Research*, Volume 88, 2016, Pages 653-660, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.051>.

Wael H.M. Abdelraheem, Meghshyam K. Patil, Mallikarjuna N. Nadagouda, Dionysios D. Dionysiou, Hydrothermal synthesis of photoactive nitrogen- and boron- codoped TiO₂ nanoparticles for the treatment of bisphenol A in wastewater: Synthesis, photocatalytic activity, degradation byproducts and reaction pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 241, 2019, Pages 598-611, ISSN 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.039>.

Wagner M, Brumelis D, Gehr R. Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: Development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environ Res* 2002;74:33 – 50.

Wang, H-W., Lin, H-C., Kuo, C-H., Cheng, Y-L., Yegh, Y-H. Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 633-636, 2008.

Watanabe, Y., Bach, L.T., Van Dinh, P. et al. *Arch Environ Contam Toxicol* (2016) 70: 671. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0220-1>

Wu, L., X. Z. Li, Wang, Z., Wang, X. Li. L, Fang, J., Wu, F. Guo, H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. *Powder Technology*, v.199,p.293-297, 2010.

X. Duan, H. Sun, J. Kang, Y. Wang, S. Indrawirawan, S. Wang, Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons, *ACS Catal.* 5 (2015) 4629–4636.

X. Guan, J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, Q. Hu, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216 (2012) 1-16.

X. Xu, S. Li, Q. Hao, J. Liu, Y. Yu, H. Li, Activation of persulfate and its environmental application, *Int. J. Environ. Bioenergy*. 1 (2012) 60–81.

Xiaosong Zhou, Feng Peng, Hongjuan Wang, Hao Yu, Jian Yang, Preparation of B, N-codoped nanotube arrays and their enhanced visible light photoelectrochemical performances, *Electrochemistry Communications*, Volume 13, Issue 2, 2011, Pages 121-124, ISSN 1388-2481, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.030>.

Xin Wang, Wei Wang, Xuejiang Wang, Jing Zhang, Jianfu Zhao, Zaoli Gu, Lijie Zhou, Synthesis, structural characterization and evaluation of floating B-N codoped TiO₂/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity, *Applied Surface Science*, Volume 349, 2015, Pages 264-271, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.002>.

Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Ichihashi Y., Goto F., Ishida M., Sasaki T. E Anpo M. Application of ion beam techniques for preparation of metal ionimplanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metalion-implantation and ionized cluster beam method. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 8, p. 569-571, 2001.

Yin Xu, Ziyang Lin, Yan Wang, Hui Zhang, The UV/peroxymonosulfate process for the mineralization of artificial sweetener sucralose, *Chemical Engineering Journal*, Volume 317, 2017, Pages 561-569, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2017.02.058>.

Yongteng Qian, Jimin Du, Dae Joon Kang, Enhanced electrochemical performance of porous Co-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a solvothermal method, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 273, 2019, Pages 148-155, ISSN 1387-1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.056>.

Zaleska, A., Zielinska, A., Kowalska, E., Sobczak, J. W., Lacka, I., Gazda, M., Ohtani, B. e Hupka, J. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. *Separation and Purification Technology*, v.72, (3), p. 309-318, 2010.

ZANTA, Carmem Lúcia de Paiva e Silva; QUINA, Frank H.. DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELA REAÇÃO DE FENTON. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

Zhang, W. F., Tang, J., Ye, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physics Letters*, v. 418, p.174-178, 2006.

Zhihui, A., Peng, Y., Xiaohua, L., 2005. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chemosphere* 60 (6), 824e827. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.027>.

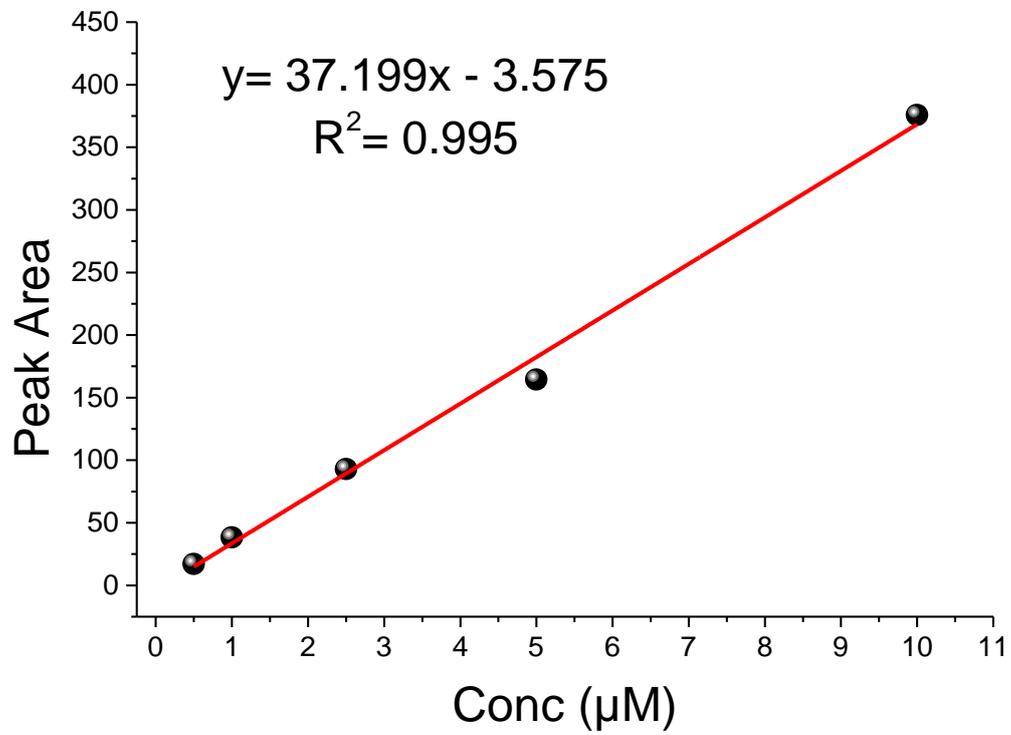
Zhou Y., Dang M., Li H. E Lv C. Preparation of high-aspect-ratio TiO (2) nanotube arrays and applications for dye-sensitized solar cells. *Optoelectronics and AdvancedMaterials-Rapid Communications*, v. 5 (5-6), p. 523-526, 2011.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-25.

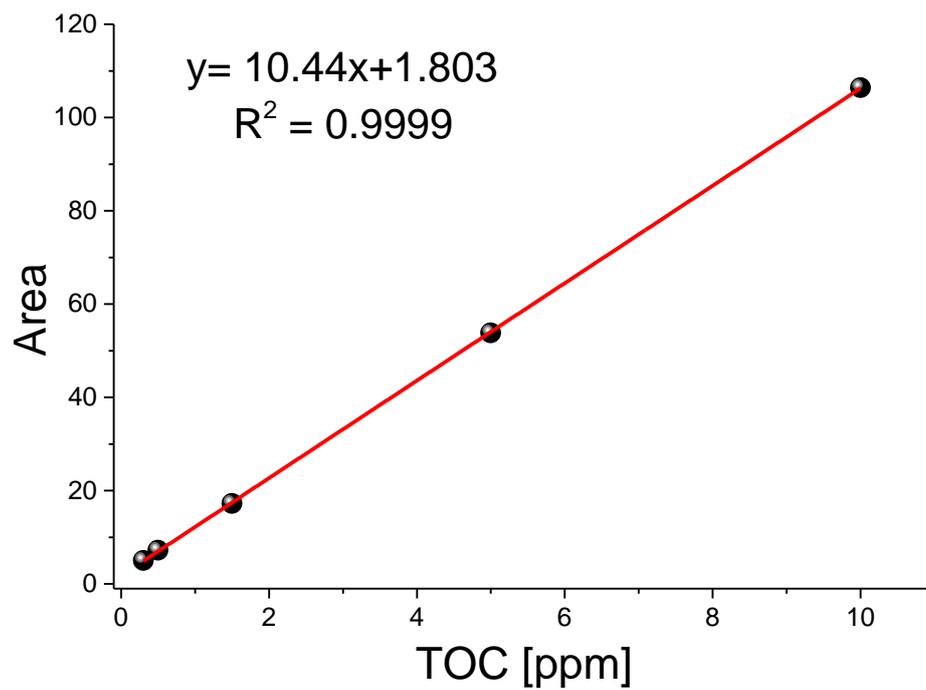
ANEXOS

Material suplementar

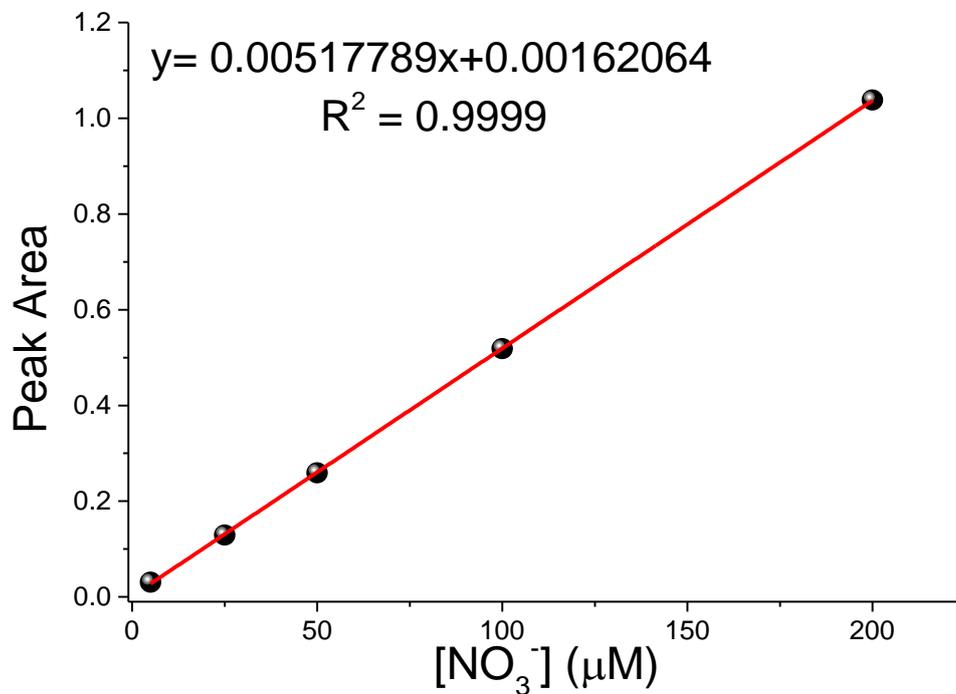
S1: Curva de calibração para determinação da concentração do ASP em HPLC.



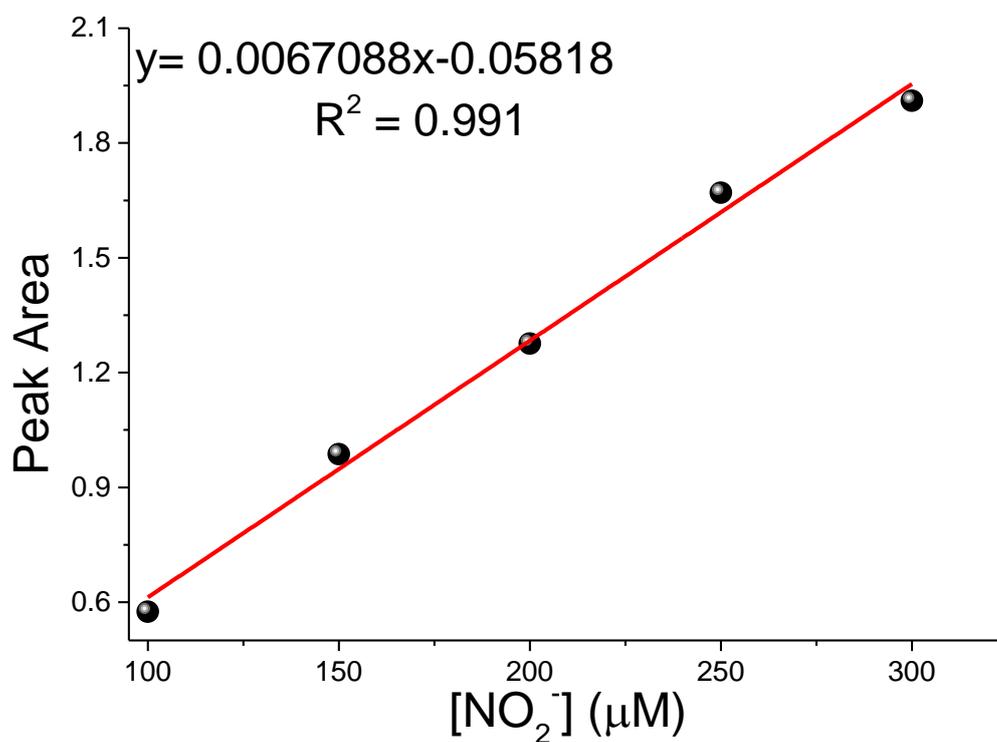
S2: Curva de calibração para determinação de carbono orgânico total.



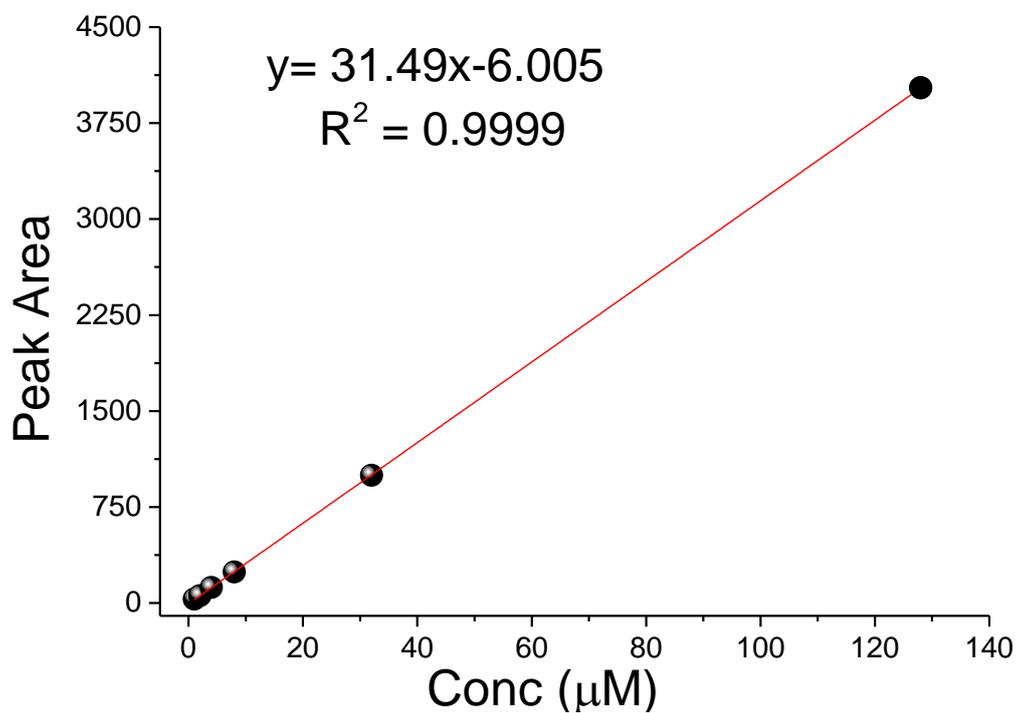
S3: Curva de calibração para determinação da concentração de nitrato.



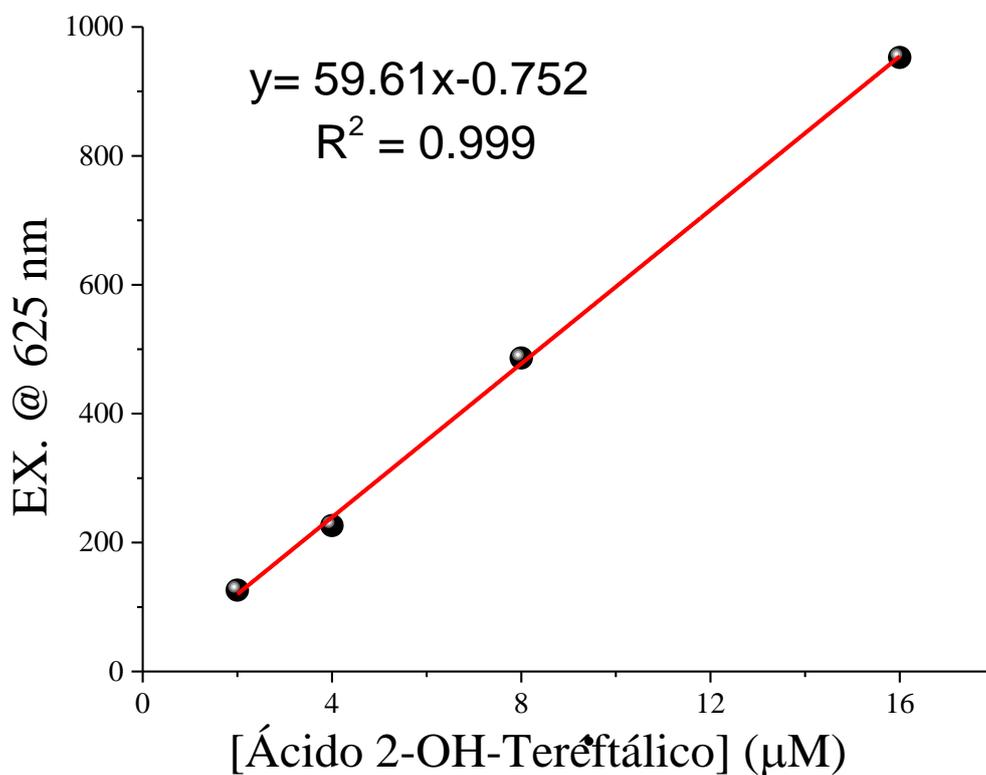
S4: Curva de calibração para determinação da concentração de nitrito.



S5: Curva de calibração da benzoquinona para quantificação de radicais sulfato.



S6: Curva de calibração para ácido 2-hidroxitereftálico para quantificação de radicais hidroxila.



S7: Curvas de calibração referentes aos ácidos carboxílicos estudados.

