



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

THALLES HENRIQUE SANTOS MENEZES

**APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TRÊS ÂNODOS DISTINTOS
(DDB/PT/OMM) NA DEGRADAÇÃO DE IMIDACLOPRIDO**

**APPLICATION AND EVALUATION OF THREE DIFFERENT
ANODES (BDD/PT/MMO) FOR THE DEGRADATION OF
IMIDACLOPRID**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THALLES HENRIQUE SANTOS MENEZES

APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TRÊS ÂNODOS DISTINTOS
(DDB/PT/OMM) NA DEGRADAÇÃO DE IMIDACLOPRIDO

Exame de dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

APPLICATION AND EVALUATION OF THREE DIFFERENT
ANODES (BDD/PT/MMO) FOR THE DEGRADATION OF
IMIDACLOPRID

Master dissertation presented to the Chemistry PostGraduate Program of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

M543a Menezes, Thalles Henrique Santos
Aplicação e avaliação de três ânodos distintos (DDB/PT/OMM) na
degradação de imidacloprido / Thalles Henrique Santos Menezes ;
orientadora Luciane Pimenta Cruz Romão. - SãoCristóvão, 2023.
96 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2023.

1. Oxidação. 2. Eletroquímica 3. Poluentes. I. Romão, Luciane
Pimenta Cruz orient. II. Título.

CDU 544.6



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
 Programa de Pós-Graduação em Química
 PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Thalles Henrique Santos Menezes apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 09/02/2023.

Documento assinado digitalmente
 LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMÃO
 Data: 26/07/2023 13:35:09-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Luciane Pimenta Cruz Romão
 Departamento de Química - UFS

Documento assinado digitalmente
 LISIANE DOS SANTOS FREITAS
 Data: 26/07/2023 17:44:20-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas
 Departamento de Química - UFS



Documento assinado digitalmente
 ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE
 Data: 26/07/2023 15:53:29-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Adalgisa Rodrigues de Andrade
 FFCLRP/USP

RESUMO

O imidacloprido (IMD) é um inseticida neonicotinóide amplamente utilizado na agricultura. Devido aos seus efeitos tóxicos, alta solubilidade e estabilidade em água, desperta preocupação ambiental. Defronte à problemática, o trabalho tem como objetivo degradar imidacloprido proveniente da amostra comercial, por meio de processos oxidativos avançados eletroquímicos, empregando ânodos de diamante dopado com boro (DDB), platina (Pt) e óxidos metálicos mistos (OMM), e como catalisador um híbrido magnético de grafeno (HMG). O HMG foi sintetizado e caracterizado por meio das técnicas Difração de Raios X, Espectroscopia de espalhamento RAMAN e análise de FTIR, as quais evidenciaram sucesso na formação do material. O DDB apresentou melhores resultados de degradação em todas as condições estudadas, pH 3, 5 e 7 e densidade de corrente 33, 67 e 100 mA cm⁻², com degradação de 99,8% para pH 7, 67 mA cm⁻² e em 60 min. O efeito da massa do catalisador (0-1000 mg) somado aos testes de adsorção, indicaram que a reação de Fenton não tem uma contribuição significativa na degradação e o material anódico é o fator mais importante. A variação da concentração inicial (5, 25 e 50 mg L⁻¹) não implicou em diferença na porcentagem de degradação do imidacloprido e o uso do NaCl como eletrólito suporte em substituição ao Na₂SO₄ promoveu aumento significativo na porcentagem de degradação, em 60 min, da Pt (51,0 para 92,0%) e OMM (49,0 para 88,0%), enquanto reduziu a degradação do DDB de 99,9 para 93,0%. Através da análise por LC-MS foi possível confirmar a degradação do imidacloprido e propor as estruturas químicas para a formação de dois subprodutos encontrados. Em suma, os melhores resultados de degradação para os ânodos podem ser apresentados da seguinte maneira OMM<Pt<DDB.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados eletroquímicos. Oxidação eletroquímica. Eletro-Fenton heterogêneo. Poluentes orgânicos persistentes. Neonicotinóides

ABSTRACT

Imidacloprid (IMD) is a neonicotinoid insecticide widely used in agriculture. Due to its toxic effects, high solubility, and stability in water, it raises environmental concerns. Faced with this problem, the work aims to degrade imidacloprid in a commercial sample, by using advanced electrochemical oxidative processes with boron-doped diamond (DDB), platinum (Pt,) and mixed metal oxides (MMO) anodes, and as a catalyst a hybrid magnetic graphene (HMG). The HMG was synthesized and characterized through X-Ray Diffraction, RAMAN Scattering Spectroscopy, and FTIR analysis, which showed success in the formation of the material. The effect of pH (3, 5, and 7) and current density (33, 67, and 100 mA cm⁻²), showed better degradation results for DDB compared to Pt and OMM, with degradation rates of 99.8 % to pH 7, 67 mA cm⁻² and at 60 min. The effect of the catalyst mass (0-1000 mg) added to the adsorption tests indicated that the Fenton reaction does not have a significant contribution to the degradation and the anodic material is the most important factor. The variation in the initial concentration (5, 25, and 50 mg L⁻¹) did not imply a difference in the percentage of degradation of imidacloprid, and the use of NaCl as a support electrolyte replacing Na₂SO₄ promoted a significant increase in the percentage of degradation, in 60 min, of Pt (51.0 to 92.0%) and OMM (49.0 to 88.0%), while reducing DDB degradation from 99.9 to 93.0%. Through LC-MS analysis, it was possible to confirm the degradation of imidacloprid and propose the chemical structures for the formation of two by-products. In short, the best degradation results for the anodes can be presented as follows MMO<Pt<DDB.

Keywords: *Advanced electrochemical oxidative processes. Electrochemical oxidation. Heterogeneous electro-Fenton. Persistent organic pollutants. Neonicotinoids.*

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
	1.1 Neonicotinóides (NCT)	4
	1.2 Imidacloprido (IMD)	6
	1.3 Processos Oxidativos Avançados	8
	1.3.1 Oxidação eletroquímica	9
	1.3.2 Oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio	13
	1.3.3 Eletro-Fenton	14
	1.4 Catalisadores Heterogêneos Híbridos Magnéticos	16
2	OBJETIVOS.....	19
	2.1 Objetivo Geral	19
	2.2 Objetivos Específicos	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
	3.1 Coleta da água rica em MON	20
	3.2 Síntese e caracterização do híbrido magnético de grafeno	20
	3.2.1 Síntese do híbrido magnético de grafeno	20
	3.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	21
	3.2.3 Espectroscopia de espalhamento RAMAN	21
	3.3 Preparo da solução de imidacloprido	22
	3.4 Experimentos eletroquímicos	22
	3.4.1 Eletrogeração do peróxido de hidrogênio	24
	3.4.2 Medidas espectrofotométricas do peróxido de hidrogênio.....	24
	3.5 Testes de adsorção	25
	3.6 Condições Cromatográficas de Análise	25
	3.6.1 Análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-DAD).....	25
	3.6.2 Análises dos subprodutos por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS)	27
	3.7 Teste de toxicidade	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
	4.1 Síntese e caracterização do HMG	28
	4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)	28
	4.1.2 Espectroscopia de espalhamento RAMAN	29
	4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) ..	30
	4.2 Experimentos eletroquímicos	31

4.2.1	Eletrogeração do peróxido de hidrogênio	31
4.2.2	Método Analítico	35
4.2.3	Efeito do pH	37
4.2.4	Efeito da densidade de corrente	41
4.2.5	Efeito da massa do catalisador	44
4.2.6	Efeito da concentração inicial	51
4.2.7	Efeito do eletrólito suporte	54
4.3	Análises por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS)	57
4.4	Testes de toxicidade	62
4.4.1	Ecological Structure-Activity Relationship (ECOSAR)	62
5	CONCLUSÕES	64
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO	65
7	REFERÊNCIAS	65

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu força para não desistir e a oportunidade de estar vivo e com saúde após uma pandemia.

Meu pai, minhas tias e meu irmão, que sempre se esforçaram ao máximo para que nunca me faltasse nada e acreditaram em mim mesmo quando eu duvidei que conseguiria. Devo fidelidade e gratidão a vocês para sempre!

Minha orientadora, pela oportunidade inigualável de fazer parte da equipe, por toda paciência, amor, dedicação, incentivo e me passar exemplo de competência.

Meu grupo de pesquisa LEMON, que sempre me estendeu a mão, torceu por mim e me ensinou a maior parte do que eu sei hoje. Em especial, agradeço à Dai, Gleyce e Jany que me ajudaram a entender o processo e sanaram as dúvidas que surgiram. Aos alunos de iniciação científica Rafa e Victor pelo trabalho em equipe e esforço. À Priscilla pela disposição, análises e ajuda com tratamento de dados. Vocês foram essenciais durante a caminhada.

Gostaria de agradecer à Clécia, que sempre esteve à disposição para me ajudar, discutir os resultados e me aconselhar. Obrigado por ter me ouvido com paciência e me guiado com muito amor, você é um excelente exemplo de profissional e ser humano.

A pessoas especiais como Marcel e Rhayza, que me ouviram reclamar, agradecer e sempre estiveram dispostos a me ajudar com atenção e cuidado. Também, Mércia, Hermógenes, Lua, Weverton, Sara, Fran e Val, vocês tornaram o processo menos doloroso e mais divertido.

Aos professores pelos ensinamentos e por nunca terem negado ajuda quando necessitei.

À Capes pelo apoio financeiro, à UFS por todas as análises realizadas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da molécula do pesticida imidacloprido [41] [42].	6
Figura 2: Magnetização do HMG: a) material disperso em água e b) separação do meio aquoso devido à aproximação de um campo magnético.	21
Figura 3: Reator químico utilizado para os experimentos eletroquímicos. Fonte: adaptado de Dos Santos <i>et al.</i> [96].	23
Figura 4: Cromatograma da análise obtido por HPLC/DAD da solução de imidacloprido a) padrão e b) comercial.	26
Figura 5: Difratoograma do híbrido magnético de grafeno em comparação com o grafite e o padrão CoFe_2O_4 disponível na base de dados do ICSD.	29
Figura 6: Espectro RAMAN do híbrido magnético de grafeno.	30
Figura 7: Espectro de FTIR do híbrido magnético de grafeno (HMG).	31
Figura 8: Curva de calibração de determinação do H_2O_2 (6 a 72 mg L^{-1}), comprimentos de onda (λ) de 344 nm.	32
Figura 9: Efeito do pH na eletrogeração do H_2O_2 . Condições: cátodo EDG, 200 mL de solução Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , fluxo de ar 1,2 L min^{-1} , densidade de corrente 33 mA cm^{-2} a 25°C.	33
Figura 10: a) Efeito da densidade de corrente na eletrogeração de H_2O_2 . b) Eficiência da densidade de corrente na produção do H_2O_2 . Condições: cátodo EDG, 200 mL de solução com Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pH 7, fluxo de ar 1,2 L min^{-1} .	35
Figura 11: Curva analítica obtida para a determinação de imidacloprido em HPLC/DAD no intervalo de 1 a 100 mg L^{-1} .	36
Figura 12: Efeito da variação do pH do imidacloprido por EF-heterogêneo (porcentagem de degradação <i>versus</i> tempo) entre a) DDB, b) Pt e c) OMM. Condições: densidade de corrente 67 mA cm^{-2} , 50 mg do catalisador, 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalo de tempo 5-120 min, concentração de Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min^{-1} .	38
Figura 13: Efeito da variação da densidade de corrente (taxa de degradação <i>versus</i> tempo) entre a) DDB, b) Pt e c) OMM. Condições: pH 7, 50 mg do catalisador, 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração Na_2SO_4 de 0,05 mol L^{-1} , distância dos eletrodos 1,0 cm; fluxo de ar 1,2 L min^{-1} .	42
Figura 14: Efeito da variação da massa do catalisador (taxa de degradação <i>versus</i> tempo) entre a) DDB, b) Pt e c) OMM. Condições: pH 7, 67 mA cm^{-2} , 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min^{-1} .	45
Figura 15: Efeito da variação da massa do catalisador (taxa de degradação <i>versus</i> tempo) na melhor condição: DDB, pH 7, 67 mA cm^{-2} , 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min^{-1} .	48
Figura 16: Ensaios de adsorção de imidacloprido com 5 e 1000 mg do HMG. Condições: pH 7, intervalos de tempo 5-60 min, 80 rpm.	50
Figura 17: Efeito da variação da concentração inicial do IMD em 5, 25 e 50 mg L^{-1} (taxa de degradação <i>versus</i> tempo) entre a) DDB, b) Pt e c) OMM. Condições:	

OE-H ₂ O ₂ , pH 7, 67 mA cm ⁻² , intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min ⁻¹ . .	52
Figura 18: Efeito da variação do eletrólito suporte na degradação do imidacloprido, onde a) Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ e b) NaCl 0,05 mol L ⁻¹ . Condições: pH 7, densidade de corrente 67 mA cm ⁻² , distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min ⁻¹	54
Figura 19: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo e os espectros de massas obtidos na análise exploratória da solução padrão de imidacloprido 1 mg L ⁻¹ (<i>m/z</i> 150 a 600), onde a) TICC e b) Espectro de massas do imidacloprido.	58
Figura 20: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo e os espectros de massas obtidos na análise exploratória da solução comercial de imidacloprido 50 mg L ⁻¹ (<i>m/z</i> 150 a 600).....	59
Figura 21: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo da a) solução comercial de imidacloprido a 50 mg L ⁻¹ , b) solução degradada de imidacloprido (tempo de degradação de 60 min) e c) os espectros de massas I e II, obtidos na análise exploratória da solução degradada de imidacloprido 50 mg L ⁻¹ (<i>m/z</i> 150 a 600).	60
Figura 22: Mecanismo proposto para a degradação do imidacloprido.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeitos nocivos da exposição dos animais aos NCT [36].	5
Tabela 2: Boletim do IBAMA de Pesticidas mais vendidos no Brasil em 2020 (atualizado em 14 de agosto de 2021) [5].	7
Tabela 3: Potenciais padrão de redução dos agentes oxidantes mais comumente relatados em meio aquoso para a degradação de poluentes orgânicos [23].	9
Tabela 4: Classificação de materiais anódicos com base no seu poder de oxidação utilizados nos processos de mineralização eletroquímica em meio ácido [27,57].	11
Tabela 5: Gradiente de eluição para determinação de imidacloprido, HPLC/DAD. Condições: volume de injeção 20 µL, temperatura da coluna 30 °C, fluxo da fase móvel 0,8 mL min ⁻¹ e comprimento de onda 270 nm.	26
Tabela 6: Gradiente de eluição utilizado para determinação de imidacloprido e seus produtos de degradação por LC-MS.	27
Tabela 7: Concentrações de imidacloprido utilizadas para degradação pelo processo eletro-Fenton heterogêneo.	37
Tabela 8: Valores de pH relatados em trabalhos de degradação de imidacloprido via eletro-Fenton heterogêneo.	40
Tabela 9: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em pH 3, 5 e 7 na degradação de IMD.	41
Tabela 10: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em densidades de corrente de 33 mA cm ⁻² , 67 mA cm ⁻² e 100 mA cm ⁻² na degradação de imidacloprido.	43
Tabela 11: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em massas 5 mg, 25 mg e 50 mg na degradação de imidacloprido.	47
Tabela 12: Porcentagens de degradação de imidacloprido para cada valor de massa utilizado durante o tempo de degradação de 60 min. Condições: pH 7, 67 mA cm ⁻² , 50 mg L ⁻¹ do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 Lmin ⁻¹	49
Tabela 13: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em massas 100 mg, 250 mg e 1000 mg e OE-H ₂ O ₂ na degradação de imidacloprido.	51
Tabela 14: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM variando concentração inicial de IMD em 5, 25 e 50 mg L ⁻¹ na degradação de imidacloprido.	53
Tabela 15: Parâmetros cinéticos do eletrodo de DDB variando o eletrólito suporte na degradação do imidacloprido.	57
Tabela 16: Íon de maior intensidade para o espectro da análise da solução padrão de imicaloprido.	58
Tabela 17: Íons de maior intensidade para os espectros 1 e 2 da análise da solução comercial.	59
Tabela 18: Íons de maior intensidade para os espectros 1 e 2 da análise da amostra degradada.	61
Tabela 20: Toxicidades agudas e crônicas previstas de imidacloprido e seus produtos de degradação pelo programa ECOSAR [110]. Inserção: classificação de toxicidade de acordo com o GHS [143].	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Anvisa – Agência de vigilância sanitária

BPA – Bisfenol A

CLO – Clotianidina

DDB – Diamante dopado com boro

DRX – Difractometria de raios X

EC – Eficiência de corrente

ECOSAR – Ecological structure-activity relationship

EDG – Eletrodo de difusão de gás

EF-heterogêneo – Eletro-Fenton heterogêneo

EF-homogêneo – Eletro-Fenton homogêneo

EPA – Agência de proteção ambiental americana

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HMG – Híbrido magnético de grafeno

IMD – Imidacloprido

INMETRO - Instituto nacional de metrologia, normalização e qualidade Industrial

LMR – Limite máximo de resíduo

MON – Matéria orgânica natural

NCT – Neonicotinóides

OMM – Óxidos metálicos mistos

PDI – Porcentagem de degradação de imidacloprido

POA – Processos oxidativos avançados

POAE – Processos oxidativos avançados eletroquímicos

Pt – Platina

RAMAN – Espectroscopia de espalhamento RAMAN

UE – União Europeia

1 INTRODUÇÃO

A agência de proteção ambiental americana (EPA) descreve os pesticidas como substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar pragas. Eles são compostos por pelo menos um ingrediente ativo (o que age no controle de pragas) e outros ingredientes inertes (não tóxicos) adicionados para melhorar o desempenho do produto [1].

O uso de pesticidas aumentou consideravelmente devido a produção de grãos, e o Brasil se tornou um dos quatro maiores consumidores de pesticidas do mundo (junto com os EUA, UE e China) [2]. Entretanto, na maioria das vezes, a utilização desses pesticidas é realizada de maneira e em quantidade errônea, acarretando sérios prejuízos para o ambiente e população. Os efeitos podem ser agudos e crônicos, desde disfunção endócrina de organismos aquáticos [3] até simples irritação ocular ou cutânea, efeitos sistêmicos no sistema nervoso, sistema imunológico, sistema reprodutivo e desenvolvimento de câncer em humanos [4].

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) é um dos órgãos federais responsáveis por registrar e controlar os pesticidas. Segundo o boletim emitido pelo IBAMA em 2021, 685.745,68 toneladas dessas substâncias foram vendidas no Brasil [5].

Os pesticidas podem ser categorizados como organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides e neonicotinóides. Os neonicotinóides (NCT) são os mais importantes inseticidas comerciais disponíveis mundialmente [6]. Eles são eficientes no controle de pragas sugadoras e representam cerca de 24% do mercado total de inseticidas [6,7].

Nos últimos anos, essa classe de inseticidas, tem sido utilizada de maneira indiscriminada e o acúmulo desses compostos no ambiente tem despertado preocupações sobre os efeitos negativos em organismos não-alvo, em particular em abelhas e zangões [7], aves [8] e até mesmo em humanos [9].

Todos os neonicotinóides apresentam alta solubilidade em água [6], assim possuem elevado potencial de lixiviação em águas superficiais ou subterrâneas, uma das principais preocupações quanto ao seu uso extensivo em campos

agrícolas [10,11]. Dentre os neonicotinóides amplamente utilizados na agricultura, está o imidacloprido.

O imidacloprido (IMD) é um inseticida muito utilizado para o controle de insetos sugadores, o qual é aplicado em solos, folhas e troncos de diversas culturas [12]. De acordo com o boletim de 2020 do IBAMA o imidacloprido está na 9ª posição dentre os 10 ingredientes ativos mais vendidos em 2020 [5], com 9.401,65 toneladas vendidas.

Em 2013, a Comissão Europeia restringiu severamente o uso de produtos e sementes tratadas contendo neonicotinoides, entre eles o imidacloprido. Já no Brasil, o imidacloprido é utilizado desde 1994, sendo seu uso autorizado em mais de 40 culturas [12].

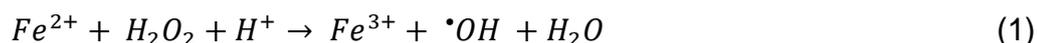
Estudos têm relatado os efeitos tóxicos do imidacloprido a organismos aquáticos e, principalmente a insetos polinizadores [12–14]. Como consequência da sua toxicidade e alta solubilidade em água, a possibilidade de lixiviação e acumulação no ambiente despertam significativa preocupação ambiental [15].

Defronte à problemática, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias eficientes, que sejam capazes de tratar e remover imidacloprido e assim minimizar danos ao ambiente e aos seres vivos.

Processos oxidativos avançados (POA) empregando radicais altamente oxidantes e não seletivos como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), e mais recentemente o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), estão sendo estudados para remediação de águas residuárias. Os POA são mais eficientes que os métodos de tratamento convencionais, como os biológicos, e podem oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos [16].

Dentre os POA destacam-se os sistemas eletroquímicos. Esses sistemas geram principalmente radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do ânodo sob o uso de uma densidade de corrente específica, como é o caso da oxidação eletroquímica (OE), oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio (OE- H_2O_2) e processos eletro-Fenton [17–19].

No processo de OE-H₂O₂ tem-se a degradação de poluentes orgânicos pelo H₂O₂ (oxidação minoritária) que é eletrogerado continuamente pelo cátodo e pelo radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ (oxidação majoritária) gerado pela oxidação da água no ânodo. A produção eletroquímica de H₂O₂ pode ser combinada com a adição de ferro à solução, dando origem ao processo eletro-Fenton, no qual $\cdot\text{OH}$ adicionais são produzidos a partir da reação de Fenton (equação 1), ampliando assim o poder oxidante do sistema [20,21].



Por ter se mostrado eficiente, o processo eletro-Fenton homogêneo tem se tornado bastante popular, sendo aplicado no controle e degradação de diversos poluentes orgânicos [22]. Nesse processo, íons ferro são utilizados como catalisador e o $\cdot\text{OH}$ é gerado sob condições controladas, quando uma corrente elétrica é aplicada, resultando na mineralização dos poluentes orgânicos em CO₂, água e íons inorgânicos [23].

Todavia, o processo eletro-Fenton homogêneo possui algumas limitações, como condição ácida necessária e o inevitável processo de neutralização, além da produção secundária de lodo de ferro no final do processo de tratamento [19,24].

Com o propósito de superar tais limitações, o processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-heterogêneo) vem sendo estudado, devido a sua eficácia em uma ampla faixa de pH. Nele, um catalisador à base de ferro é utilizado para produzir eficientemente radicais hidroxila, evitando a precipitação de hidróxido de ferro, facilitando a remoção do catalisador do meio reacional [25].

Além do catalisador, outro fator importante que promove o aumento da eficiência em um processo de oxidação é o material anódico, pois este influencia a reatividade dos radicais $\cdot\text{OH}$. Se os radicais forem fisicamente adsorvidos, o ânodo é classificado como não ativo, se forem quimicamente adsorvidos, o ânodo é classificado como ativo [26,27].

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar a degradação do imidacloprido, proveniente de amostra comercial, por meio de processos oxidativos avançados eletroquímicos empregando ânodos de diamante dopado

com boro (DDB), platina (Pt) e óxidos metálicos mistos (OMM), e como catalisador, um híbrido magnético de grafeno e Co_2FeO_4 .

1.1 Neonicotinóides (NCT)

Os neonicotinóides (NCT), substâncias quimicamente semelhantes à nicotina, pertencem ao grupo dos inseticidas, uma classe de pesticidas amplamente utilizada [28].

Os NCT apresentam massa molar relativamente pequena, alta solubilidade em água, conseqüentemente, podem entrar nos tecidos vegetais das plantas e se acumular por muito tempo; também, podem persistir no ambiente e serem lixiviados, contaminando águas superficiais e lençóis subterrâneos [10].

Segundo Acero *et al.* [28], como consequência do aumento do uso desses inseticidas, eles têm sido detectados em diversos ambientes terrestres e aquáticos. Mahai *et al.* [29] estudaram a ocorrência de neonicotinóides e metabólitos em 884 amostras de água potável na China. As maiores concentrações dos pesticidas foram encontradas na água da torneira oriunda de águas superficiais. Além disso, algumas províncias excederam o limite da diretriz para um único pesticida na água potável ($< 0,1 \mu\text{gL}^{-1}$) regulamentado pela União Europeia (EU).

A UE, por meio da diretriz 2015/1787 de 06/10/2015, determinou que o limite para a concentração máxima de um pesticida em água deve ser $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e a soma de todos os pesticidas em uma mesma amostra não pode ultrapassar $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [30]. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), não possui Diretriz que estabeleça limite para a concentração de pesticida em água, embora essa definição seja necessária.

Klarich *et al.* [31] relataram pela primeira vez a presença de três pesticidas da classe dos neonicotinóides (clotianidina, imidacloprido e tiametoxam) em água potável no meio-oeste do Estados Unidos e mostraram a persistência deles durante o tratamento convencional da água.

A Tabela 1 lista danos apresentados por animais que foram expostos aos neonicotinóides. Além disso, dados crescentes vincularam diversos efeitos em mamíferos não-alvo à exposição de NCT [10,32–35].

Tabela 1: Efeitos nocivos da exposição dos animais aos NCT [36].

Animais	Efeitos nocivos
Moluscos	Efeitos adversos no sistema imunológico de certos moluscos;
Abelhas	Interrupções nas atividades de aprendizado, memória, mobilidade e forrageamento;
Aves	Diminuição da reprodução.
Camundongos	Diminuição dos níveis séricos de triglicerídeos, colesterol total e glicose na prole, e alterações da microbiota intestinal.

Perante a problemática, alguns trabalhos têm desenvolvido tecnologias alternativas para degradar esses pesticidas neonicotinóides. Zabar *et al.* [37] avaliaram a degradação fotocatalítica de três neonicotinóides (imidacloprido, tiametoxam e clotianidina) com TiO₂ imobilizado. Eles constataram a degradação dos três NCT em de 2h de fotocatalise. Entretanto, baixa taxa de mineralização foi obtida, indicando a formação de subprodutos de degradação.

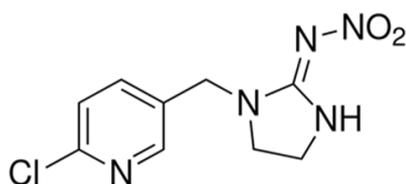
Zhang *et al.* [38] estudaram a degradação da Clotianidina (CLO), pertencente à classe dos NCT por eletro-Fenton heterogêneo, usando como catalisador nanopartículas de Fe impregnadas em biocarvão. Foi observado que um pH inicial de 7 foi mais eficaz para degradação, removendo 99,7% do pesticida em 120 min (concentração inicial de 50 mg L⁻¹). Também, à medida que a intensidade da corrente aumentou (máximo de 150 mA), a remoção de CLO aumentou, e uma eficiência de remoção de 99,7% foi obtida em 120 min de eletrólise. Além disso, a ecotoxicidade dos subprodutos da degradação foi reduzida.

De Dios *et al.* [39] sintetizaram um novo composto metal-orgânico, manganês-alginato (Mn-AB) e avaliaram a capacidade do Mn-AB, por meio do sistema eletro-Fenton heterogêneo, na descoloração do Reactive Black 5 e degradação de outros poluentes, dentre eles imidacloprido. Os resultados mostraram mais de 99% de degradação de pesticidas em 180 min.

1.2 Imidacloprido (IMD)

O imidacloprido, Figura 1, é um inseticida sintético da classe dos neonicotinóides, intensamente empregado nas folhas, troncos, sementes e solo de diversas culturas [40], como abacaxi, café e milho [41] e possui elevada eficiência no controle de pragas agrícolas, incluindo pulgões, várias espécies de besouros, moscas e cupins [12].

Figura 1: Estrutura da molécula do pesticida imidacloprido [41] [42].



Massa molar: 255,66 g mol⁻¹

Solubilidade em H₂O: 514 mg L⁻¹

Densidade: 107 g L⁻¹

Por pertencer a classe dos NCT, o imidacloprido também apresenta alta solubilidade em água (aproximadamente 514 mg L⁻¹) [12] com meia vida > 30 dias [43], além da baixa volatilidade e elevada persistência no solo [13]. Desta forma, o imidacloprido pode contaminar recursos hídricos por meio de escoamento e lixiviação e persistir em plantas por muito tempo [14] podendo afetar a saúde de insetos não-alvo e organismos aquáticos.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) define o Limite Máximo de Resíduos (LMR) como a quantidade máxima de resíduos de agrotóxicos ou afins, oficialmente permitida nos alimentos, em decorrência da aplicação em uma cultura agrícola, expresso em miligramas do agrotóxico por quilo do alimento (mg/kg). No Brasil, a depender da cultura, LMR para o IMD varia de 0,05 a 4 mg kg⁻¹ com uma ingestão diária aceitável de 0,05 mg kg⁻¹ [41].

Dados de um boletim emitido pelo IBAMA em 2021 apresentam os 10 ingredientes ativos mais vendidos em 2020. Pode-se observar na Tabela 2 que o imidacloprido está na 9ª posição do ranking de vendas, expressando 9.401,65 toneladas vendidas [5].

Tabela 2: Boletim do IBAMA de Pesticidas mais vendidos no Brasil em 2020 (atualizado em 14 de agosto de 2021) [5].

OS 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2020		
<i>Unidade de medida: toneladas de IA</i>		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	246.017,51	1º
2,4-D	57.597,57	2º
Mancozebe	50.526,87	3º
Atrazina	33.321,11	4º
Acefato	29.982,50	5º
Clorotalonil	24.191,03	6º
Malationa	15.702,11	7º
Enxofre	11.390,90	8º
Imidacloprido	9.401,65	9º
Clorpirifós	8.864,88	10º

Publicações científicas relatam a detecção de imidacloprido em corpos d'água em diversos lugares do mundo, dentre eles, Estados Unidos [44], Canadá [45], Holanda [11], Bangladesh [43] e Brasil [46].

Sposito *et al.* [46] determinaram 21 contaminantes emergentes nas amostras de água dos rios Dourados e Brilhante na bacia do Alto Paraná, sul do Estado de Mato Grosso do Sul. De acordo com os autores, o imidacloprido foi quantificado com concentrações <LD – 30,1 ng L⁻¹ nas amostras de água do rio Dourados e nas amostras do rio Brilhante com 16,3 – 53,5 ng L⁻¹.

Atualmente, o interesse em estudar os efeitos danosos do imidacloprido a organismos vivos não-alvo tem aumentado. Almeida *et al.* [13] avaliaram os efeitos agudos do IMD no peixe *Astyanax altiparanae*. Constataram que músculo, brânquias e sangue foram os mais afetados pela exposição ao

imidacloprido, além de dano oxidativo aos lipídios nas brânquias e músculo dos peixes, assim como efeitos neurotóxicos.

Carneiro *et al.* [14] investigaram a exposição oral de abelhas *Apis mellífera* ao IMD e concluíram que o inseticida provocou efeito citotóxico no intestino médio das abelhas causando morte celular e comprometendo a função, impactando na sobrevivência desse importante polinizador, uma vez que o intestino médio é o responsável pela digestão e absorção.

Conseqüentemente, é de fundamental importância desenvolver estudo que envolvam o tratamento de NCT por meio de processos mais eficientes do que os utilizados convencionalmente em estações de tratamento de esgoto [36], como lodo ativado, lagoas de estabilização e tratamentos anaeróbios [47], uma vez que esses processos não são eficientes para remoção de tais compostos [48].

Diferentes processos oxidativos avançados têm sido apresentados como uma escolha atrativa, pois podem ser utilizados com o intuito de eliminar completamente diversos compostos orgânicos [48].

1.3 Processos Oxidativos Avançados

A definição de processos oxidativos avançados (POA) é baseada na geração *in situ* de fortes espécies oxidantes que podem degradar um grande número de compostos orgânicos presentes em água [18,49,50]. Os POA compreendem processos baseados em radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são a maioria e, mais recentemente, em processos baseados em outras espécies oxidantes como radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) e cloro (Cl^{\cdot}) [18].

De acordo com os potenciais de redução padrão listados na Tabela 3, o radical $\cdot\text{OH}$ é o segundo agente oxidante mais poderoso, seu potencial padrão de redução é de $E^0 = 2,87 \text{ V}$, por isso ele é capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos até a completa mineralização, isto é, CO_2 , água e íons inorgânicos. Além disso, estima-se que o radical $\cdot\text{OH}$ apresenta tempo de meia vida muito curto em água, da ordem de 10^{-9} s [23].

Tabela 3: Potenciais padrão de redução dos agentes oxidantes mais comumente relatados em meio aquoso para a degradação de poluentes orgânicos [23].

Oxidante	Reação de redução	E° (V) vs EPH
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,05
	$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
Radical hidroxila	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Ânion radical sulfato	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Íon ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozônio	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
Íon peroxodissulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Íon permanganato (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1,67
Íon hidroperoxila (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Íon permanganato (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Íon hidroperoxila (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Íon dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Dióxido de manganês	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Oxigênio	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
Bromo	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07

Dentre os POA, tem-se os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE), como a oxidação eletroquímica (OE) e o eletro-Fenton (EF) [51]. Os POAE têm sido considerados eficientes [52] além de apresentarem vantagens como alta capacidade catalítica, altas constantes de velocidades para remoção do poluente alvo e podem ser operados facilmente [52,53].

1.3.1 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica é o POAE mais comumente empregado. Nesse processo uma alta densidade de corrente elétrica (j) é aplicada no ânodo do sistema para gerar radical hidroxila ($\cdot OH$) através da oxidação da molécula da água [51].

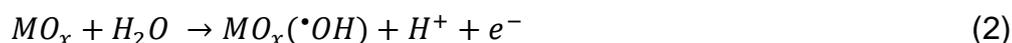
A oxidação dos poluentes nesse POAE pode ocorrer de duas maneiras: i) oxidação direta, na superfície do eletrodo por transferência de elétrons entre o poluente e a superfície do ânodo, ou ii) oxidação indireta, por meio de radicais

$\cdot\text{OH}$ adsorvidos fracamente (fisicamente) ou fortemente (quimicamente) na superfície do eletrodo, ou ainda espécies oxidantes geradas, como espécies de cloro ativo e persulfatos [54].

Na oxidação direta, tem-se a necessidade de utilizar um sistema em fluxo para que os poluentes cheguem até a superfície do ânodo, e para que haja a transferência de elétrons e, conseqüentemente, os poluentes sejam oxidados. Já na oxidação indireta, tem-se um menor tempo de contato entre o poluente e a superfície do eletrodo, evitando desativação do ânodo através da polimerização do poluente nessa superfície [55].

De acordo com Martínez-Huitle e Panizza [56], em um processo de oxidação, as condições de operação afetam a eficiência do sistema. Uma das principais condições é a natureza do material do eletrodo, em particular, a natureza do ânodo, pois este influencia a reatividade dos radicais $\cdot\text{OH}$ [26,27]. Desta forma, os ânodos podem ser classificados em ativos e não ativos.

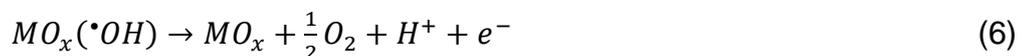
Os ânodos ativos são compostos por mistura de óxidos metálicos como IrO_2 , RuO_2 ou Pt . Eles apresentam baixo potencial de despreendimento de oxigênio e os $\cdot\text{OH}$ eletrogerados, através da oxidação da água (equação 2), são quimicamente adsorvidos na superfície, interagindo com o ânodo e formando óxidos superiores (equação 3) que atuam como mediadores na conversão e oxidação seletiva de poluentes, favorecendo a oxidação parcial desses (equação 4) [26,57].



Os ânodos não ativos ou inativos como SnO_2 , PbO_2 ou DDB podem proporcionar a degradação completa do poluente. Eles possuem alto potencial e geram radicais $\cdot\text{OH}$ (equação 2), que estão fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo e podem auxiliar na oxidação não seletiva de orgânicos (equação 5), o que garante a mineralização completa dos compostos orgânicos [26,57].

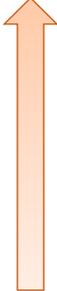
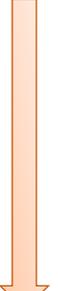


Todavia, nem todas as espécies oxidantes são utilizadas no processo de mineralização, uma parte delas é consumida por reações parasitárias, por exemplo a reação de desprendimento de oxigênio (equação 6 e equação 7).



A Tabela 4 apresenta a classificação de materiais anódicos (ativo e não ativo) com base no poder de oxidação e potencial. De acordo com Kapalka *et al.* [27] o potencial de oxidação do ânodo está diretamente relacionado ao potencial de desprendimento de oxigênio e à entalpia de adsorção de radicais hidroxila na superfície do ânodo, ou seja, para um determinado material de ânodo, quanto maior for a sobretensão de O_2 maior será o seu poder de oxidação.

Tabela 4: Classificação de materiais anódicos com base no seu poder de oxidação utilizados nos processos de mineralização eletroquímica em meio ácido [27,57].

Ânodo	Composição	Potencial de oxidação (V)	Potencial de desprendimento de O_2 (V)	Entalpia de adsorção de M-OH	Poder de oxidação
Ativo	RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-O ₂)	1,4-1,7	0,18	Quimissorção 	
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8	0,25		
	Ti/Pt	1,7-1,9	0,30		
	Grafite	1,7			
Não Ativo	Ti-PbO ₂	1,8-2,0	0,50		
	Ti-SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,70		
	DDB	2,2-2,6	1,3	Fisissorção	

Desta forma, um ânodo de alto poder de oxidação é caracterizado por uma fraca interação eletrodo-radical $\cdot OH$, apresenta alto potencial de desprendimento de oxigênio e uma alta reatividade química para oxidação

orgânica [27]. Um exemplo dessa classe de ânodos é o ânodo de Diamante Dopado com Boro (DDB).

O DDB tem sido grandemente empregado no estudo de POAE para degradar poluentes orgânicos persistentes (POP) [58]. Ele permite a potencialização do POAE, uma vez que gera $\cdot\text{OH}$ fisissorvidos (DDB($\cdot\text{OH}$)) em sua superfície (equação 8).



Segundo Síres *et al.* [59] e Brillas e Martínez-Huitle [60], o uso do DDB como ânodo ainda apresenta três vantagens, (i) o poder oxidante dos radicais hidroxilas produzidos por ele (DDB($\cdot\text{OH}$)) é maior do que os outros ânodos devido a uma maior sobretensão de O_2 ; (ii) em comparação com o ânodo de platina, o DDB($\cdot\text{OH}$) é fisicamente adsorvido na superfície do eletrodo, por esta razão é mais facilmente disponível; (iii) a ampla janela de oxidação do DDB, aproximadamente 2,5 V, permite a oxidação direta de POP (equação 9).



Diferentemente do DDB, o ânodo de platina (Pt) e de óxidos metálicos mistos (OMM) são caracterizados como ânodos ativos [61,62].

O ânodo de Pt é empregado em POAE devido a sua capacidade de oxidação [63] e resistência química à corrosão [64]. Comninellis, em um dos primeiros trabalhos publicados na área, nomeou o eletrodo de Pt como eletrodo ativo [62]. A justificativa se deu com base nos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados durante a oxidação da molécula de água (equação 10) que se combinam com o material presente na superfície do eletrodo [65], quimicamente adsorvidos [64].



Já o ânodo de OMM apresenta excelentes características electrocatalíticas, estabilidade mecânica, resistência à corrosão, alta produção de oxigênio e hidrogênio por eletrólise da água e longa vida útil [61,66,67].

Dória *et al.* [66] empregaram um novo método de aquecimento para produzir OMM binário e ternário de Ti/RuO₂-Sb₂O₄ e Ti/RuO₂-Sb₂O₄-TiO₂ e oxidar 4-nitrofenol. Segundo os resultados, o ânodo ternário foi muito promissor, apresentando uma cinética 5,7 vezes mais rápida que o ânodo binário e uma maior eficiência de remoção quando comparado com ânodos convencionais.

Gonzaga *et al.* [68] obtiveram um ânodo de Ti/(RuO₂)_{0,5}(IrO₂)_{0,5} e concluíram que se trata de um ânodo com potencial para emprego em processos de degradação de corantes. Além disso, as excelentes características como atividade eletrocatalítica, longa vida útil e menor resistividade em comparação aos ânodos convencionais, o torna atrativo.

A OE também pode ser aplicada em conjunto com o peróxido de hidrogênio eletrogerado no cátodo, processo chamado de oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio (OE-H₂O₂).

1.3.2 Oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio

O processo de oxidação eletroquímica com H₂O₂ gerado catodicamente é bem difundido e consiste na degradação de poluentes orgânicos pelo H₂O₂ (oxidação minoritária) e pelo radical [•]OH (oxidação majoritária).

O H₂O₂ é produzido eficientemente a partir da redução de dois elétrons do oxigênio (equação 11) [20]. Dentre os cátodos que apresentam boa produção de H₂O₂, tem-se os cátodos carbonáceos [69], como de nanotubos de carbono [70], feltro de fibra de carbono [71], feltro de grafite modificado [72], carbono-PTFE [69] e eletrodo de difusão de gás (EDG) via O₂ ou ar [51,73].

Quando uma célula não dividida é utilizada, uma fração de H₂O₂ é oxidada a O₂ no ânodo para formar o radical hidropoxila (HO₂[•]) como intermediário (equação 12) [21].

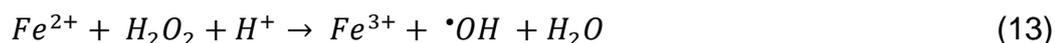


Segundo Garza-Campos *et al.* [74] os cátodos de difusão de gás são uma alternativa promissora, já que são capazes de eletrogerar altas concentrações de H_2O_2 *in situ* e o oxigênio é injetado diretamente no cátodo, não necessitando do oxigênio dissolvido em água.

Como os poluentes orgânicos são oxidados minoritariamente pelo H_2O_2 , uma alternativa interessante é a combinação do processo de OE- H_2O_2 com a reação de Fenton, que pode ampliar fortemente o poder oxidante do sistema [20,21], em um processo chamado eletro-Fenton.

1.3.3 Eletro-Fenton

O eletro-Fenton (EF) é um dos métodos mais consolidados entre os POAE. Nesse caso, o H_2O_2 reage com íons Fe^{2+} para gerar radicais $\cdot OH$ e Fe^{3+} , conhecida como reação de Fenton (equação 13) [21].



A eletrogeração contínua, *in situ*, de peróxido de hidrogênio, representa uma das vantagens do processo eletro-Fenton, anulando a necessidade de adquirir, transportar e armazenar H_2O_2 . É considerado um processo mais vantajoso que a reação de Fenton clássica, isto porque o Fe^{2+} é regenerado continuamente pela redução do Fe^{3+} no cátodo, de acordo com a equação 14, minimizando a produção de lodo de ferro [54].



O EF pode ser classificado de duas maneiras: i) eletro-Fenton homogêneo (EF-homogêneo), quando íons ferro solúveis são utilizados ou ii) eletro-Fenton heterogêneo (EF-heterogêneo), quando a natureza do catalisador é sólida, com Fe insolúvel ou pouco solúvel [75].

Quando um sistema eletroquímico não dividido com um ânodo de alto potencial de desprendimento de oxigênio é usado em EF, por exemplo DDB, acontece um efeito sinérgico, o poluente é degradado não apenas pelos radicais $\cdot OH$ oriundos da reação de Fenton, mas também pelos radicais $\cdot OH$ adsorvidos fisicamente no ânodo produzidos pela oxidação da água (equação 2) [76].

No processo EF-homogêneo, há algumas limitações como o pH de trabalho, que deve ser mantido próximo a 3, geração de lodo de ferro, custos adicionais de separação de ferro do efluente tratado no final da reação e assim por diante [75].

Desta forma, O EF-heterogêneo surge como uma alternativa promissora para superar as limitações inerentes ao processo eletro-Fenton homogêneo [77,78], possibilitando a operação em uma ampla faixa de pH, eliminando a formação de lodo de ferro e a necessidade de neutralização pós tratamento [79].

Zhao *et al.* [80] aplicaram eletro-Fenton heterogêneo para oxidar imidacloprido usando um novo cátodo de aerogel de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carvão}$ ativado como catalisador, e como ânodo, o DDB. Como resultado ele obtiveram boa eficiência catalítica em uma ampla faixa de pH. A remoção de imidacloprido obtida foi de 90% em 30 min.

Iglesias *et al.* [81] descreveram a preparação, caracterização e desempenho da zeólita Y como catalisador para tratamento eletro-Fenton de imidacloprido com um ânodo de DDB. As remoções de imidacloprido alcançaram 98%, ratificando que o processo EF-heterogêneo para o tratamento do pesticida foi promissor.

Turabik *et al.* [82] estudaram a degradação oxidativa do imidacloprido utilizando ânodos de Pt e DDB. Neste estudo, tanto a oxidação anódica quanto o processo eletro-Fenton com ânodo DDB apresentaram alta eficiência de mineralização, alcançando 91 e 94 % de remoção de carbono orgânico total (TOC) em 2h, respectivamente, e 71% para o eletro-Fenton heterogêneo com o ânodo de Pt.

No que diz respeito ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, os híbridos magnéticos à base de óxido de ferro têm sido utilizados na degradação de poluentes. O emprego desses híbridos permite, através da aproximação de um campo magnético, uma rápida e fácil separação do meio aquoso [78,83,84], possibilitando a reutilização do material.

1.4 Catalisadores Heterogêneos Híbridos Magnéticos

Segundo a IUPAC, um material híbrido é “composto por uma mistura íntima [tipicamente em escalas inferiores a 1 μm] de componentes inorgânicos, componentes orgânicos ou ambos os tipos de componentes” [85].

Assim, o termo catalisadores híbridos compreende a formação de um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhes deram origem [86], que apresenta características multifuncionais e potencialidades para aplicação na catálise [85].

A principal estrutura utilizada para compor a fase inorgânica dos catalisadores híbridos quando se deseja obter propriedades magnéticas são as ferritas, que têm como composição geral MFe_2O_4 , onde M pode ser qualquer metal com um estado de oxidação de 2^+ , como Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , dentre outros. A depender da estrutura cristalina e da ordem magnética, as ferritas são classificadas como granada, hexa, ortoferritas e espinélio [87].

A ferrita de espinélio destaca-se devido às suas propriedades físico-químicas e composição química simples quando comparada com as demais. Com base na distribuição de cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), foram classificadas em três categorias, espinélio normal espinélio inverso e espinélio misto [88]. Em uma estrutura espinélio inversa $\text{Fe}[\text{Mfe}]\text{O}_4$, os cátions divalentes M^{2+} ocupam sítios octaédricos (B) enquanto metade dos cátions trivalentes Fe^{3+} são colocados em sítios (A) e a outra metade em sítios (B). A fórmula estrutural dessas ferritas é $[\text{Fe}^{3+}]_{(\text{A})}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{(\text{B})}\text{O}_4^{2-}$. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um exemplo de espinélio inverso [87,88].

As propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dessa ferrita possibilitam sua aplicação em diversos segmentos. Soufi *et al.* [88] realizaram uma busca na base Scopus em junho de 2021 e relataram diferentes campos que utilizam ferritas de espinélio, dentre eles ciência dos materiais, física, engenharia, biologia genética e molecular e ciência do meio ambiente. Nesse sentido, eles têm sido amplamente utilizados como materiais magnéticos, e como catalisadores na oxidação de Fenton heterogênea.

Sharma *et al.* [89] estudaram ferritas de espinélio na presença de peróxido de hidrogênio e peroximonossulfato de potássio em processo de oxidação foto-Fenton, para degradação de diferentes derivados fenólicos. Eles relataram que entre todos os quatro catalisadores sintetizados CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 possuíam excelente capacidade de ativar peróxido de hidrogênio e peroximonossulfato, respectivamente. Sharma *et al.* [90] aplicaram ferritas de espinélio no processo Fenton heterogêneo e foto-Fenton para a degradação de Remazol Black 5. Entre as ferritas estudadas, CuFe_2O_4 foi considerada a melhor. Cruz *et al.* [91] sintetizaram um catalisador híbrido magnético à base de CoFe_2O_4 e aplicaram na degradação do corante Acid Black 210 (AB210) em amostras de efluentes sintéticos e industriais e obtiveram 95% de mineralização quase completa de AB210 em 7h.

Ainda que as ferritas de espinélio apresentem alto poder catalítico, várias desvantagens e deficiências das técnicas de síntese são discutidas, inclusive a agregação das partículas [88,92], que pode reduzir sua eficiência. Com o intuito de superar essa limitação, o grafeno tem sido utilizado no preparo de materiais híbridos devido a morfologia bidimensional, onde os materiais inorgânicos/orgânicos podem se associar [93].

O grafeno apresenta a combinação da sua morfologia bidimensional (2D), com interstícios onde os materiais inorgânicos podem ser acomodados, sua alta área superficial, condutividade elétrica e boa resistência mecânica. A junção da ferrita com o grafeno confere propriedades magnéticas ao híbrido tornando-o útil para filmes de absorção de ondas eletromagnéticas, entregador de fármacos e catalisadores recuperáveis [93].

O preparo dos híbridos magnéticos à base de grafeno é apresentado na literatura por vários métodos, incluindo síntese hidrotérmica [94] e ultrassom [95]. Nosso grupo de pesquisa propôs um novo método de síntese para um híbrido de grafeno/ferrita de cobalto, o qual foi publicado e patenteado, que é baseado na esfoliação química em fase líquida do grafite [96].

Nesse método, o grafite é inicialmente suspenso em um solvente e uma fonte de energia como ultrassom é aplicada, resultando na delaminação do

grafite em folhas individuais de grafeno [96]. O papel do ultrassom na produção do grafeno é superar as forças de Van der Waals que ligam as camadas de grafite resultando na esfoliação para formar grafeno com poucas ou únicas camadas [97].

Grande parte dos materiais à base de grafeno relatados na literatura são sintetizados a partir do método Hummers (Hummers e Offeman 1958) [98], que envolve a oxidação do grafite e depois a esfoliação. Todavia, é necessário o uso de reagentes tóxicos, como o N-metil-2-pirrolidona [99], e o procedimento é exotérmico, podendo causar defeitos estruturais no material [100].

Castarlenas *et al.* [101] obtiveram grafeno de poucas camadas a partir da esfoliação líquida do grafite usando metanol como solvente e titanossilicato como aditivo. Através das análises, eles constataram a produção de um grafeno com regiões livres de defeitos. O'Neill *et al.* [102] apresentaram a esfoliação líquida do grafeno em solventes de baixo ponto de ebulição, como clorofórmio e isopropanol. Eles concluíram que embora alguma agregação no substrato tenha sido observada, solventes de baixo ponto de ebulição são mais vantajosos que solventes com alto ponto de ebulição.

Por esta razão, Dos Santos *et al.* [96] produziram, pela primeira vez, um novo catalisador híbrido de grafeno/ferrita de cobalto utilizando água rica em matéria orgânica natural (MON) como solvente e o aplicaram no processo eletro-Fenton heterogêneo para a degradação de Bisfenol A (BPA). Como resultados obtiveram 100% de degradação do BPA, bom desempenho catalítico e potencial desse nano-híbrido para aplicação na degradação de poluentes orgânicos persistentes encontrados em ambientes aquáticos.

A água com elevado teor de MON é utilizada como solvente por ser rica em grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas fenólicas. Ela apresenta alta capacidade de complexar espécies metálicas dos precursores inorgânicos, semelhante aos reagentes orgânicos tradicionais (caros e tóxicos), além disso compõe a fase orgânica do material híbrido [103].

Da costa Cunha *et al.* [104] sintetizaram partículas de alfa-alumina empregando água rica em MON como solvente com tamanho menores que 52

nm. Cruz *et al.* [103] sintetizaram um adsorvente magnético híbrido a partir de água rica em matéria orgânica natural (CoFe₂O₄/MON) e aplicaram na remoção de íons cromo em efluente da indústria de curtume, e obtiveram remoção de 70 a 87% de íons cromo em 20 min.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a eficiência de degradação de imidacloprido em amostra comercial, por meio de processos oxidativos avançados eletroquímicos empregando ânodos de diamante dopado com boro (DDB), platina (Pt) e óxidos metálicos mistos (OMM), e como catalisador um híbrido magnético de grafeno e CoFe₂O₄.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação do imidacloprido, proveniente de amostra comercial, por meio do eletro-Fenton heterogêneo e oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio, empregando ânodos de diamante dopado com boro (DDB), platina (Pt) e óxidos metálicos mistos (OMM), e, como catalisador, um híbrido magnético de grafeno (HMG).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o híbrido magnético de grafeno (HMG) empregando água rica em matéria orgânica natural (MON) como solvente.
- Avaliar o arranjo cristalino do material por meio da técnica difração de raios X (DRX), avaliar as estruturas de espécies orgânicas do material sintetizado utilizando a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e avaliar a qualidade/número de folhas do grafeno com a técnica RAMAN.
- Desenvolver a melhor condição para produção eletroquímica do peróxido de hidrogênio, variando a densidade de corrente e pH.
- Investigar os efeitos das variáveis, pH, densidade de corrente, massa do catalisador e concentração inicial do imidacloprido na degradação.
- Avaliar o efeito de valores maiores de massa do catalisador na melhor condição.

- Realizar teste de adsorção do imidacloprido na superfície ativa do catalisador.
- Avaliar o efeito do eletrólito suporte nas melhores condições de degradação estabelecidas.
- Identificar os produtos de degradação do imidacloprido através da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS).
- Estimar a toxicidade do imidacloprido e dos subprodutos propostos utilizando o software Ecological Structure-Activity Relationship (ECOSAR).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta da água rica em MON

A água rica em MON utilizada na síntese do HMG foi coletada na Cachoeira do Cipó, Parque Nacional Serra de Itabaiana/SE, transportada ao Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica Natural em frascos de polietileno, previamente descontaminados com água e sabão, sob refrigeração, à temperatura de aproximadamente 4°C.

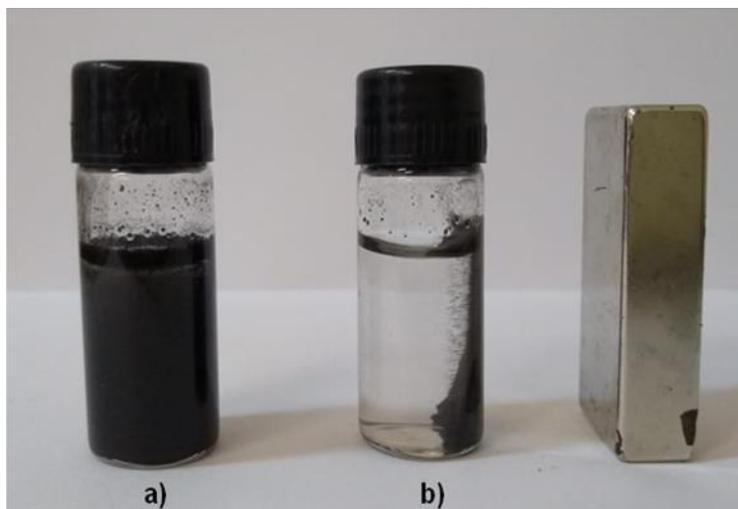
3.2 Síntese e caracterização do híbrido magnético de grafeno

3.2.1 Síntese do híbrido magnético de grafeno

O HMG foi sintetizado em triplicata, conforme o método relatado por Dos Santos *et al.* [96]. Foram dissolvidos 2,97 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e 6,76 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica) em 100 mL de água rica em MON (22,0 mg L⁻¹), sob agitação mecânica até a completa dissolução. O pH foi ajustado para 0,5 utilizando solução aquosa 5,0 mol L⁻¹ de HCl e o grafite (Sigma-Aldrich com tamanho médio de partícula < 20 µm) foi disperso na solução, permanecendo também sob agitação constante até a completa dissolução. Logo após, a mistura foi transferida para o banho de ultrassom (Alpha 3L Plus) e permaneceu sob agitação por 1 h. Posteriormente, o meio foi basicado com solução aquosa de NaOH 5,0 mol L⁻¹ até atingir pH 11 e mantido sob agitação mecânica com barra magnética por 30 min. Em seguida, o material foi seco à 60 °C por 48 h, lavado

cinco vezes com cerca de 20 mL de água deionizada, seco novamente em estufa à 60 °C por 72 h, homogeneizado e denominado HMG.

Figura 2: Magnetização do HMG: a) material disperso em água e b) separação do meio aquoso devido à aproximação de um campo magnético.



3.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro da marca Bruker, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm), operando no regime de 30kV, num intervalo de 3° a 70°, passo 0,02°, tempo de análise 0,1 s, com velocidade de 1° min⁻¹, localizado no Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

3.2.3 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

O espectro Raman foi obtido no LabRam HR Evolution (situado no Instituto de Química da Unesp-Araraquara), equipado com um detector CCD de 1600 x 200 (sinfonia; líquido N₂ resfriado), uma grade de 1800 L mm⁻¹, um laser HeNe com um comprimento de onda de excitação de 633 nm (laser vermelho), filtro 50%, uma objetiva 100x e um orifício de detecção de 100 mm. O espectrômetro foi calibrado determinando a posição do número de onda da linha Raman de um substrato de silício a 520,8 cm⁻¹ antes da aquisição dos dados.

3.3 Preparo da solução de imidacloprido

O padrão do imidacloprido foi adquirido na Sigma Aldrich com pureza $\geq 98.0\%$ (100 mg) e foi utilizado apenas para construir a curva analítica, com concentrações de 1; 10; 25; 50; 75 e 100 mg L⁻¹.

A amostra comercial foi adquirida em um comércio de agrotóxicos no estado de Sergipe, fabricada pela Indústria Química DIPIL LTDA, composta por imidacloprido 20% - m/m e 80% de substâncias inertes (emulsificante, dispersante, umectante, espessante, atenuador de espuma, diluente). A partir da amostra comercial de imidacloprido foi preparada uma solução estoque de 1 L, diluída de 1:1000 com água de alta pureza obtida de um sistema Millipore Milli-Q com resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C. A concentração determinada da solução estoque foi de aproximadamente 1,5 g L⁻¹ e a partir dela, soluções de trabalho com concentração de 50 mg L⁻¹ foram preparadas e levadas ao sistema eletroquímico.

3.4 Experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula aberta monocompartimentada à 25 °C de 200 mL, conforme esquematizado na Figura 3.

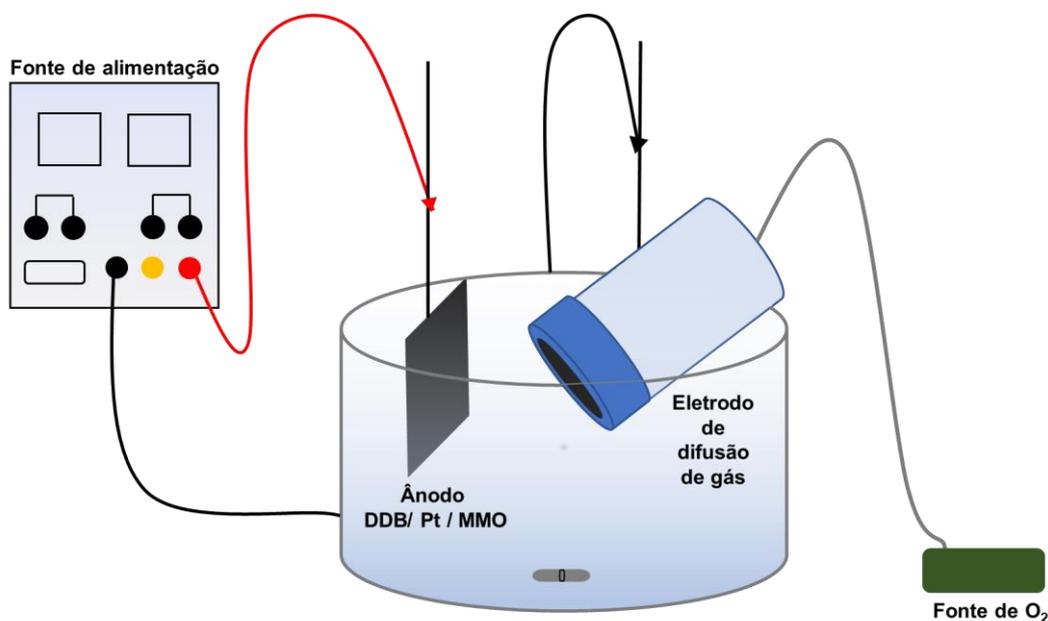
O cátodo utilizado foi um eletrodo de difusão de gás (EDG) fabricado em laboratório baseado no estudo de Dos Santos *et al.* [22]. Ele é composto por um tubo de PVC oco utilizado como câmara de gás, uma tela de tecido de carbono que está unida a uma tela de níquel-cromo na parte interna do tubo, de modo a não ter contato com a solução eletrolítica, e um fio também de níquel-cromo, que faz a conexão entre o EDG e a fonte de alimentação. A eletrogeração do H₂O₂ ocorre a partir da redução do O₂ injetado por uma bomba de ar com fluxo de 1,2 L min⁻¹.

Os três ânodos utilizados (DDB, Pt e OMM) apresentam uma área geométrica de 3 cm². O ânodo de DDB é composto por uma placa de DDB revestida nos dois lados com substrato de nióbio adquirido na Condias (Conductive Diamond Products). O ânodo de Pt possui pureza de 99,99% e foi

adquirido na Thermo Scientific. O ânodo de OMM foi sintetizado por Dória *et al.* [105], ele é composto por $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, foi produzido por aquecimento a laser de CO_2 e como solvente, um líquido iônico (hidrogenossulfato de metilimidazólio).

A área geométrica dos eletrodos é 3 cm^2 e a distância entre os mesmos foi de 1 cm durante os experimentos eletroquímicos. Antes dos ensaios eletroquímicos os eletrodos foram polarizados em 200 mL de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (volume da solução trabalho) e densidade de corrente de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$, durante 180 min para remover as impurezas da superfície do ânodo e ativar o EDG. Os eletrólitos de suporte utilizados foram Na_2SO_4 e NaCl à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 3: Reator químico utilizado para os experimentos eletroquímicos. Fonte: adaptado de Dos Santos *et al.* [96].



O modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram calculados conforme equações (15) e (16):

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (15)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t \quad (16)$$

Onde, C_0 e C são, respectivamente, as concentrações no início e fim do tratamento, k é a constante cinética e t é o tempo de reação.

3.4.1 Eletrogeração do peróxido de hidrogênio

A eletrogeração do H_2O_2 foi feita por meio de testes eletrolíticos em água Milli-Q com resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com adição de Na_2SO_4 como eletrólito suporte, sob agitação com barra magnética a 80 rpm, variando a densidade de corrente ($33, 67$ e 100 mA cm^{-2}) e pH ($3, 5$ e 7).

O cálculo da densidade de corrente (J) foi realizado a partir da equação (17).

$$J = \frac{I}{A} \quad (17)$$

onde I é a corrente elétrica aplicada (A) e A é a área do cátodo (m^2).

A eficiência de corrente (EC) para a produção de H_2O_2 foi determinada usando a equação (18).

$$EC(\%) = \frac{nFC\text{H}_2\text{O}_2V_s}{It} \times 100 \quad (18)$$

onde, n é o número de elétrons necessários para a redução de O_2 para H_2O_2 , F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), $C\text{H}_2\text{O}_2$ é o rendimento de H_2O_2 (mol L^{-1}), V_s é o volume da solução (L), I é a corrente aplicada (A) e t é o tempo de reação (s).

3.4.2 Medidas espectrofotométricas do peróxido de hidrogênio

Os experimentos para quantificar H_2O_2 foram realizados baseados na metodologia de Chai *et al.* [106]. Inicialmente, foi adicionado 0,5 mL da amostra a 5,0 mL da solução de $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}$ $0,0024 \text{ mol L}^{-1}$, que reage com o peróxido de hidrogênio formando o complexo peroxomolibdato, que tem coloração amarela e absorve na faixa UV-Vis com capacidade de absorção máxima em 330 nm. Para determinar a concentração do H_2O_2 da solução em estudo, foi usado o espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Scientific Genesys 10Uv) e efetuada uma varredura entre os comprimentos de onda (λ) de 300 a 450 nm com solução de H_2O_2 de 48 mg L^{-1} . Uma curva analítica foi construída variando as concentrações de 6 a 72 mg L^{-1} .

3.5 Testes de adsorção

Os testes de adsorção do imidacloprido pelo híbrido magnético de grafeno foram conduzidos na condição ótima alcançada para a amostra comercial e na ausência dos eletrodos, apenas a célula aberta monocompartimentada à 25 °C, com 200 mL da solução de imidacloprido e com o menor e maior valor de massa utilizado. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e levadas ao cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) para quantificação.

Os resultados foram expressos em porcentagem de remoção, calculados utilizando a seguinte expressão:

$$\% \text{ Remoção} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (19)$$

Onde: C_i e C_f são concentrações iniciais e finais, respectivamente, de imidacloprido.

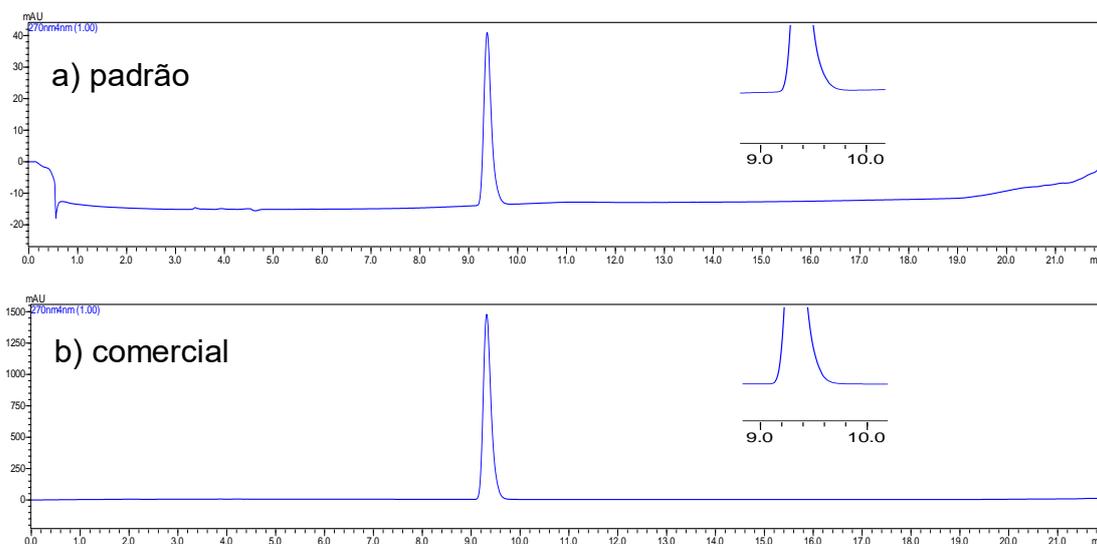
3.6 Condições Cromatográficas de Análise

3.6.1 Análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-DAD)

As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido modelo Prominence da marca Shimadzu constituído pelos seguintes módulos: degaseificador (modelo DGU-20^a3), sistema binário de bombeamento (modelo LC-20AT), injetor automático (modelo SIL-20A), forno para coluna (modelo CTO-20A), detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M20A), módulo de comunicação (CBM-20^a), utilizando uma coluna Shim-Pack VP-ODS (250 x 4,6 mm, 5 µm) Shimadzu, com coluna de guarda da mesma fase estacionária e software de gerenciamento LCSolution. O equipamento encontra-se no Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica Natural – UFS.

As condições cromatográficas de análise para determinar imidacloprido foram baseadas na metodologia de Vichapong *et al.* [107] e otimizadas previamente por Matos *et al.* [108]. A Figura 4 apresenta o cromatograma do imidacloprido a) padrão e b) comercial.

Figura 4: Cromatograma da análise obtido por HPLC/DAD da solução de imidacloprido a) padrão e b) comercial.



O gradiente de eluição é descrito na Tabela 5, a fase móvel foi constituída por água (A) e acetonitrila (B), com fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e tempo de corrida foi de 22 min. O volume de injeção foi de $20 \mu\text{L}$, a temperatura da coluna foi de 30°C , o detector utilizado foi o arranjo de diodos (DAD) em 270 nm e o tempo de retenção do analito foi de 9,4 min.

Tabela 5: Gradiente de eluição para determinação de imidacloprido, HPLC/DAD. Condições: volume de injeção $20 \mu\text{L}$, temperatura da coluna 30°C , fluxo da fase móvel $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e comprimento de onda 270 nm.

Tempo (min)	Acetonitrila (%)
0,01	30
0,50	30
14,0	70
15,0	100
17,0	100
17,5	30
22,0	30

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados utilizando os parâmetros da curva analítica. De acordo com o Instituto Nacional

de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) [109], estatisticamente, calcular os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) torna o método cromatográfico mais confiável. Para tanto, foram utilizadas as equações (20) e (21).

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (20)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (21)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta do ruído ou menor nível da curva analítica e S é o coeficiente angular da curva analítica.

3.6.2 Análises dos subprodutos por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS)

Os subprodutos formados durante a degradação foram determinados utilizando um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu (Quioto, Japão) SFC Nexera UC acoplado ao espectrômetro de massas monoquadrupolo (LCMS-2020) e fonte *electrospray* no modo *SCAN* (m/z 150 a 600) positivo (+4,5 kV) e negativo (-4,5kV). A coluna utilizada foi uma Shim-pack UC-XRP 3 μm (150 x 2,1 mm) com coluna de guarda de mesma fase da Shimadzu, forno da coluna a 40 °C, com volume de injeção de 5 μL , *heat block* a 200 °C, DL 250 °C, nitrogênio como gás nebulizador a 1,5 L min^{-1} e gás de secagem a 10 L min^{-1} .

O método exploratório utilizado está descrito na Tabela 6, empregando como fase móvel uma solução aquosa de formiato de amônio 5 mmol L^{-1} (A) e metanol (B). O gradiente (Tabela 6) foi aplicado no modo *SCAN* para avaliar as intensidades de sinais obtidos com os íons formados.

Tabela 6: Gradiente de eluição utilizado para determinação de imidacloprido e seus produtos de degradação por LC-MS.

Tempo (min)	Metanol (%)
0,01	5
15,0	100
17,0	100
19,0	5
25,0	stop

3.7 Teste de toxicidade

A toxicidade do imidacloprido e seus subprodutos foi estimada para peixes, dáfias e algas por meio do software *Ecological Structure-Activity Relationship* (ECOSAR) para Windows, versão 2.2. O ECOSAR foi disponibilizado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). Para a análise do imidacloprido, o registro numérico (*CAS-number* 138261-41-3) foi utilizado, e para os subprodutos as estruturas químicas foram desenhadas com o auxílio da ferramenta “*draw*” presente no próprio software [110].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

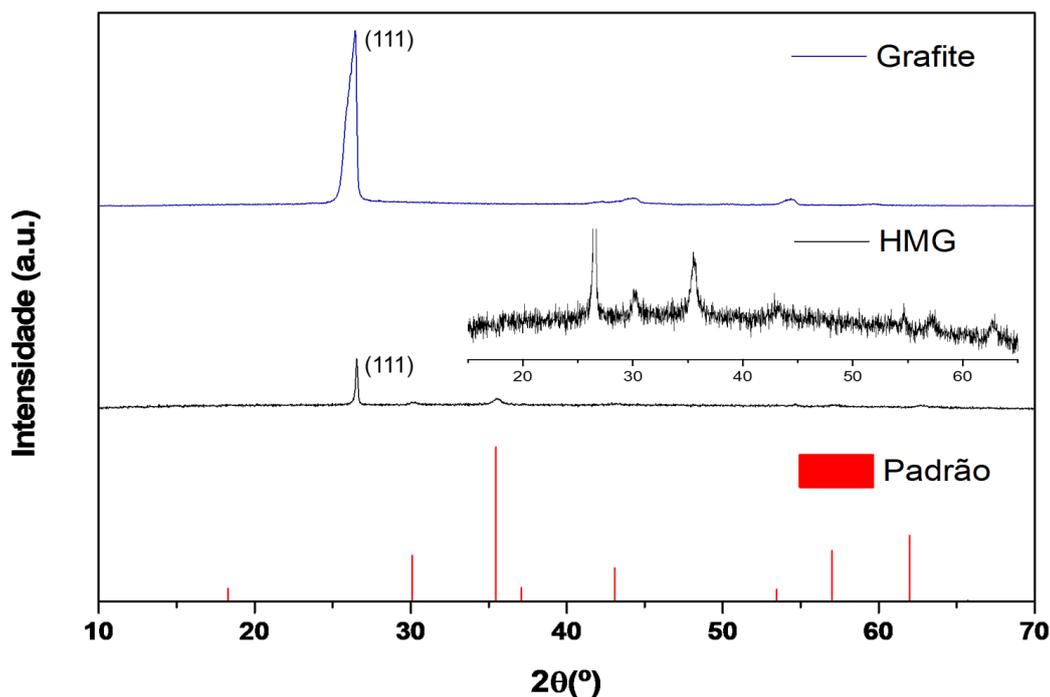
4.1 Síntese e caracterização do HMG

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 5 mostra a análise de DRX do híbrido magnético de grafeno (HMG), do seu precursor grafite e do padrão da ferrita de cobalto disponível na base de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Data, base de nº 192031).

No DRX do grafite e do HMG, podem ser verificados dois picos (111) de difração nas mesmas posições, sugerindo que a rede gráfitica foi mantida após esfoliação química de grafite para grafeno [111], [112]. Também indicou que os grupos funcionais presentes na MON continuaram na superfície do grafeno em conjunto com a ferrita de cobalto, não modificando a rede gráfitica do precursor. Além disso, nota-se que a intensidade do pico do HMG é menor do que o pico do grafite, indicando que o grafeno formado possui característica de poucas camadas [112]. A concordância dos picos do difratograma do HMG com relação ao padrão disponível na base de dados ICSD de nº 192031 (*Inorganic Crystal Structure Database*) confirma a formação da ferrita de cobalto [96].

Figura 5: Difratograma do híbrido magnético de grafeno em comparação com o grafite e o padrão CoFe_2O_4 disponível na base de dados do ICSD.



4.1.2 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

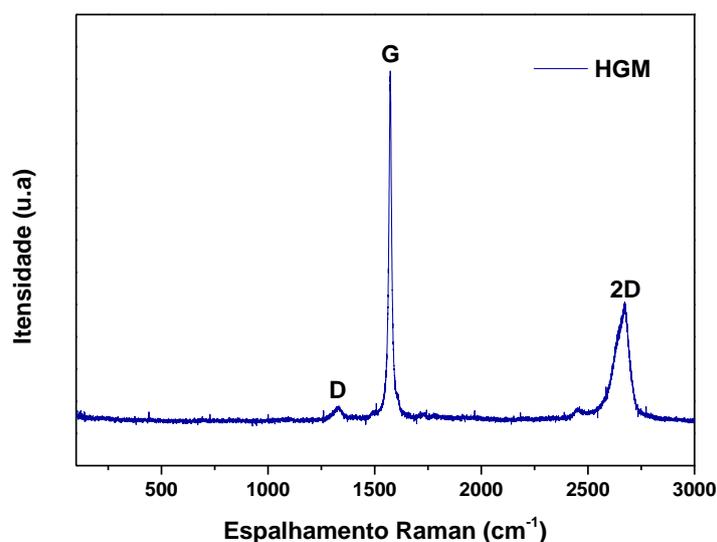
O grau de ordem e desordem bem como o número de folhas do grafeno foi investigado por espectroscopia de espalhamento RAMAN. Foi observado, na Figura 6, que existem três bandas no espectro, D ($\sim 1328 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2672 \text{ cm}^{-1}$).

De acordo com a literatura, a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) indica ausência ou presença de defeitos sp^3 dentro da rede de carbono sp^2 [113]. A Figura 6 apresenta a banda D do espectro com baixa intensidade em 1320 cm^{-1} , confirmando a ausência de defeitos estruturais após a esfoliação [111]. Verificou-se também uma banda G com alta intensidade em 1567 cm^{-1} . O valor calculado para a razão de intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) foi 0,42, o qual é menor quando comparado com outros materiais à base de grafeno da literatura, 1,08 de Zhang *et al.* [114] e 1,78 de Chen *et al.* [115] e corrobora para um material com altas propriedades elétricas.

Além disso, o grafeno exibe uma banda 2D única e quase simétrica em $\sim 2672 \text{ cm}^{-1}$, sendo ela muito sensível à ordem de empilhamento das folhas de grafeno e ao número de camadas, apresentando uma forma mais ampliada com o aumento das camadas de grafeno. O número de camadas de grafeno pode ser calculado pela fórmula: $\text{FWHM (2D)} = (-45 (1/N) + 88) \text{ cm}^{-1}$, em que FWHM (2D) relaciona-se à largura total na metade máxima do pico 2D e N é o número de camadas de grafeno [116]. O resultado para FWHM (2D) foi 76, portanto 4 é o número de camadas do HMG, indicando também um grafeno de poucas camadas [111].

Resultado similar foi adquirido por Dos Santos *et al.* [96] e Wu *et al.* [112] que sintetizaram grafeno partindo do grafite e obtiveram materiais com número de camadas de 3 e ≤ 5 , respectivamente.

Figura 6: Espectro RAMAN do híbrido magnético de grafeno.



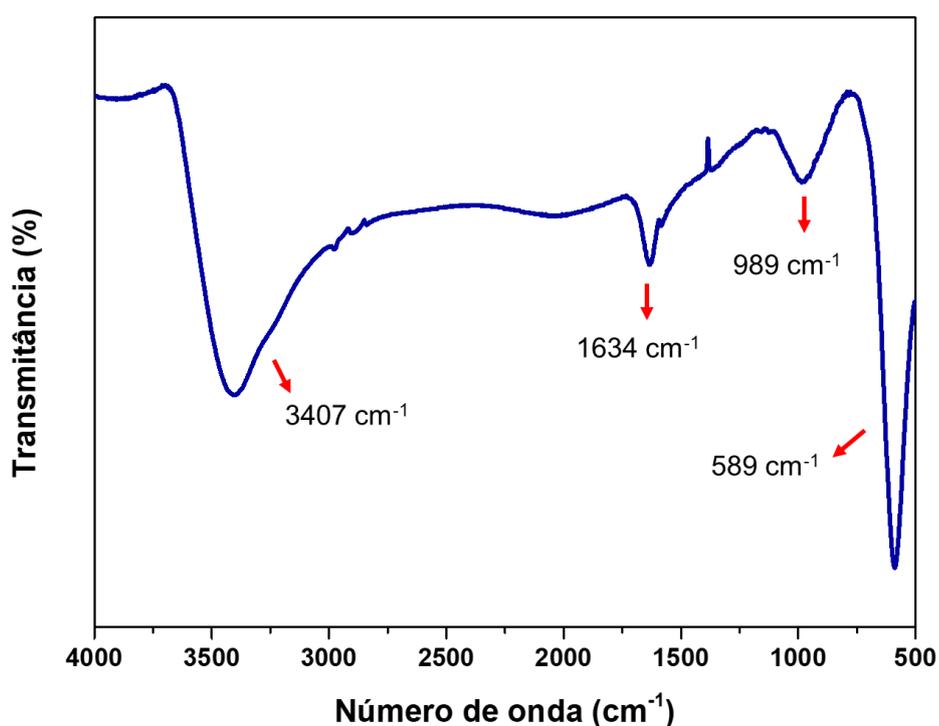
4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise FTIR foi utilizada para avaliar a presença de ligações químicas e grupos funcionais disponíveis em uma amostra de maneira qualitativa [117]. No presente trabalho foi usada para indicar a formação do HMG.

Na Figura 7 nota-se uma banda intensa em 3407 cm^{-1} , atribuída à ligação O-H, um indicativo da presença de água, álcool, fenóis e/ou ácidos carboxílicos,

provenientes da matéria orgânica natural. A banda em 1634 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=C [118], sugerindo a presença de grupos aromáticos presentes na MON e no grafeno [119], que é composto por átomos de carbono sp^2 . A banda em 989 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação CH-CH devido à deformação angular fora do plano. Uma banda de absorção em torno de 589 cm^{-1} é atribuída à ligação Fe-O que confere ao material propriedades magnéticas [96,118].

Figura 7: Espectro de FTIR do híbrido magnético de grafeno (HMG).



4.2 Experimentos eletroquímicos

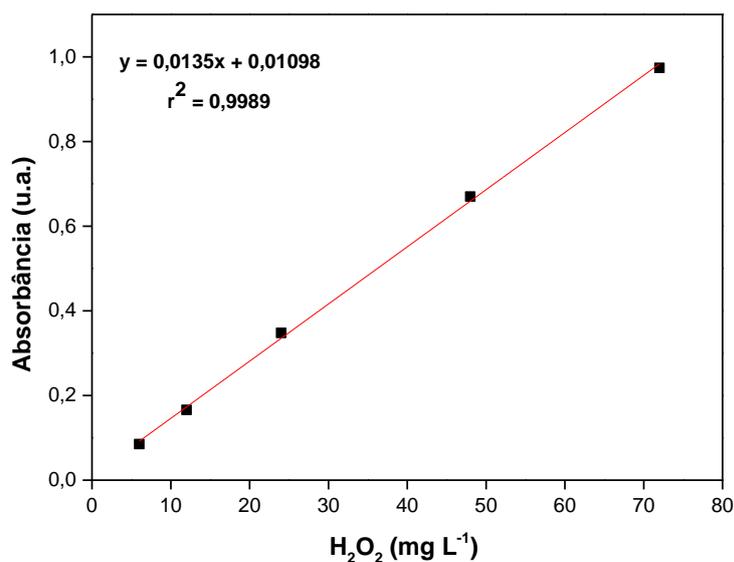
4.2.1 Eletrogeração do peróxido de hidrogênio

A eletrogeração de H_2O_2 pela redução de dois elétrons de O_2 na superfície do cátodo controla significativamente a quantidade de $\cdot\text{OH}$ de acordo com a reação de Fenton [120], determinando a eficiência do processo eletro-Fenton

heterogêneo. Desta forma, a quantidade de peróxido de hidrogênio foi monitorada, a fim de obter um sistema que o gere eficientemente.

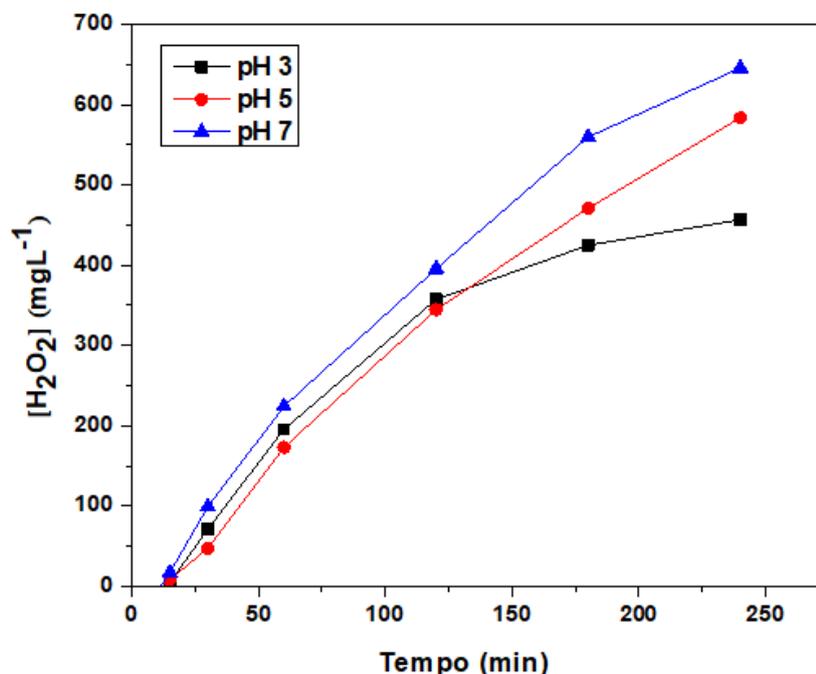
Foi construída uma curva analítica para a quantificação de H_2O_2 (Figura 8), a qual foi preparada em triplicata e constituída no intervalo de concentração de níveis de 6 a 72 mg L^{-1} , no comprimento de onda (λ) de 344 nm [96]. A curva analítica da quantificação de H_2O_2 apresentou como equação da reta: $y = 0,0135x + 0,01098$ LD e LQ iguais a 0,238 e 0,722 mg L^{-1} , respectivamente, e coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,9989, atendendo à recomendação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) (166/2017) [121], demonstrando que o método espectroscópico de determinação de H_2O_2 foi linear na faixa de trabalho estudada.

Figura 8: Curva de calibração de determinação do H_2O_2 (6 a 72 mg L^{-1}), comprimentos de onda (λ) de 344 nm.



De maneira inicial, foi realizado um estudo quantitativo da concentração de H_2O_2 eletrogerado em valores de pH 3, 5 e 7, e dentro de um intervalo de tempo de 240 min. O gráfico da produção de H_2O_2 em função do pH é apresentado na Figura 9.

Figura 9: Efeito do pH na eletrogeração do H_2O_2 . Condições: cátodo EDG, 200 mL de solução Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, fluxo de ar $1,2 \text{ L min}^{-1}$, densidade de corrente 33 mA cm^{-2} a 25°C .



De acordo com os resultados, os ensaios subsequentes foram realizados em pH 7 em virtude de quatro fatores: i) a eletrogeração do H_2O_2 ter sido mais eficiente no pH 7 em todo o experimento, ii) atende às condições e padrões de lançamentos de efluentes (pH entre 5 a 9) do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA [122], tornando o processo ambientalmente mais amigável, iii) reduz o custo de reagentes por não necessitar de acidificação e iv) ratifica a vantagem do eletro-Fenton heterogêneo de não requerer uma condição ácida quando comparado ao eletro-Fenton homogêneo.

Desta forma, a Figura 10a ilustra a produção de H_2O_2 e a Figura 10b a eficiência de corrente (EC) correspondente. Foi verificada uma alta eletrogeração de H_2O_2 , atingindo 224 , 318 e 526 mg L^{-1} nos primeiros 60 min e 646 , 999 e 1285 mg L^{-1} em 240 min, para, respectivamente, as densidades de corrente 33 , 67 e 100 mA cm^{-2} . Os valores de EC foram de 71 , 100 e 176% nos primeiros 60 min e 51 , 79 e 101% ao final do processo. Esses valores acima de 100% indicam que além do H_2O_2 presente, reações paralelas entre as espécies de sulfato e o molibdato de amônio ocorrem.

A concentração de H_2O_2 cresceu à medida que o valor de densidade de corrente foi aumentado, enquanto a EC foi reduzida. A redução da EC pode ser atribuída ao aumento das reações competitivas tal como o processo de produção de H_2O (equação 22) e a decomposição do próprio H_2O_2 (equação 23) com o aumento da intensidade de corrente [123,124].

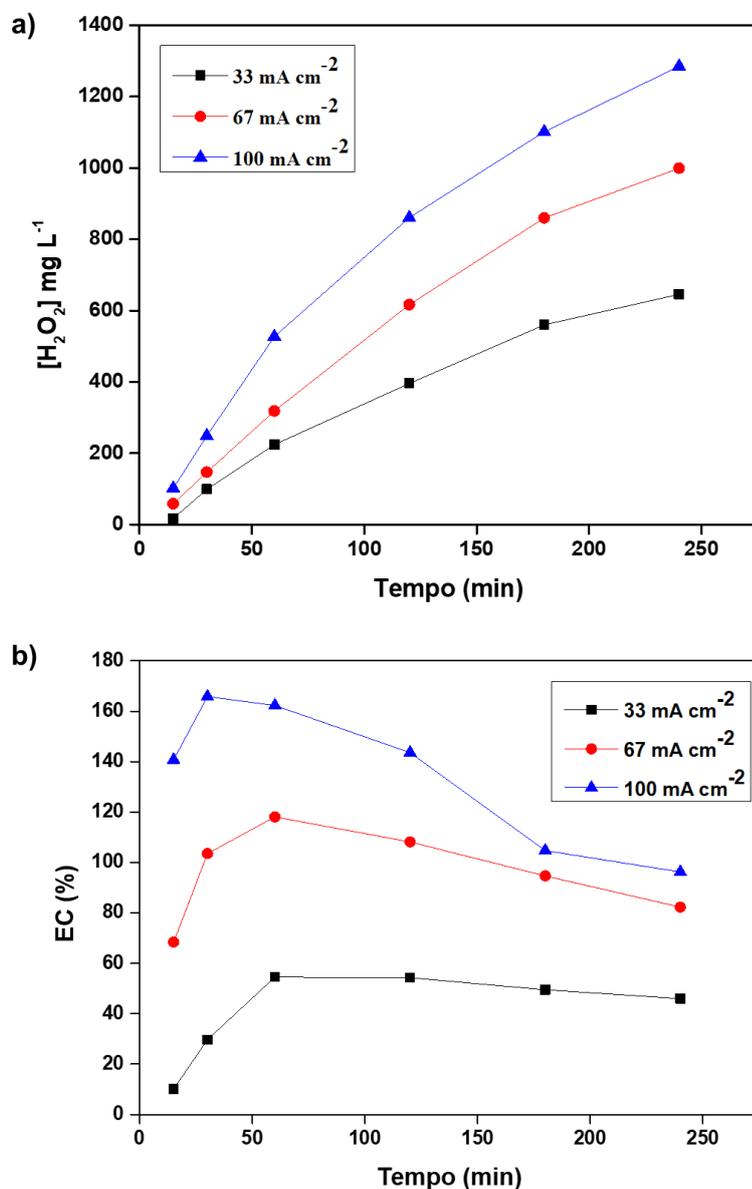


Os resultados evidenciaram que o cátodo de EDG possui um satisfatório desempenho na produção eletroquímica de H_2O_2 em comparação com outros cátodos de EDG relatados na literatura. Tang *et al.* [123] produziram um cátodo de EDG capaz de atingir 260 mg L^{-1} (45% de EC) após 60 min em 200 mA. Enquanto o cátodo de EDG produzido no presente trabalho atinge 318 mg L^{-1} (100% de EC) nas condições equivalentes.

Em razão do consumo energético, a densidade de corrente escolhida para iniciar os experimentos eletroquímicos de degradação foi 67 mA cm^{-2} , contudo, a elevada concentração de H_2O_2 eletrogerada na densidade de corrente 100 mA cm^{-2} pode estar em excesso e produzir radical hidroperóxil (HO_2^\bullet) através da equação (24), o que reduz a eficiência do processo e pode provocar a extinção dos radicais $^\bullet OH$, conforme as equações (24) e (25) [125,126].



Figura 10: a) Efeito da densidade de corrente na eletrogeração de H_2O_2 . b) Eficiência da densidade de corrente na produção do H_2O_2 . Condições: cátodo EDG, 200 mL de solução com Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, fluxo de ar $1,2 \text{ L min}^{-1}$.

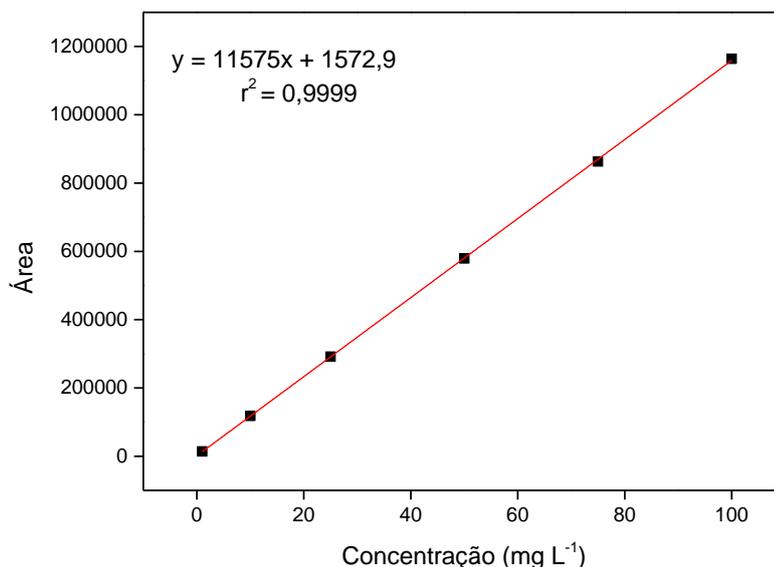


4.2.2 Método Analítico

Para os testes de degradação foi utilizada uma amostra comercial de imidacloprido. O processo de degradação foi avaliado em função do tempo, onde o imidacloprido foi quantificado com o auxílio de uma curva analítica preparada com o padrão analítico de imidacloprido. Na Figura 11, tem-se o gráfico desta curva com equação da reta $y = 11575x + 1572,9$ e coeficiente de determinação

(r^2) igual a 0,9999, que de acordo com a ANVISA [127] indica uma excelente resposta linear.

Figura 11: Curva analítica obtida para a determinação de imidacloprido em HPLC/DAD no intervalo de 1 a 100 mg L⁻¹.



Limite de detecção corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente, quantificada como um valor exato. Limite de quantificação corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com fidelidade determinada [109].

O limite de detecção e quantificação calculados com base nos parâmetros da curva analítica foram:

$$LD = 3,3 \times \frac{195,50}{11575} = 0,05 \text{ mg L}^{-1}$$

$$LQ = 10 \times \frac{195,50}{11575} = 0,17 \text{ mg L}^{-1}$$

Portanto, uma concentração abaixo do LQ corresponde a pelo menos 99,0% de remoção, o que por simplicidade é referido no texto como remoção total.

A Tabela 7 apresenta trabalhos de degradação de imidacloprido via eletro-Fenton heterogêneo encontrados na literatura. Esses trabalhos variam alguns parâmetros como pH, densidade de corrente, massa do catalisador e

concentração do poluente. Com base nesses dados, os experimentos de degradação foram realizados inicialmente em 50 mg L⁻¹ da amostra comercial de imidacloprido.

Tabela 7: Concentrações de imidacloprido utilizadas para degradação pelo processo eletro-Fenton heterogêneo.

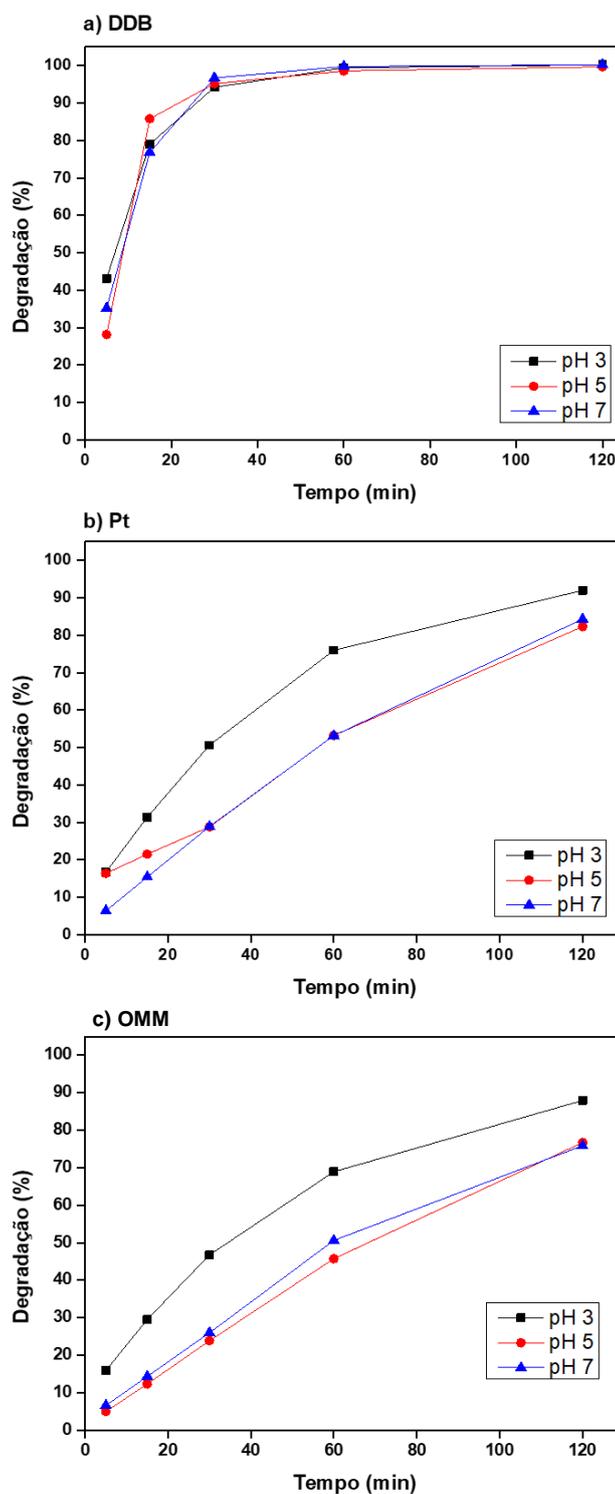
Autores	Concentração (mg L⁻¹)	Processo
Nguyen <i>et al.</i> (2020) [63]	20-80	eletro-Fenton heterogêneo
Zhang <i>et al.</i> (2021) [128]	50	eletro-Fenton heterogêneo
de Dios <i>et al.</i> (2014) [39]	100	eletro-Fenton heterogêneo
Iglesias <i>et al.</i> (2015) [81]	100	eletro-Fenton heterogêneo

4.2.3 Efeito do pH

No processo EF-heterogêneo o efeito do pH é um parâmetro fundamental, uma vez que favorece a formação do peróxido de hidrogênio e de radicais hidroxilas, bem como espécie sequestrante de $\cdot\text{OH}$ [63]. Além disso, o valor do pH do sistema EF é sempre um desafio no tratamento de efluentes devido ao baixo desempenho em condições neutras a alcalinas [128].

A Figura 12 compara a taxa de degradação do imidacloprido variando o pH em 3, 5 e 7 para cada um dos eletrodos DDB, Pt e OMM. O intuito da investigação foi encontrar um valor de pH em que a produção de $\cdot\text{OH}$ fosse maximizada para degradar o imidacloprido.

Figura 12: Efeito da variação do pH do imidacloprido por EF-heterogêneo (porcentagem de degradação *versus* tempo) entre **a)** DDB, **b)** Pt e **c)** OMM. Condições: densidade de corrente 67 mA cm^{-2} , 50 mg do catalisador, 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalo de tempo 5-120 min, concentração de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, distância dos eletrodos $1,0 \text{ cm}$, fluxo de ar $1,2 \text{ L min}^{-1}$.



É possível verificar que com o DDB, Figura 12a, foram obtidos resultados de degradação com equilíbrio alcançado em 30 min, degradação de 94,2% em pH 3, 95,2% em pH 5 e 97,0% em pH 7. Ao final do estudo, em 120 min, o mesmo eletrodo apresentou porcentagens de degradação de 99% para todos os valores de pH, indicando amplo potencial de aplicação. A alta porcentagem de degradação do DDB está relacionada à produção de radicais $\cdot\text{OH}$ suplementares em sua superfície, ou seja, à medida que o pH alcança valores mais alcalinos, uma quantidade significativa de HO^- acumula-se ao redor do ânodo e reage com o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, proveniente do eletrólito de suporte, gerando $\cdot\text{OH}$ (equação 26) [129,130].



Os eletrodos de Pt e OMM apresentaram remoções inferiores àquelas quando usado o DDB, Figura 12b e 12c. Nos primeiros 60 min, em pH 3, 5 e 7, as porcentagens de degradação com o eletrodo de Pt foram 76,0%, 53,2% e 53,1%; enquanto que, com o OMM as porcentagens foram de 68,9%, 45,7% e 50,6%. Ao final do estudo, no tempo de 120 min, as maiores porcentagens de degradação foram em pH 3, sendo 92,0% para Pt e 88,0% para o OMM. O alto valor de pH não favorece a reação de Fenton, logo os ânodos ativos sofrem mais o efeito do pH, além disso, é relatado na literatura que ânodos que possuem valores mais baixos de potencial de desprendimento de oxigênio, podem reduzir a vida útil do radical $\cdot\text{OH}$ se o pH for igual ou superior a 7 [130], desta forma, as maiores remoções para a Pt e OMM foram obtidas em pH 3.

De acordo com a literatura, a eficiência do processo pode ser explicada por condições experimentais principalmente com base na natureza do material do eletrodo [56]. O DDB é um eletrodo não ativo, pois nele os radicais $\cdot\text{OH}$ não podem ser combinados com componentes da superfície, conseqüentemente, durante um curto tempo, ficam disponíveis para oxidar compostos orgânicos ou outras espécies [59]; em outras palavras, os radicais $\cdot\text{OH}$ são adsorvidos fisicamente na superfície e portanto ficam disponíveis mais facilmente [60].

Nos eletrodos de Pt e OMM [66], eletrodos ativos, os radicais $\cdot\text{OH}$ não estão livres na superfície [56,59,60,64,66], ou seja, estão menos disponíveis, por isso a eficiência é reduzida. Embora o eletrodo de Pt seja usado em diversos

trabalhos, os de DDB mostraram maior capacidade de oxidação e maior reatividade aos compostos orgânicos [131].

A influência do pH se reflete em dois aspectos: os contaminantes e as espécies ativas. Normalmente, o aumento na degradação depende da espécie presente na solução, dissociada ou não. O imidacloprido possui pKa de 11,1, portanto está na mesma forma em todos os valores de pH estudados, consequentemente, este não poderia ser o fator de controle no presente estudo, uma vez que a forma molecular do poluente é menos afetada pelo valor do pH. [15,130].

A Tabela 8 mostra valores de pH relatados em trabalhos que investigaram a oxidação de imidacloprido via processo eletro-Fenton. Com base nos trabalhos, é possível concluir que o sistema EF-heterogêneo pode ser eficiente para degradar imidacloprido em uma ampla faixa de pH, de 3 a 9, sem perder eficiência. Ou seja, os dados relatados na literatura sugerem que a degradação de imidacloprido pode ser realizada dentro de uma faixa ampla de pH.

Tabela 8: Valores de pH relatados em trabalhos de degradação de imidacloprido via eletro-Fenton heterogêneo.

Autores	pH	Degradação
Iglesias <i>et al.</i> [132]	7	90% após 200 min
Zhang <i>et al.</i> [128]	9	99,5% em 80 min
Nguyen <i>et al.</i> [63]	3 a 5	83 a 93% em 120 min
Zhao <i>et al.</i> [80]	3 a 9	90% em 30 min

De acordo com os resultados de ajuste do modelo apresentados na Tabela 9, a degradação do IMD segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, em que o DDB apresenta uma constante de velocidade (k_1) maior que os demais eletrodos em pH 3, 5 e 7, sendo $k_1 = 0,0889$, $k_1 = 0,0465$ e $k_1 = 0,0908$, com coeficientes de determinação $r^2 = 0,9980$, $r^2 = 0,8864$ e $r^2 = 0,9942$, respectivamente.

Desta forma, a maior porcentagem de degradação do imidacloprido foi com o DDB, 97,0% em 60 min e maior valor de k_1 em pH 7, justificando a escolha desses valores de pH e tempo para os experimentos subsequentes. Além disso,

o pH natural da amostra comercial do imidacloprido é 6,2, ou seja, favorece a redução de custos no uso de reagentes para ajuste de pH.

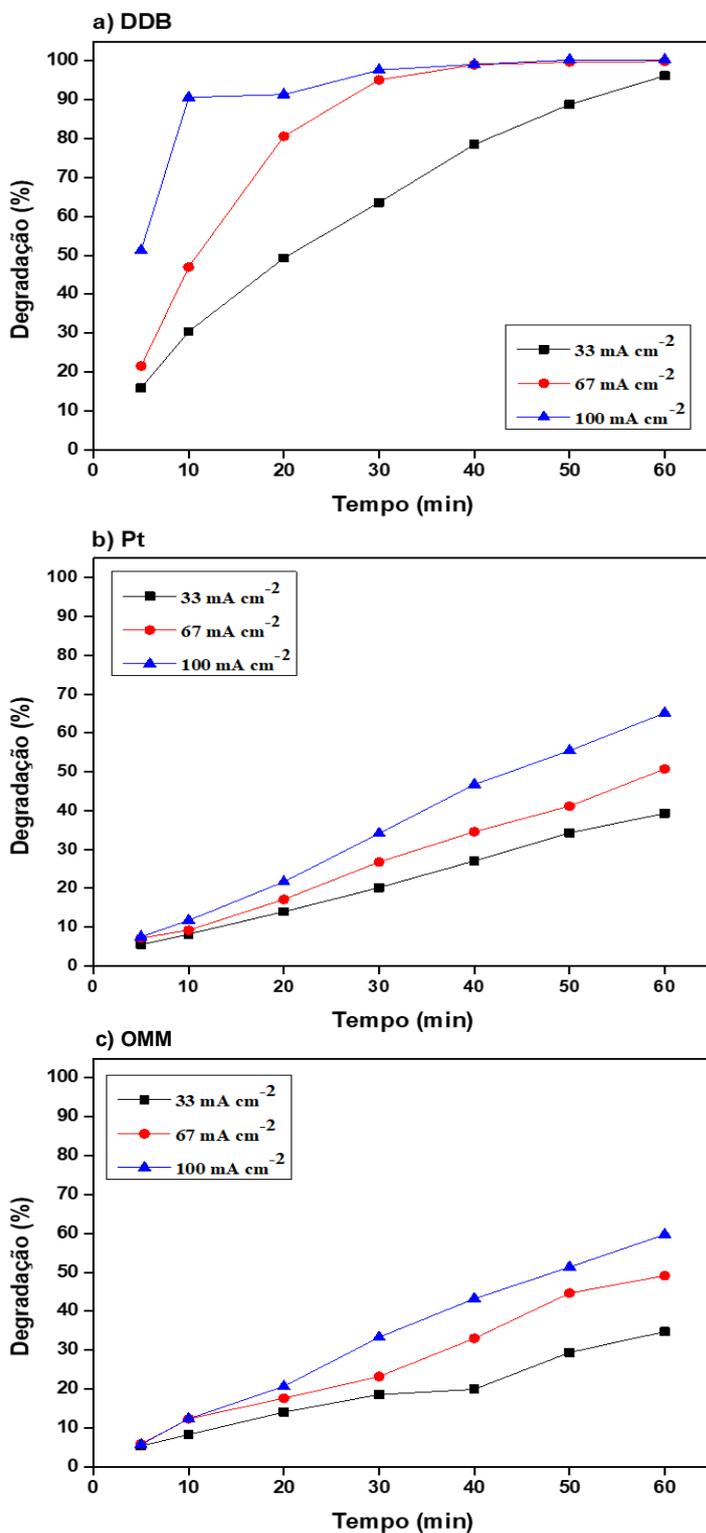
Tabela 9: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em pH 3, 5 e 7 na degradação de IMD.

Pseudo-Primeira Ordem						
Âodos	pH 3		pH 5		pH 7	
	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2
DDB	0,0889	0,9980	0,0465	0,9808	0,0908	0,9942
Pt	0,0209	0,9960	0,0139	0,9861	0,0150	0,9813
OMM	0,0173	0,9962	0,0121	0,9916	0,0119	0,9982
Pseudo-Segunda Ordem						
Âodos	pH 3		pH 5		pH 7	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
DDB	7,9090	0,7767	0,0499	0,7761	7,9180	0,7799
Pt	0,0019	0,9422	0,0007	0,9227	0,0009	0,9074
OMM	0,0012	0,9563	0,0005	0,9354	0,0005	0,9623

4.2.4 Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente promove um efeito significativo no processo EF-heterogêneo devido a formação de H₂O₂ e regeneração de Fe²⁺ a partir de Fe³⁺ [63]. Na Figura 13 está ilustrada a influência da densidade de corrente entre 33, 67 e 100 mA cm⁻² em pH 7. Tem-se que a degradação do IMD se tornou maior com o aumento da densidade de corrente, cerca de 96,1-99,9% foram removidos em 60 min para o eletrodo de DDB, 39,3-65,1% para o Pt e 34,8-59,8% para o OMM. O aumento da degradação com o aumento da corrente está relacionado à reação de redução do oxigênio no cátodo, visto que, até certo ponto, quanto maior a corrente aplicada, maior a formação do peróxido de hidrogênio. Por conseguinte, maior é a formação de radicais hidroxila resultando no aumento da porcentagem de degradação do imidacloprido [96], [63].

Figura 13: Efeito da variação da densidade de corrente (taxa de degradação *versus* tempo) entre **a) DDB, b) Pt e c) OMM**. Condições: pH 7, 50 mg do catalisador, 50 mg L⁻¹ do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração Na₂SO₄ de 0,05 mol L⁻¹, distância dos eletrodos 1,0 cm; fluxo de ar 1,2 L min⁻¹.



Em concordância com os resultados de ajuste dos modelos cinéticos apresentados na Tabela 10, os experimentos seguem o modelo de pseudo-primeira ordem. As constantes das taxas de degradação foram maiores para o DDB, seguido dos eletrodos de Pt e OMM e para as densidades de corrente 33, 67 e 100 mA cm⁻², respectivamente, os valores exibidos para o DDB foram, $k_1 = 0,0500$ ($r^2 = 0,9488$), $k_1 = 0,1216$ ($r^2 = 0,9893$), $k_1 = 0,1113$ ($r^2 = 0,9368$). Embora a densidade de corrente 100 mA cm⁻² seja mais alta, 67 mA cm⁻² apresentou a maior constante cinética de velocidade, $k_1 = 0,1216$. Assim, 67 mA cm⁻² foi escolhida para os experimentos posteriores, principalmente por ter apresentado remoção completa do imidacloprido e, em comparação com a densidade de corrente mais alta, gera menor consumo energético. Além disso, excesso de H₂O₂ pode provocar reações parasitárias que consomem radicais •OH, conforme as equações (29), (30), (31) e (32) [125,126].

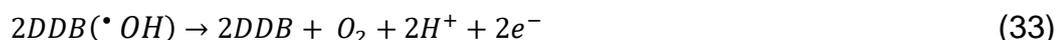


Tabela 10: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em densidades de corrente de 33 mA cm⁻², 67 mA cm⁻² e 100 mA cm⁻² na degradação de imidacloprido.

Pseudo-Primeira Ordem						
Ânodos	33 mA cm ⁻²		67 mA cm ⁻²		100 mA cm ⁻²	
	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2
DDB	0,0500	0,9488	0,1216	0,9893	0,1113	0,9368
Pt	0,0082	0,9949	0,0113	0,9894	0,0172	0,9862
OMM	0,0066	0,9755	0,0111	0,9793	0,0150	0,9943
Pseudo-Segunda Ordem						
Ânodos	33mA cm ⁻²		67 mA cm ⁻²		100 mA cm ⁻²	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
DDB	0,0062	0,6456	0,2465	0,672	0,0487	0,8008
Pt	0,0002	0,9837	0,0003	0,9621	0,0006	0,9370
OMM	0,0002	0,9633	0,0003	0,9549	0,0005	0,9635

Resultado similar, quanto ao efeito da densidade de corrente degradando imidacloprido, foi obtido por Nguyen *et al.* [63] usando três tipos de ânodos (Grafite, Pt e DDB). Eles constataram que à medida que a densidade de corrente aumentava de 1,0 a 25,0 mA cm⁻², a degradação crescia acentuadamente.

Tubarik *et al.* [82] investigaram o efeito da densidade de corrente aplicada na degradação oxidativa variando os valores de 0,8-17 mA cm⁻² para células com eletrodos de Pt e DDB. Os autores verificaram maior taxa de degradação oxidativa com o aumento da densidade de corrente até 8,0 mA cm⁻², após este valor, obtiveram redução na degradação devido a reações parasitárias no ânodo (equação 33) que consumiram radicais [•]OH.



4.2.5 Efeito da massa do catalisador

Em EF-heterogêneo, a variação da massa do catalisador impacta na ativação de H₂O₂ e na geração de [•]OH (equação 34), o que influencia significativamente à degradação de poluentes [133]. A Figura 14 apresenta o efeito da massa do catalisador, investigado em pH 7, densidade de corrente 67 mA cm⁻², concentração inicial de imidacloprido de 50 mg L⁻¹ e utilizando 5,0, 25,0 e 50,0 mg do HMG.

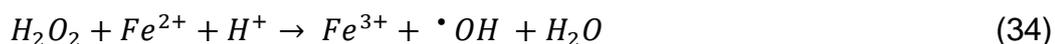
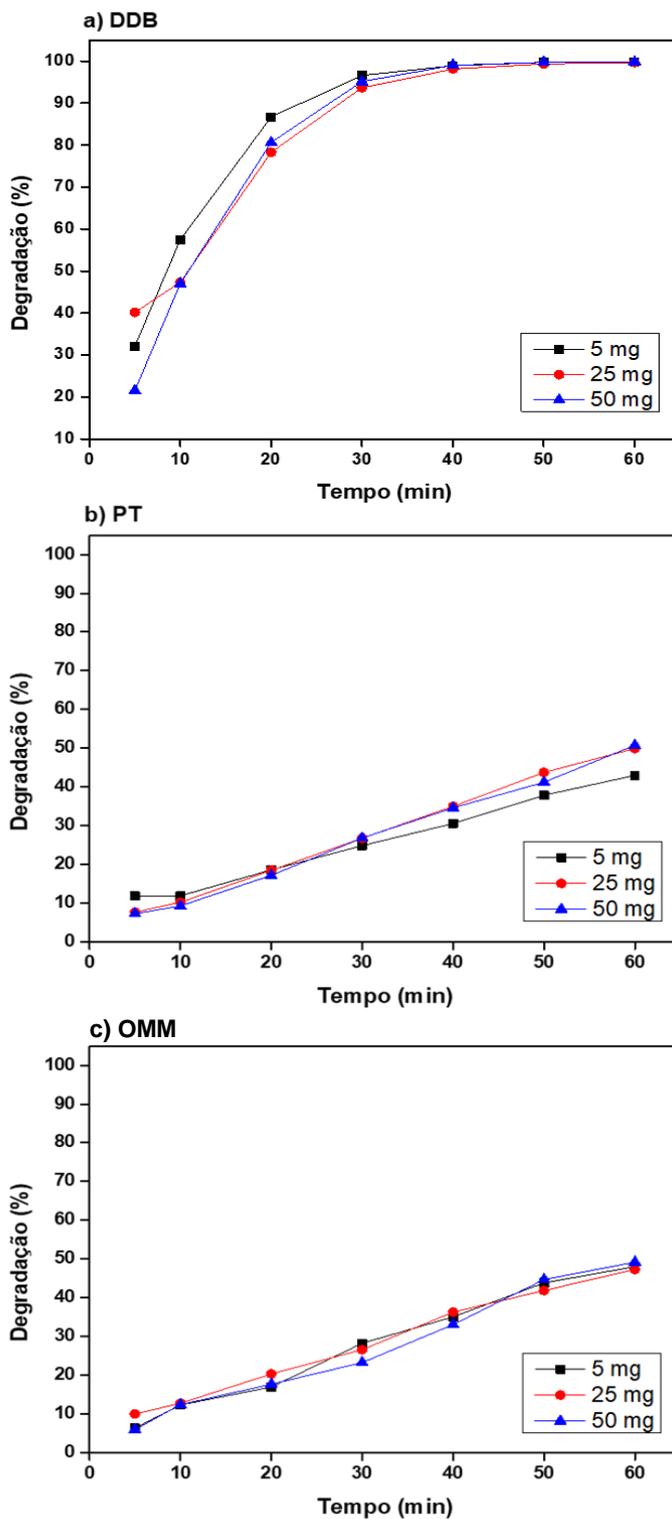


Figura 14: Efeito da variação da massa do catalisador (taxa de degradação *versus* tempo) entre **a) DDB, b) Pt e c) OMM**. Condições: pH 7, 67 mA cm^{-2} , 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ distância dos eletrodos $1,0 \text{ cm}$, fluxo de ar $1,2 \text{ Lmin}^{-1}$.



Foi possível notar na Figura 14a que em relação aos eletrodos de Pt e OMM, o DDB exibiu maior degradação e a partir de 30 min o sistema entrou em equilíbrio apresentando porcentagem de degradação de 99,9% para todos os valores de massa do HMG. Foi verificado na Figura 14b e 14c que os eletrodos de Pt e OMM apresentaram ao final do processo, em 60 min, porcentagens de degradação iguais a 45,0, 50,0 e 51,0%, e 48,0, 47,2 e 49,2%, para as massas 5, 25 e 50 mg, respectivamente. Percebe-se que a porcentagem de degradação do imidacloprido exibida para o Pt e OMM foi metade da obtida para o DDB, este comportamento do DDB está relacionado a sua maior disponibilidade de radicais $\cdot\text{OH}$ disponíveis [59]. Em síntese, não foi alcançada diferença significativa nos resultados de degradação variando a massa do catalisador.

Um comportamento catalítico similar foi encontrado por Ghanbarlou *et al* [134] com catalisador à base de ferro-grafeno para remoção de agrotóxicos em sistema de tratamento de água por eletro-Fenton heterogêneo tridimensional. Embora os autores tenham investigado a influência da razão da massa do catalisador por volume de solução não encontraram efeito significativo na eficiência final de degradação, e o catalisador sintetizado mostrou alta capacidade mesmo em baixas quantidades.

Foram observados na Tabela 11 os parâmetros cinéticos dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o efeito da variação da massa do catalisador em 5, 25 e 50 mg. A degradação segue o modelo de pseudo-primeira ordem, onde o DDB apresentou maiores constantes cinéticas ($k_1 = 0,1136, 0,0992$ e $0,1216$), do que a Pt ($k_1 = 0,0082, 0,0113$ e $0,0114$) e OMM ($k_1 = 0,0110, 0,0103$ e $0,0111$). Todavia, não houve diferença significativa entre as constantes cinéticas quando se avaliou os ânodos separadamente.

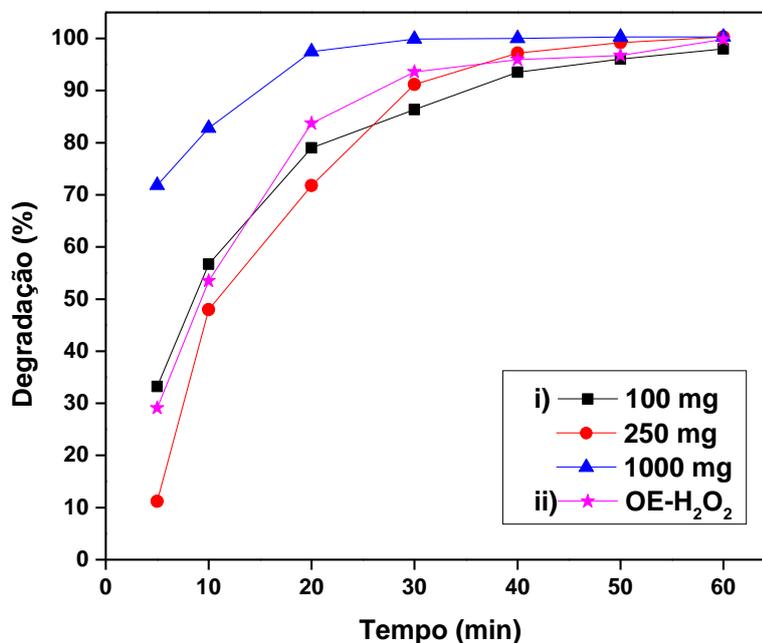
Tabela 11: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em massas 5 mg, 25 mg e 50 mg na degradação de imidacloprido.

Pseudo-Primeira Ordem						
Ânodos	5 mg		25 mg		50 mg	
	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2
DDB	0,1136	0,9940	0,0992	0,9919	0,1216	0,9893
Pt	0,0082	0,9909	0,0113	0,9943	0,0114	0,9894
OMM	0,0110	0,9942	0,0103	0,9935	0,0111	0,9793
Pseudo-Segunda Ordem						
Ânodos	5 mg		25 mg		50 mg	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
DDB	0,1837	0,7297	0,0805	0,7362	0,2464	0,6721
Pt	0,0003	0,979	0,0004	0,9753	0,0003	0,9621
OMM	0,0003	0,9842	0,0003	0,9879	0,0003	0,9549

Com o intuito de avaliar melhor a influência da massa do catalisador e o fenômeno da reação de Fenton (equação 34), outras investigações foram realizadas utilizando apenas o ânodo de DDB, uma vez que este apresentou o dobro da porcentagem de degradação obtida para o Pt e OMM.

A Figura 15 apresenta os resultados de degradação de dois processos distintos: i) EF-heterogêneo, com valores de massa muito maiores para o catalisador (100 mg, 250 mg e 1000 mg) e ii) OE-H₂O₂, que ocorre na ausência de catalisador de ferro e consiste na degradação de poluentes orgânicos pelo H₂O₂ (oxidação minoritária) e pelo radical [•]OH (oxidação majoritária).

Figura 15: Efeito da variação da massa do catalisador (taxa de degradação *versus* tempo) na melhor condição: DDB, pH 7, 67 mA cm^{-2} , 50 mg L^{-1} do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ distância dos eletrodos $1,0 \text{ cm}$, fluxo de ar $1,2 \text{ Lmin}^{-1}$.



Inicialmente, observando o processo i) é possível concluir que apenas a o valor de massa de 1000 mg ocasionou um aumento significativo na degradação do imidacloprido, em 30 min a máxima degradação é alcançada com porcentagem de 99,9 %. Por outro lado, os valores menores de 100 e 250 mg não proporcionaram vantagem significativa para o processo EF-heterogêneo. Para melhor visualização, a Tabela 12 apresenta as porcentagens de degradação para as massas utilizadas na avaliação da influência desse parâmetro.

O processo ii) OE-H₂O₂ é um fator importante na discussão dos resultados. Os dados representados na Figura 15 e as porcentagens listadas na Tabela 12 mostram remoções de 29,1% e 99,8% no início e fim do processo, respectivamente. Os resultados apresentados evidenciam que a degradação completa do imidacloprido independe da reação de Fenton, ou seja, ela é alcançada na presença ou na ausência do catalisador (OE-H₂O₂).

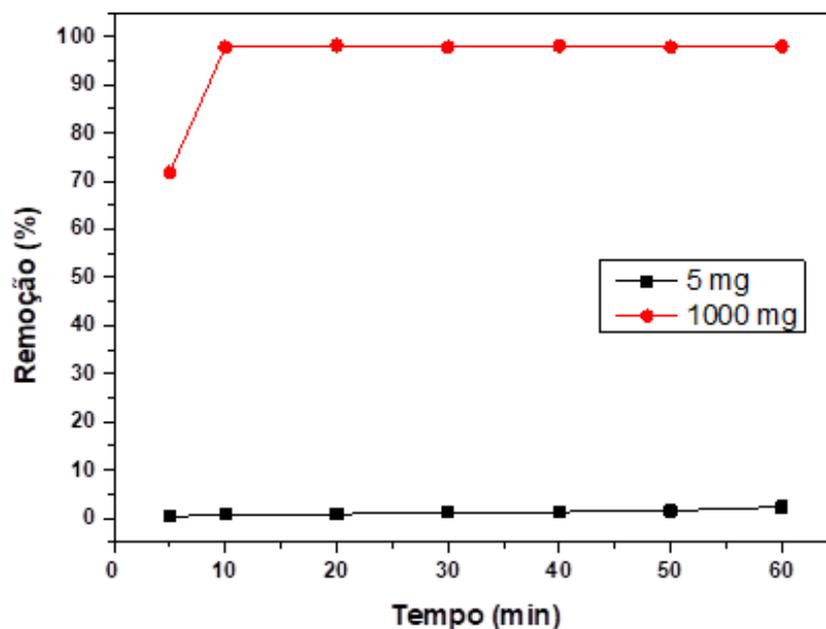
Tabela 12: Porcentagens de degradação de imidacloprido para cada valor de massa utilizado durante o tempo de degradação de 60 min. Condições: pH 7, 67 mA cm⁻², 50 mg L⁻¹ do imidacloprido, intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 Lmin⁻¹.

Tempo (min)	5 mg	25 mg	50 mg	100 mg	250 mg	1000 mg	OE-H₂O₂
5	32,1%	40,2%	21,6%	33,2%	11,2%	71,8%	29,1%
10	57,5%	47,3%	47,0%	56,7%	48,0%	82,8%	53,5%
20	86,7%	78,3%	80,6%	79,0%	71,8%	97,5%	83,7%
30	96,6%	93,7%	95,1%	86,3%	91,2%	99,9%	93,6%
40	98,9%	98,1%	99,0%	93,5%	97,2%	99,9%	96,0%
50	99,7%	99,3%	99,8%	96,1%	99,2%	99,9%	96,7%
60	99,8%	99,7%	99,9%	98,0%	99,9%	99,9%	99,8%

Como o uso de 1000 mg de HMG produziu o melhor resultado na investigação do efeito da massa do catalisador, ensaios de adsorção foram realizados com o intuito de determinar quanto do imidacloprido é adsorvido pelo HMG, e se a adsorção é o fenômeno predominante, responsável pela redução do tempo de degradação.

A Figura 16 contém os dados obtidos nos ensaios de adsorção do imidacloprido. Com relação a massa de HMG de 5 mg, não se observa nenhuma evidência de adsorção de imidacloprido na superfície do catalisador, o que mostra que esse mecanismo não está ocorrendo e não é responsável por promover a remoção do poluente. Por outro lado, o ensaio utilizando 1000 mg do HMG apresenta 72,0% de remoção de imidacloprido em 5 min e cerca de 98,0% de remoção em 10 minutos. Ou seja, enquanto o imidacloprido estava sendo degradado, dois fenômenos ocorriam simultaneamente, a adsorção e a oxidação do poluente, por isso altas porcentagens de degradação foram obtidas em curto intervalo de tempo. Inicialmente, o poluente foi adsorvido pelos sítios ativos do HMG e, em sequência, o que restou dele em solução foi degradado.

Figura 16: Ensaio de adsorção de imidacloprido com 5 e 1000 mg do HMG. Condições: pH 7, intervalos de tempo 5-60 min, 80 rpm.



Os ajustes cinéticos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão presentes na Tabela 13. Foi observado que os experimentos de degradação se ajustam ao modelo de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade iguais a 0,0635, 0,0975, 0,2122 e 0,0852 para 100, 250, 1000 mg e OE-H₂O₂, respectivamente. O maior valor de k_1 obtido pela massa de 1000 mg é justificado pelos fenômenos de adsorção e degradação que ocorrem simultaneamente.

Com base nas observações e discussão das Figuras 15, 16 e Tabela 12, duas conclusões podem ser tomadas: i) o processo de degradação que ocorre predominantemente é a oxidação eletroquímica com eletrogeração do peróxido de hidrogênio, uma vez que o processo independe do catalisador para ocorrer; ii) A reação de Fenton não tem uma contribuição significativa na degradação e o material anódico é o fator mais importante. Dessa maneira, os experimentos subsequentes foram realizados através da OE-H₂O₂, sem a presença do catalisador, em pH 7 e 67 mA cm⁻².

Tabela 13: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM em massas 100 mg, 250 mg e 1000 mg e OE-H₂O₂ na degradação de imidacloprido.

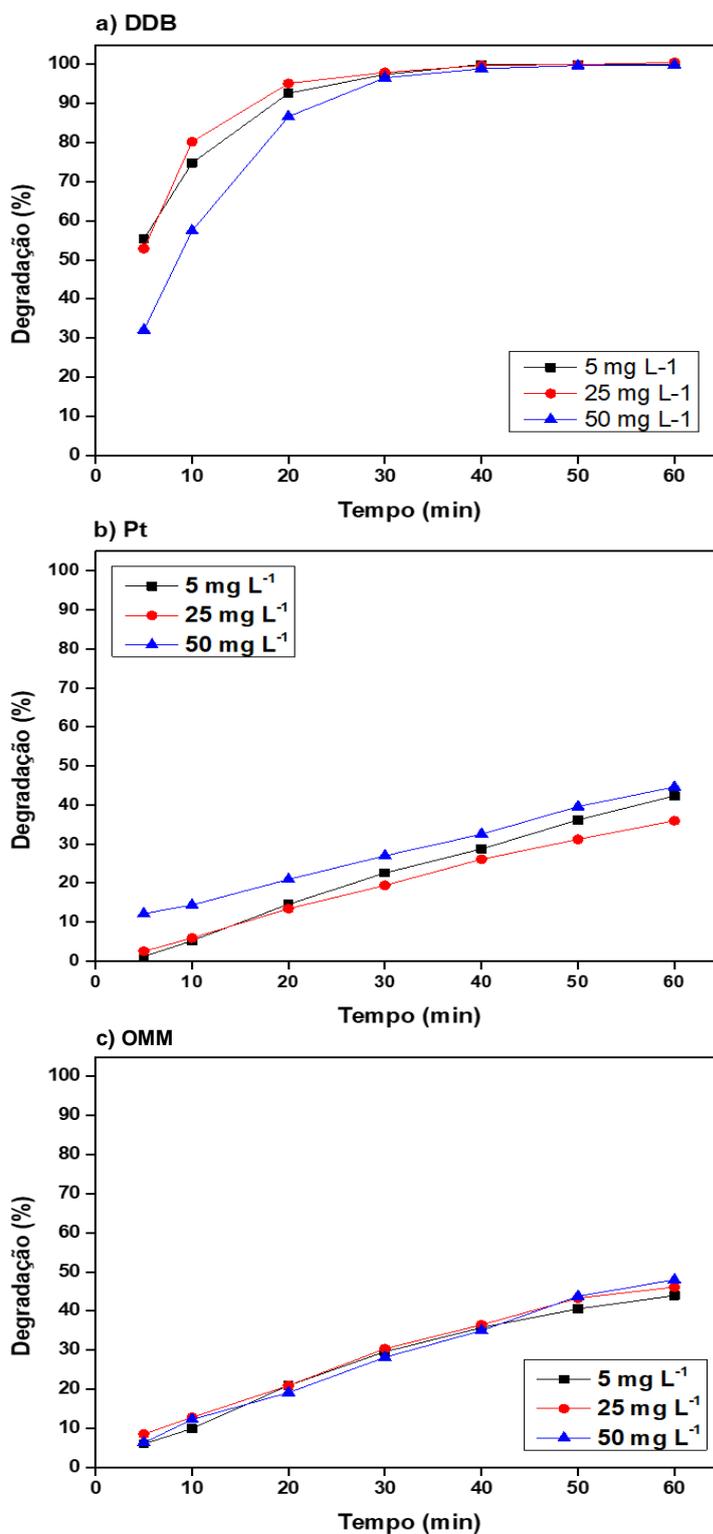
Pseudo-Primeira Ordem								
Eletrodo	100 mg		250 mg		1000 mg		OE-H ₂ O ₂	
DDB	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	k ₁ (min ⁻¹)	r ²
	0,0635	0,9954	0,0975	0,9837	0,2122	0,9811	0,0852	0,9886
Pseudo-Segunda Ordem								
Eletrodo	100 mg		250 mg		1000 mg		OE-H ₂ O ₂	
DDB	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r ²
	0,0137	0,8136	0,0384	0,6638	0,4459	0,6653	0,0127	0,9563

4.2.6 Efeito da concentração inicial

A investigação do efeito da concentração inicial de imidacloprido foi realizada com valores iguais a 5, 25 e 50 mg L⁻¹. Na Figura 17 está mostrada a porcentagem de degradação em função do tempo para cada eletrodo utilizando OE-H₂O₂.

A Figura 17a exibe os resultados para o eletrodo de DDB. Foi verificado que nos minutos iniciais, 0-30 min, as concentrações de 5 e 25 mg L⁻¹ apresentaram maiores porcentagens de degradação de imidacloprido, até que o sistema atinge o equilíbrio no tempo de 40 min, 99,0%. Foi observado que Pt (Figura 17b) e OMM (Figura 17c) apresentaram resultados inferiores ao DDB (Figura 17a). No tempo de 60 min eles atingiram degradação de 42,3, 36,0, 46,0% e 44,0, 46,1, 49,1%, respectivamente, indicando que a variação da concentração inicial não implicou em diferença na porcentagem de degradação do imidacloprido.

Figura 17: Efeito da variação da concentração inicial do IMD em 5, 25 e 50 mg L⁻¹ (taxa de degradação versus tempo) entre **a) DDB, b) Pt e c) OMM**. Condições: OE-H₂O₂, pH 7, 67 mA cm⁻², intervalos de tempo 5-60 min, concentração de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, distância dos eletrodos 1,0 cm, fluxo de ar 1,2 L min⁻¹.



Segundo Brillas *et al.* [23], era esperado que um aumento na concentração inicial do poluente causasse uma cinética mais lenta. Por esta razão, na Tabela 14, o DDB e Pt apresentaram uma diminuição da constante cinética à medida que a concentração inicial foi elevada, 5 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,1629$), 25 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,1536$), 50 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,1148$) para o DDB e 5 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,0094$), 25 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,0076$), 50 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,0088$) para a Pt. O OMM apresentou perfil diferente, a constante cinética manteve-se constante à medida que a concentração inicial foi elevada, 5 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,0100$), 25 mg L⁻¹ ($k_1 = 0,0100$) e ($k_1 = 0,0111$), este comportamento está relacionado com os radicais $\cdot\text{OH}$ que podem reagir preferencialmente com o aumento da quantidade de poluentes orgânicos presentes no sistema [131].

Patil *et al.* [15] estudaram a degradação de IMD em reatores de cavitação hidrodinâmica e avaliaram o efeito da concentração inicial de imidacloprido em quatro concentrações (20, 25, 40 e 60 mg L⁻¹). Os autores constataram que a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem aumentou à medida que a concentração inicial diminuiu de 60 mg L⁻¹ para 20 mg L⁻¹, isso devido ao fato de que a presença de maior concentração do poluente reduz a eficácia da formação de radicais $\cdot\text{OH}$ na solução.

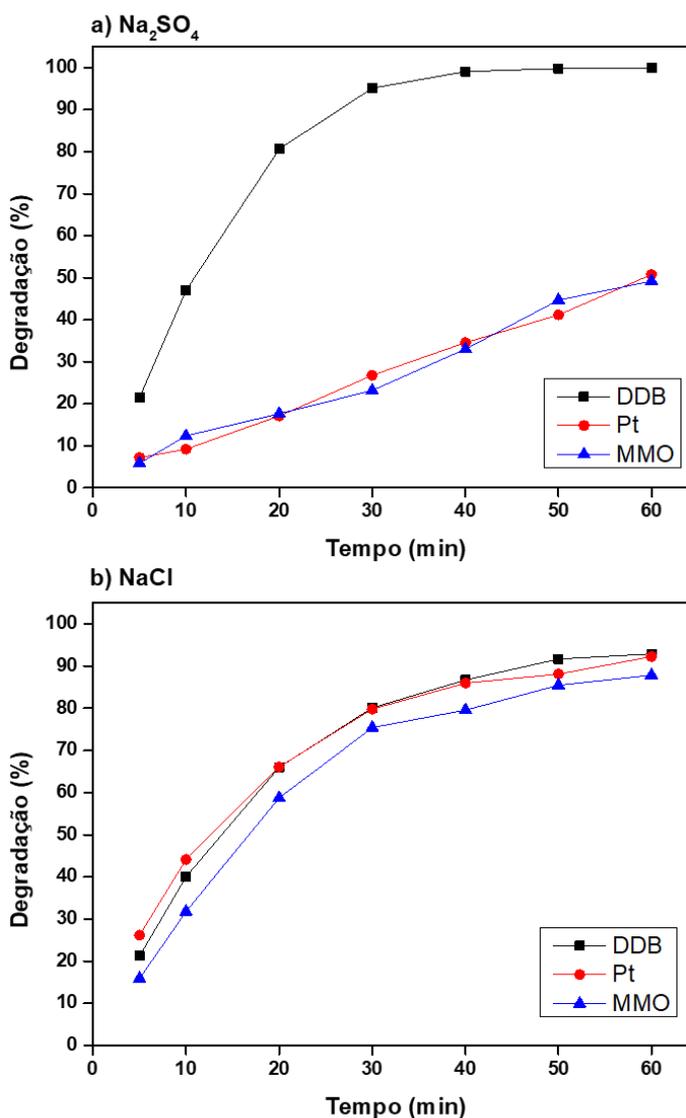
Tabela 14: Parâmetros cinéticos dos eletrodos de DDB, Pt e OMM variando concentração inicial de IMD em 5, 25 e 50 mg L⁻¹ na degradação de imidacloprido.

Pseudo-Primeira Ordem						
Ânodos	5 mg L ⁻¹		25 mg L ⁻¹		50 mg L ⁻¹	
	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	r^2
DDB	0,1629	0,9721	0,1536	0,9881	0,1148	0,994
Pt	0,0094	0,9958	0,0076	0,999	0,0088	0,9922
OMM	0,0100	0,9879	0,0100	0,9948	0,0111	0,9793
Pseudo-Segunda Ordem						
Ânodos	5 mg L ⁻¹		25 mg L ⁻¹		50 mg L ⁻¹	
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
DDB	0,2476	0,8709	0,0635	0,9071	0,1837	0,7297
Pt	0,0026	0,9849	0,0004	0,9953	0,0003	0,9874
OMM	0,0027	0,9970	0,0005	0,9940	0,0003	0,9549

4.2.7 Efeito do eletrólito suporte

O eletrólito suporte tem a função importante de melhorar a condutividade elétrica de um processo eletroquímico e reduzir o consumo de energia. Além disso, o tipo de eletrólito afeta a eficiência da oxidação e a produção de espécies ativas na oxidação indireta [130]. Por essa razão, o presente estudo avaliou o efeito do eletrólito suporte, empregando Na_2SO_4 (Figura 19a) e NaCl (Figura 19b), que são amplamente estudados em oxidação eletroquímica [130,135].

Figura 18: Efeito da variação do eletrólito suporte na degradação do imidacloprido, onde a) Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e b) NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Condições: pH 7, densidade de corrente 67 mA cm^{-2} , distância dos eletrodos $1,0 \text{ cm}$, fluxo de ar $1,2 \text{ L min}^{-1}$.

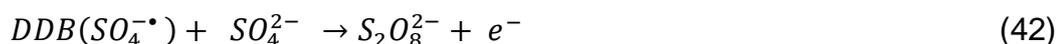
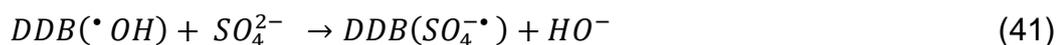


Na Figura 18a, foi observado que o uso do eletrólito Na_2SO_4 apresentou melhor degradação apenas para o ânodo de DDB, no tempo de 30 min obteve-se 95,0% de degradação, e ao final do processo, em 60 min, 99,9%. O ânodo de Pt e OMM, em 30 e 60min, respectivamente, apresentaram degradação de 27,0%, 51,0% e 23,0%, 49,0%.

Quando Na_2SO_4 é utilizado como eletrólito, radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) são eletrogerados. Três caminhos da formação dessas espécies foram relatados na literatura: i) SO_4^{2-} é diretamente oxidado a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na superfície do ânodo, equação (35), que é radicalmente ou não radicalmente ativado a $\text{SO}_4^{\bullet-}$, equação (36); ii) SO_4^{2-} é diretamente oxidado a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ por uma reação de transferência de um elétron, equação (37); iii) $\bullet\text{OH}$, gerado a partir da oxidação da água, eletrólise mediada de SO_4^{2-} para $\text{SO}_4^{\bullet-}$, que é convertido em $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, equação (38), (39) e (40) [135].



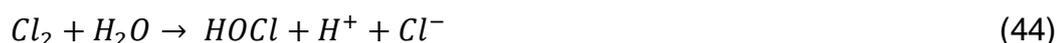
De acordo com trabalhos publicados na literatura [136,137], o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) é gerado eficientemente por ânodo não ativos, com alto desprendimento de oxigênio, como é o caso do DDB, onde a maior concentração de $\bullet\text{OH}$ eletrogerados favorece o mecanismo indireto de produção de persulfato (equação 41 e 42).



Contudo, isso não acontece com ânodos ativos e pode estar relacionado à estabilização dos $\bullet\text{OH}$ na superfície que formam óxidos superiores e, conseqüentemente, eles não são capazes de iniciar a reação com o íon sulfato

para produzir persulfato. Também, a baixa desprendimento de oxigênio dos ânodos ativos não favorece a reação direta de SO_4^{2-} a $S_2O_8^{2-}$, limitando a oxidação desses agentes no processo [138]. Por essa razão, os ânodos de Pt e OMM alcançaram degradações muito menores que o ânodo de DDB.

Quando NaCl é usado como eletrólito suporte a oxidação pode ocorrer tanto na superfície do eletrodo, quanto no volume da solução. As espécies ativas produzidas utilizando Cl^- são principalmente substâncias de cloro ativo (Cl_2 , HOCl, ClO^- , ClO_2 , Cl^\bullet e ClO^\bullet). Inicialmente, Cl^- é oxidado a Cl_2 por transferência de dois elétrons (equação 43) e reage com H_2O formando HOCl (equação 44), que, a depender do pH da solução, está em equilíbrio com ClO (equação 45). Além dessas espécies, os radicais Cl^\bullet (equação (46) e ClO^\bullet ((equação 47) também podem ser gerados em um sistema de OE [130,138,139].



De acordo com a literatura, dentre os tipos de ânodos mais utilizados para geração *in situ* de cloro ativo estão a platina e óxidos metálicos mistos, isto porque eles apresentam boas propriedades eletrocatalíticas para o desprendimento do cloro, além de suas características singulares, bem como longa durabilidade [138]. Os resultados de degradação presentes na Figura 18b evidenciam essas propriedades, já que os ânodos de Pt e OMM apresentaram elevada eficiência de degradação, 92,0% e 88,0% em 60 min, respectivamente. Já o DDB apresentou uma redução na porcentagem de degradação, 99,9% usando Na_2SO_4 para 93,0% utilizando NaCl, em 60min.

Pode-se concluir que não houve discrepância entre os resultados de degradação do DDB, Pt e OMM utilizando NaCl como eletrólito suporte. A degradação promovida pelo ânodo de Pt e OMM nesse experimento aumentou significativamente em relação aos experimentos antecedentes, esse aumento na degradação pode ser explicado pelo fato de o cloro ativo ter sido o principal

oxidante, com influência do $M(\cdot OH)$ gerado [140]. Além disso, os ânodos à base de titânio e rutênio e Pt, têm comportamento semelhante para a oxidação orgânica porque são bons catalisadores para o desprendimento de cloro [138].

A Tabela 15 relata os resultados cinéticos para os ensaios variando o eletrólito suporte. Os dados confirmam que a degradação se ajusta melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem e os resultados demonstraram que, devido ao NaCl, os valores de constante de velocidade (k_1) aumentaram de 0,0449, 0,0113 e 0,0111 para 0,0464, 0,0421 e 0,0368 para DDB, Pt e OMM, respectivamente. Conforme evidenciado, a degradação ocorreu melhor utilizando NaCl como eletrólito suporte, em pH 7 e 67 mA cm^{-2} .

Wen et al. [140] estudaram o papel dos materiais anódicos na degradação da cefoperazona e mostraram que o decaimento do poluente sempre seguiu cinéticas de reação de pseudo-primeira ordem com a presença de NaCl acelerando o processo de degradação, e resultados melhores na sequência $RuO_2/Ti<SnO_2-Sb_2O_5/Ti<BDD/Nb$.

Tabela 15: Parâmetros cinéticos do eletrodo de DDB variando o eletrólito suporte na degradação do imidacloprido.

Pseudo-Primeira Ordem						
Eletrólito	DDB		Pt		OMM	
	k_1 (min^{-1})	r^2	k_1 (min^{-1})	r^2	k_1 (min^{-1})	r^2
Na ₂ SO ₄	0,0449	0,9798	0,0113	0,9894	0,0111	0,9793
NaCl	0,0464	0,9861	0,0421	0,9806	0,0368	0,9775
Pseudo-Segunda Ordem						
Eletrólito	DDB		Pt		OMM	
	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	r^2	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	r^2	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	r^2
Na ₂ SO ₄	0,0031	0,9294	0,0003	0,9621	0,0003	0,9549
NaCl	0,0045	0,9509	0,0037	0,9505	0,0025	0,9295

4.3 Análises por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS)

A análise por LC-MS permite a obtenção de sinais do analito e dos produtos de degradação do imidacloprido, bem como o tempo de retenção (t_r). Neste estudo, as análises foram realizadas com as soluções padrão (1 mg L^{-1}),

comercial (50 mg L^{-1}) e solução comercial degradada (60 min de degradação e concentração inicial de 50 mg L^{-1}) do imidacloprido, no gradiente exploratório (Tabela 6).

A Figura 19 apresenta a análise da amostra padrão do imidacloprido, onde a Figura 19a compreende o cromatograma da corrente total de íons (TICC) e a Figura 19b compreende o espectro de massas do pico do imidacloprido. O íon do pico do imidacloprido está descrito na Tabela 16. A partir dos dados apresentados na Tabela 16, conclui-se que o espectro de massas corresponde ao imidacloprido em sua forma protonada (m/z 256,2) com $t_r = 6,42 \text{ min}$.

Figura 19: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo e os espectros de massas obtidos na análise exploratória da solução padrão de imidacloprido 1 mg L^{-1} (m/z 150 a 600), onde **a)** TICC e **b)** Espectro de massas do imidacloprido.

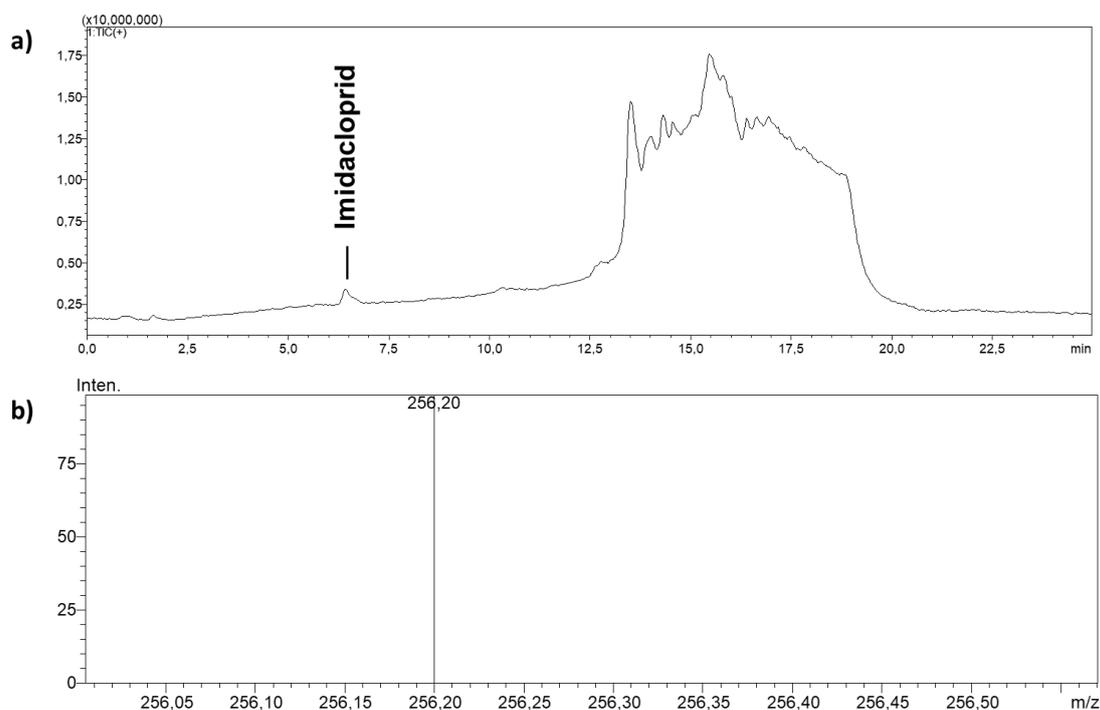


Tabela 16: íon de maior intensidade para o espectro da análise da solução padrão de imidacloprido.

Inseticida	Massa exata (u)	aduto	m/z	Tempo de retenção (min)
Imidacloprido	255,6	$[M + H^+]$	256,2	6,42

Os resultados da análise da solução comercial de imidacloprido com concentração inicial de 50 mg L^{-1} estão dispostos na Figura 20, já o íon com maior intensidade está listado na Tabela 17. Observa-se que a solução comercial apresentou o mesmo perfil de resposta que a solução padrão.

Figura 20: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo e os espectros de massas obtidos na análise exploratória da solução comercial de imidacloprido 50 mg L^{-1} (m/z 150 a 600).

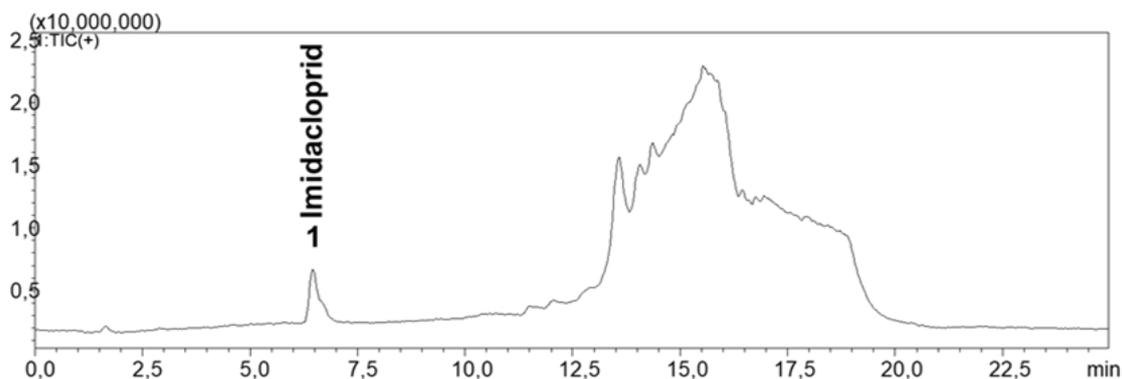


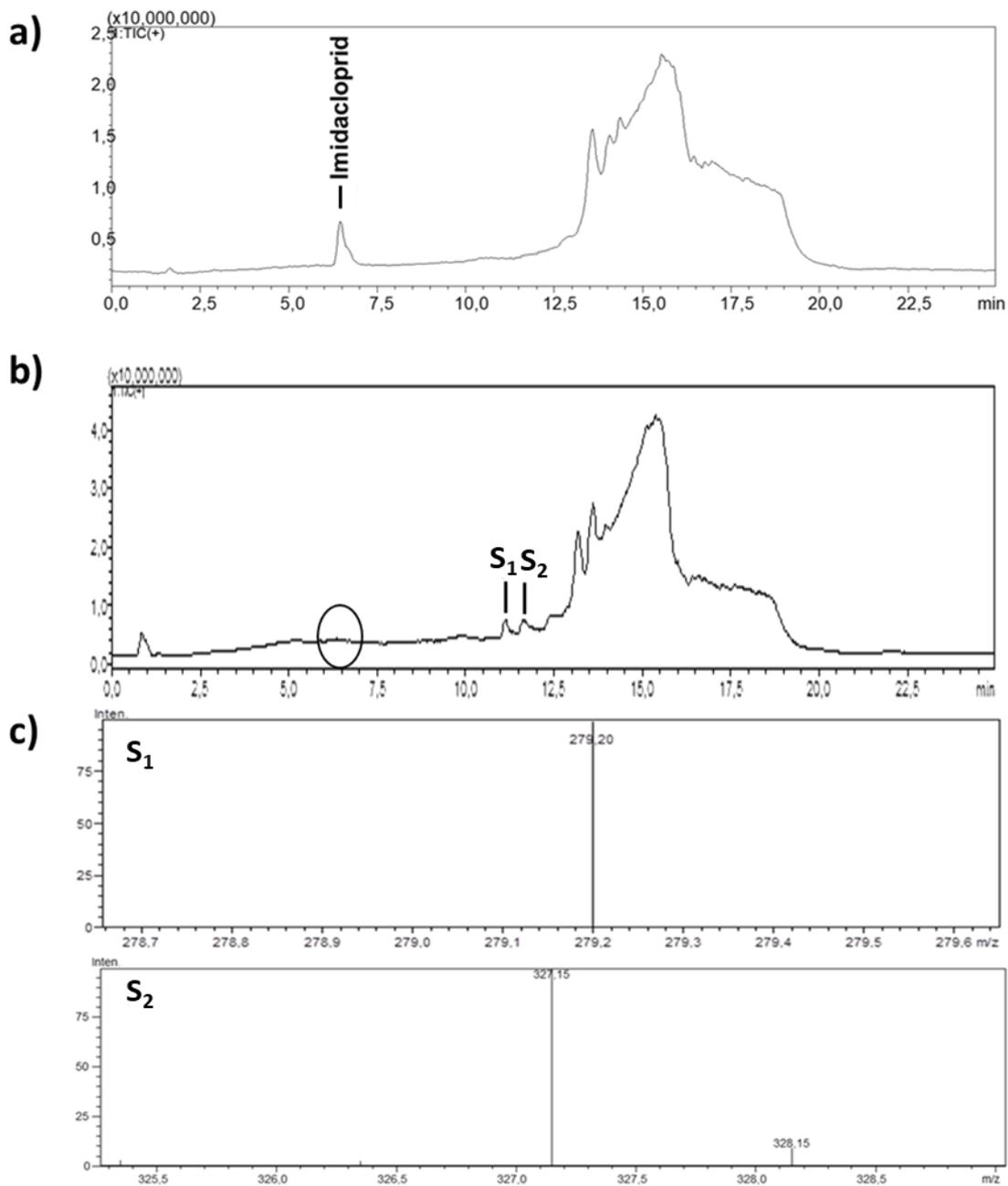
Tabela 17: íons de maior intensidade para os espectros 1 e 2 da análise da solução comercial.

Inseticida	Massa exata (u)	aduto	m/z	Tempo de retenção (min)
Imidacloprido	255,6	$[M + H^+]$	256,2	6,46

A Figura 21a e 21b apresentam uma comparação entre os cromatogramas. O pico do imidacloprido presente na Figura 21a, na solução comercial e no $t_r = 6,46$, não está presente na Figura 21b da solução degradada, ou seja, sugere que a degradação do imidacloprido foi alcançada em 60 min.

Além disso, a análise por LC-MS da solução degradada do imidacloprido apresentou dois intermediários de degradação (S_1 e S_2) em diferentes tempos de retenção: S_1) m/z 279,20 com $t_r = 11,1$ e S_2) m/z 327,15 com $t_r = 11,6$, esses tempos de retenção superiores ao imidacloprido confirmam que são mais apolares que o composto de partida.

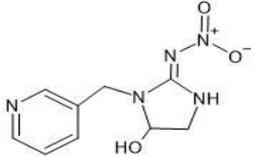
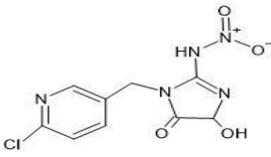
Figura 21: Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) modo positivo da **a)** solução comercial de imidacloprido a 50 mg L⁻¹, **b)** solução degradada de imidacloprido (tempo de degradação de 60 min) e **c)** os espectros de massas I e II, obtidos na análise exploratória da solução degradada de imidacloprido 50 mg L⁻¹ (m/z 150 a 600).



Com base no trabalho de Cheng *et al.* [141] e Fernandes *et al.* [142] que investigaram os subprodutos do imidacloprido, foi possível propor as duas estruturas químicas que estão descritas na Tabela 18. Foi observado que embora o imidacloprido possua grupos funcionais como nitro, cloropiridina,

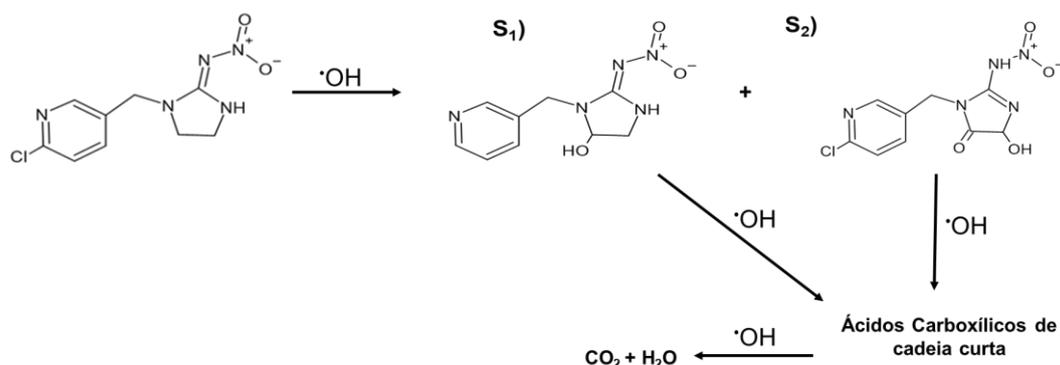
imidazol e metileno, o imidazol é o sítio mais reativo [141,142]. Cheng *et al.* [141] relataram que um possível subproduto para o S₁, formado através da hidroxilação, é o imidacloprido-ureia. Fernandes *et al.* [142] identificaram uma variedade de compostos como ácidos maleico, oxâmico, malônico, glicólico, fórmico, acético e dicloroacético.

Tabela 18: íons de maior intensidade para os espectros 1 e 2 da análise da amostra degradada.

Massa exata (u)	aduto	m/z	Tempo de retenção (min)	Estruturas químicas Propostas
237	[M + H ⁺ + Na ⁺ + H ₂ O]	279,2	11,1	
285	[M + H ⁺ + Na ⁺ + H ₂ O]	327,2	11,8	

A partir dos produtos identificados foi possível propor um mecanismo para a degradação do IMD, apresentado na Figura 22, que ocorre por meio da hidroxilação.

Figura 22: Mecanismo proposto para a degradação do imidacloprido.



4.4 Testes de toxicidade

4.4.1 *Ecological Structure-Activity Relationship (ECOSAR)*

O ECOSAR é um software que estima a ecotoxicidade aquática (aguda e crônica) de um produto químico para organismos aquáticos como peixes, invertebrados aquáticos e plantas aquáticas, usando as relações quantitativas de estrutura-atividade [110]. Dessa maneira, a toxicidade aguda e crônica do imidacloprido e das duas estruturas propostas como subprodutos da degradação foram avaliadas para três organismos, peixes, dáfnias e algas.

A Tabela 20 apresenta os dados de toxicidades previstas para os compostos. A toxicidade aguda corresponde a efeitos de curto prazo e toxicidade crônica a longo prazo. Os resultados estão classificados em cores de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), as concentrações em verde correspondem ao efeito não tóxico ($>100 \text{ mg L}^{-1}$), amarelo ao nocivo ($10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$), laranja ao tóxico ($1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$) e vermelho ao muito tóxico ($<1 \text{ mg L}^{-1}$). Além disso, as classes identificadas nas estruturas do IMD e subprodutos foram: aminas alifáticas, halopiridinas, neonicotinóides, orgânicos neutros e amidas.

Tabela 19: Toxicidades agudas e crônicas previstas de imidacloprido e seus produtos de degradação pelo programa ECOSAR [110]. Inserção: classificação de toxicidade de acordo com o GHS [143].

Compostos	Classes do ECOSAR	Toxicidade aguda (mg L ⁻¹)			Toxicidade crônica (mg L ⁻¹)		
		Peixes (CL ₅₀ -96h)	Dáfnias (CL ₅₀ -48h)	Algas (CE ₅₀ -96h)	Peixes (VC)	Dáfnias (VC)	Algas (VC)
IMD	Aminas alifáticas	437	44	50,7	42,5	3,07	14,9
	Halopiridinas	5,13	2,81	-	5,21	0,218	-
	Neonicotinóides	417	121	73,4	214	6,75	3,86
	Orgânicos neutros	4,17x10 ³	2,07x10 ³	889	348	139	173
S ₁	Aminas alifáticas	6,61x10 ⁴	4,50x10 ³	1,12x10 ⁴	2,12x10 ⁴	215	2,49x10 ³
	Orgânicos neutros	4,09x10 ⁶	1,49x10 ⁶	1,77x10 ⁵	2,37x10 ⁵	4,21x10 ⁴	1,72x10 ⁴
S ₂	Amidas	2,76x10 ⁴	4,40x10 ⁴	1,02x10 ³	86,5	2,20x10 ³	155
	Orgânicos neutros	1,96x10 ⁵	8,25x10 ⁴	1,77x10 ⁴	1,35x10 ⁴	3,49x10 ³	2,38x10 ³

Onde: S₁ e S₂ = subprodutos encontrados na análise por LC-MS (*mz* 279,2 e *mz* 327,2); IMD = imidacloprido; CL₅₀ = concentração letal média a 50% dos organismos; CE₅₀ = concentração eficaz, que engloba letalidade e inibição, a 50% dos organismos; VC = valor crônico.

■	Não Tóxico (>100 mg L ⁻¹)
■	Nocivo (10-100 mg L ⁻¹)
■	Tóxico (1-10 mg L ⁻¹)
■	Muito tóxico (<1 mg L ⁻¹)

Os resultados revelaram que o imidacloprido pode causar toxicidade aguda e crônica para os três níveis tróficos estudados: peixes, dáfnias e algas. A halopiridina presente na estrutura química do imidacloprido foi o grupo mais prejudicial para organismos aquáticos, sendo mais prejudicial às dáfnias, classificado como muito tóxico a longo prazo em concentração 0,218 mg L⁻¹ e a curto prazo tóxico com concentração 2,81 mg L⁻¹.

O resultado está de acordo com o trabalho experimental de Tisler *et al.* [144] que estudaram os perigos potenciais do IMD grau analito e comercial para peixe, dáfnia e algas e provaram que a dáfnia foi a espécie mais sensível. Para o imidacloprido grau analítico, a *Daphnia magna* apresentou CE₅₀-48h de 56,6 mg L⁻¹, seguido por *zebrafish* com CE₅₀-96h de 241 mg L⁻¹ e *Desmodesmus subspicatus* com Cl₅₀-72h (concentração de inibição) 389 mg L⁻¹. Para o comercial, *Daphnia magna* apresentou CE₅₀-48h de 0,018 mg L⁻¹, *zebrafish* CE₅₀-96h de 0,107 mg L⁻¹ e *Desmodesmus subspicatus* Cl₅₀-72h de 0,058 mg L⁻¹. Os resultados do estudo apontaram maior toxicidade da formulação comercial em

relação ao grau analítico, reforçando a necessidade de investigar a toxicidade de produtos comerciais, como é o caso do presente estudo.

Vignet *et al.* [145] expuseram peixes *zebrafish* e *medaka* a uma faixa de concentração de imidacloprido mais próxima das faixas encontradas no ambiente, durante 5 e 14 dias com concentrações de 0,0002 a 2 mg L⁻¹ de imidacloprido. Os autores constataram que embora anomalias e lesão não tenham sido observadas para o *zebrafish*, para o *medaka* a concentração de 0,0002 µg L⁻¹ de imidacloprido resultou em 67% das anomalias totais apresentadas e mais de 80% dessas anomalias foram constatadas em concentrações ≥ 0,002 mg L⁻¹. O estudo conclui que é importante levar em consideração as diferenças de sensibilidade das espécies.

Com relação a Tabela 20, o subproduto 1 (S₁, *m/z* 279,2) não apresentou nenhuma toxicidade para os organismos aquáticos, pode-se sugerir que esse resultado é devido à reação de hidroxilação do anel imidazol (Figura 22), a qual foi referida por Cheng *et al.* [141] como uma reação de desintoxicação. Já o subproduto 2 (S₂, *m/z* 327,2) exibiu toxicidade crônica aos peixes devido ao grupo amida (Figura 22) classificado como nocivo em concentração 86,5 mg L⁻¹.

Zhang *et al.* [128] utilizaram o ECOSAR para avaliar a ecotoxicidade do imidacloprido e seus produtos intermediários. Eles classificaram o IMD como tóxico para dáfrias e algas, já a ecotoxicidade de todos os produtos intermediários é bem inferior à do IMD. Além disso, segundo os autores, subprodutos com elementos N, Cl e H podem ser convertidos em íons inorgânicos, tal como NO₃⁻, NH₄⁺ e Cl⁻. Cheng *et al.* [141] empregaram o ECOSAR para avaliar a toxicidade dos produtos obtidos. *Daphnia* foi a mais sensível a IMD e seus subprodutos, seguida por peixes e algas verdes. Concluíram que dentre todos os subprodutos, apenas os *m/z* 208 e *m/z* 210,5 têm toxicidade elevada para peixes e dáfrias, sendo o último deles o mais tóxico devido a redução do grupo nitro.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os eletrodos de diamante dopado com boro, platina e óxidos metálicos mistos foram avaliados para degradar imidacloprido via POAE,

utilizando um híbrido magnético como fonte de ferro para o processo EF-heterogêneo.

A proposta de síntese do HMG empregando a água rica em MON como solvente revelou-se eficaz na formação do material híbrido magnético, conforme evidenciado pelas técnicas de caracterização de DRX, RAMAN e FTIR.

Os experimentos eletroquímicos utilizando o DDB apresentaram maior eficiência para todos os efeitos e 99,0% de degradação de imidacloprido. Além disso, o efeito da massa do catalisador comprovou que a maior influência de degradação é exercida pela OE-H₂O₂ e não pela reação de Fenton.

Ao final do tratamento, o imidacloprido não foi mais detectado e dois subprodutos dele puderam ser identificados por análise de LC-MS.

A análise de toxicidade por meio do ECOSAR confirmou que o IMD pode causar toxicidade aguda e crônica para peixes, dáfnias e algas. O S₁ não apresentou toxicidade aos níveis tróficos estudados e o S₂ foi classificado como nocivo aos peixes.

Este trabalho contribuiu no entendimento dos POAE, os quais mostraram-se excelentes na degradação de imidacloprido em meios aquosos.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Quantificar a produção do radical hidroxila.
- Publicar artigo em periódico especializado Qualis A.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Ataei, M.; Abdollahi, M. A Systematic Review of Mechanistic Studies on the Relationship between Pesticide Exposure and Cancer Induction. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2022**, *456*, 116280.
- [2] Paumgarten, F.J.R. Pesticides and Public Health in Brazil. *Curr. Opin. Toxicol.*, **2020**, *22*, 7–11.
- [3] Horak, I.; Horn, S.; Pieters, R. Agrochemicals in Freshwater Systems and Their Potential as Endocrine Disrupting Chemicals: A South African Context. *Environ. Pollut.*, **2021**, *268*, 115718.

- [4] Costa, C.; Teodoro, M.; Rugolo, C.A.; Alibrando, C.; Giambò, F.; Briguglio, G.; Fenga, C. MicroRNAs Alteration as Early Biomarkers for Cancer and Neurodegenerative Diseases: New Challenges in Pesticides Exposure. *Toxicol. Reports*, **2020**, *7*, 759–767.
- [5] IBAMA, I.B. do M.A. e R.N.R. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos> (accessed Nov 27, 2022).
- [6] Lee, Y.-J.; Kang, J.-K.; Park, S.-J.; Lee, C.-G.; Moon, J.-K.; Alvarez, P.J.J. Photocatalytic Degradation of Neonicotinoid Insecticides Using Sulfate-Doped Ag₃PO₄ with Enhanced Visible Light Activity. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *402*, 126183.
- [7] Serrano, E.; Munoz, M.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A. Fast Oxidation of the Neonicotinoid Pesticides Listed in the EU Decision 2018/840 from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *235*, 116168.
- [8] Humann-Guillemot, S.; Laurent, S.; Bize, P.; Roulin, A.; Glauser, G.; Helfenstein, F. Contamination by Neonicotinoid Insecticides in Barn Owls (*Tyto Alba*) and Alpine Swifts (*Tachymarptis Melba*). *Sci. Total Environ.*, **2021**, 147403.
- [9] Zhou, W.; Yue, M.; Liu, Q.; Wang, F.; Liu, L.; Wang, L.; Liu, X.; Zheng, M.; Xiao, H.; Bai, Q.; Gao, J. Measuring Urinary Concentrations of Neonicotinoid Insecticides by Modified Solid-Phase Extraction–Ultrahigh Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry: Application to Human Exposure and Risk Assessment. *Chemosphere*, **2021**, *273*, 129714.
- [10] Han, W.; Tian, Y.; Shen, X. Human Exposure to Neonicotinoid Insecticides and the Evaluation of Their Potential Toxicity: An Overview. *Chemosphere*, **2018**, *192*, 59–65.
- [11] Morrissey, C.A.; Mineau, P.; Devries, J.H.; Sanchez-Bayo, F.; Liess, M.; Cavallaro, M.C.; Liber, K. Neonicotinoid Contamination of Global Surface Waters and Associated Risk to Aquatic Invertebrates: A Review. *Environ.*

Int., **2015**, 74, 291–303.

- [12] IBAMA. Avaliação de Risco Ambiental Do Ingrediente Ativo Imidacloprido Para Insetos Polinizadores - Parecer Técnico N° Sei Ibama 6220406. *Instituto Brasileiro De Recursos Naturais Renováveis - Ibama*, **2019**, 1–298.
- [13] Almeida, É.C.; Passos, L.S.; Vieira, C.E.D.; Acayaba, R.D.; Montagner, C.C.; Pinto, E.; Martinez, C.B. dos R.; Fonseca, A.L. Can the Insecticide Imidacloprid Affect the Health of the Neotropical Freshwater Fish *Astyanax Altiparanae* (Teleostei: Characidae)? *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **2021**, 85, 103634.
- [14] Carneiro, L.S.; Martinez, L.C.; Oliveira, A.H. de; Cossolin, J.F.S.; Resende, M.T.C.S. de; Gonçalves, W.G.; Medeiros-Santana, L.; Serrão, J.E. Acute Oral Exposure to Imidacloprid Induces Apoptosis and Autophagy in the Midgut of Honey Bee *Apis Mellifera* Workers. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 815, 152847.
- [15] Patil, P.N.; Bote, S.D.; Gogate, P.R. Degradation of Imidacloprid Using Combined Advanced Oxidation Processes Based on Hydrodynamic Cavitation. *Ultrason. Sonochem.*, **2014**, 21, 1770–1777.
- [16] Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination—A Review. *Sci. Total Environ.*, **2011**, 409, 4141–4166.
- [17] Coledam, D.A.C.; Sánchez-Montes, I.; Silva, B.F.; Aquino, J.M. On the Performance of HOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺/UVA, and HOCl/UVC Processes Using in Situ Electrogenerated Active Chlorine to Mineralize the Herbicide Picloram. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, 227, 170–177.
- [18] Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review. *Water Res.*, **2018**, 139, 118–131.
- [19] Tufail, A.; Price, W.E.; Hai, F.I. A Critical Review on Advanced Oxidation Processes for the Removal of Trace Organic Contaminants: A Voyage from Individual to Integrated Processes. *Chemosphere*, **2020**, 260, 127460.

- [20] Thiam, A.; Sirés, I.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E. Decolorization and Mineralization of Allura Red AC Aqueous Solutions by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Elsevier B.V.*, **2015**.
- [21] Garrido, A.; Arias, C.; Lluí, P.; Centellas, F.; Á, E.B.; Mari, R. Mineralization of Salicylic Acid in Acidic Aqueous Medium by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Platinum and Boron-Doped Diamond as Anode and Cathodically Generated Hydrogen Peroxide. **2008**, *42*, 499–511.
- [22] dos Santos, A.J.; de Lima, M.D.; da Silva, D.R.; Garcia-Segura, S.; Martínez-Huitle, C.A. Influence of the Water Hardness on the Performance of Electro-Fenton Approach: Decolorization and Mineralization of Eriochrome Black T. *Electrochim. Acta*, **2016**, *208*, 156–163.
- [23] Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6570–6631.
- [24] Hosny, N.M.; Huddersman, K.; Atia, N.N.; El-Gizawy, S.M. Novel Heterogeneous Fenton's-Like Catalysis for Degradation of Colchicine Coupled with Extraction of Its Biologically Active Metabolite. *J. Mol. Liq.*, **2019**, *295*, 111870.
- [25] Cao, P.; Zhao, K.; Quan, X.; Chen, S.; Yu, H. Efficient and Stable Heterogeneous Electro-Fenton System Using Iron Oxides Embedded in Cu, N Co-Doped Hollow Porous Carbon as Functional Electrocatalyst. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *238*, 116424.
- [26] Engineering, C. ELECTROCATALYSIS IN THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION / COMBUSTION OF ORGANIC POLLUTANTS. **1994**, *39*, 1857–1862.
- [27] Kapałka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. Kinetic Modelling of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *J. Appl. Electrochem.*, **2007**, *38*, 7–16.
- [28] Acero, J.L.; Real, F.J.; Javier Benitez, F.; Matamoros, E. Degradation of Neonicotinoids by UV Irradiation: Kinetics and Effect of Real Water Constituents. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *211*, 218–226.

- [29] Mahai, G.; Wan, Y.; Xia, W.; Wang, A.; Shi, L.; Qian, X.; He, Z.; Xu, S. A Nationwide Study of Occurrence and Exposure Assessment of Neonicotinoid Insecticides and Their Metabolites in Drinking Water of China. *Water Res.*, **2021**, *189*, 116630.
- [30] Por, T.; Donaciones, I.O.; Del, A.P. Página 1 de 13. **2017**, *2020*, 1–13.
- [31] Klarich, K.L.; Pflug, N.C.; DeWald, E.M.; Hladik, M.L.; Kolpin, D.W.; Cwiertny, D.M.; LeFevre, G.H. Occurrence of Neonicotinoid Insecticides in Finished Drinking Water and Fate during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2017**, *4*, 168–173.
- [32] Cimino, A.M.; Boyles, A.L.; Thayer, K.A.; Perry, M.J. Effects of Neonicotinoid Pesticide Exposure on Human Health: A Systematic Review. *Environ. Health Perspect.*, **2017**, *125*, 155–162.
- [33] Wang, X.; Anadón, A.; Wu, Q.; Qiao, F.; Ares, I.; Martínez-Larrañaga, M.-R.; Yuan, Z.; Martínez, M.-A. Mechanism of Neonicotinoid Toxicity: Impact on Oxidative Stress and Metabolism. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **2018**, *58*, 471–507.
- [34] Zhang, Q.; Li, Z.; Chang, C.H.; Lou, J.L.; Zhao, M.R.; Lu, C. Potential Human Exposures to Neonicotinoid Insecticides: A Review. *Environ. Pollut.*, **2018**, *236*, 71–81.
- [35] Zheng, M.; Qin, Q.; Zhou, W.; Liu, Q.; Zeng, S.; Xiao, H.; Bai, Q.; Gao, J. Metabolic Disturbance in Hippocampus and Liver of Mice: A Primary Response to Imidacloprid Exposure. *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, 5713.
- [36] Domínguez, J.R.; González, T.; Correia, S.; Domínguez, E.M. Sonochemical Degradation of Neonicotinoid Pesticides in Natural Surface Waters. Influence of Operational and Environmental Conditions. *Environ. Res.*, **2021**, *197*, 111021.
- [37] Žabar, R.; Komel, T.; Fabjan, J.; Kralj, M.B.; Trebše, P. Photocatalytic Degradation with Immobilised TiO₂ of Three Selected Neonicotinoid Insecticides: Imidacloprid, Thiamethoxam and Clothianidin. *Chemosphere*, **2012**, *89*, 293–301.

- [38] Zhang, C.; Li, F.; Wen, R.; Zhang, H.; Elumalai, P.; Zheng, Q.; Chen, H.; Yang, Y.; Huang, M.; Ying, G. Heterogeneous Electro–Fenton Using Three–Dimension NZVI–BC Electrodes for Degradation of Neonicotinoid Wastewater. *Water Res.*, **2020**, *182*, 115975.
- [39] Fernández de Dios, M.Á.; Rosales, E.; Fernández-Fernández, M.; Pazos, M.; Sanromán, M.Á. Degradation of Organic Pollutants by Heterogeneous Electro-Fenton Process Using Mn-Alginate Composite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2015**, *90*, 1439–1447.
- [40] He, Q.; Zhao, H. Imidacloprid (I) in Several Aqueous Co-Solvent Mixtures: Solubility, Solvent Effect, Solvation Thermodynamics and Enthalpy–Entropy Compensation. *J. Mol. Liq.*, **2021**, *338*, 116781.
- [41] I13 - Imidacloprido — Português (Brasil) <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/g-h-i/4400json-file-1/view> (accessed May 10, 2022).
- [42] BRASIL; IBAMA. Perfil Ambiental - Imidacloprido. *Ibama - Mma*, **2019**, *24*.
- [43] Sumon, K.A.; Ritika, A.K.; Peeters, E.T.H.M.; Rashid, H.; Bosma, R.H.; Rahman, M.S.; Fatema, M.K.; Van den Brink, P.J. Effects of Imidacloprid on the Ecology of Sub-Tropical Freshwater Microcosms. *Environ. Pollut.*, **2018**, *236*, 432–441.
- [44] Mineau, P. Neonicotinoids in California Their Use and Threats to the State’s Aquatic Ecosystems and Pollinators, with a Focus on Neonic-Treated Seeds. **2021**.
- [45] Struger, J.; Grabuski, J.; Cagampan, S.; Sverko, E.; McGoldrick, D.; Marvin, C.H. Factors Influencing the Occurrence and Distribution of Neonicotinoid Insecticides in Surface Waters of Southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, **2017**, *169*, 516–523.
- [46] Sposito, J.C.V.; Montagner, C.C.; Casado, M.; Navarro-Martín, L.; Jut Solórzano, J.C.; Piña, B.; Grisolia, A.B. Emerging Contaminants in Brazilian Rivers: Occurrence and Effects on Gene Expression in Zebrafish (*Danio Rerio*) Embryos. *Chemosphere*, **2018**, *209*, 696–704.

- [47] UFMG - INCT Sustentáveis. Principais métodos de tratamento de esgoto <https://etes-sustentaveis.org/metodos-tratamento-de-esgoto/> (accessed Nov 10, 2022).
- [48] Química, P.D.E.P.E.M.; Henrique, C.; Fernandes, M.; Sp, S.C. Universidade Federal de São Carlos. **2021**.
- [49] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Systems, S.E.; Court, R.C.; Lr, O.; Tumas, W.; Tolman, C.A. FEATURE ARTICL: Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **1996**, *1*, 13–17.
- [50] Report, I.T.; Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumas, W.; Tolman, C.A. FIGURES-OF-MERIT FOR THE TECHNICAL DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ADVANCED ELECTRIC- AND SOLAR-DRIVEN SYSTEMS † Prepared for Publication by Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric. **2001**, *73*, 627–637.
- [51] Garcia-Segura, S.; Lima, Á.S.; Cavalcanti, E.B.; Brillas, E. Anodic Oxidation, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Degradations of Pyridinium- and Imidazolium-Based Ionic Liquids in Waters Using a BDD/Air-Diffusion Cell. *Electrochim. Acta*, **2016**, *198*, 268–279.
- [52] Li, J.; Li, Y.; Xiong, Z.; Yao, G.; Lai, B. The Electrochemical Advanced Oxidation Processes Coupling of Oxidants for Organic Pollutants Degradation: A Mini-Review. *Chinese Chem. Lett.*, **2019**, *30*, 2139–2146.
- [53] Vasudevan, S.; Oturan, M.A. Electrochemistry: As Cause and Cure in Water Pollution—an Overview. *Environ. Chem. Lett.*, **2014**, *12*, 97–108.
- [54] Moreira, F.C.; Boaventura, R.A.R.; Brillas, E.; Vilar, V.J.P. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review on Their Application to Synthetic and Real Wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, *202*, 217–261.
- [55] Belhadj Tahar, N.; Savall, A. Electrochemical Removal of Phenol in Alkaline Solution. Contribution of the Anodic Polymerization on Different Electrode Materials. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 4809–4816.

- [56] Martínez-Huitle, C.A.; Panizza, M. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Curr. Opin. Electrochem.*, **2018**, *11*, 62–71.
- [57] He, Y.; Lin, H.; Guo, Z.; Zhang, W.; Li, H.; Huang, W. Recent Developments and Advances in Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *212*, 802–821.
- [58] Cornejo, O.M.; Murrieta, M.F.; Castañeda, L.F.; Nava, J.L. Characterization of the Reaction Environment in Flow Reactors Fitted with BDD Electrodes for Use in Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Critical Review. *Electrochim. Acta*, **2020**, *331*, 135373.
- [59] Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M.A.; Rodrigo, M.A.; Panizza, M. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21*, 8336–8367.
- [60] Brillas, E., & Mart, C.A. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*; Enric Brillas, C.A.M.-H., Ed.; Vol. 8.; John Wiley & Sons, **2011**.
- [61] Gonzaga, I.M.D.; Moratalla, A.; Eguiluz, K.I.B.; Salazar-Banda, G.R.; Cañizares, P.; Rodrigo, M.A.; Saez, C. Novel Ti/RuO₂/IrO₂ Anode to Reduce the Dangerousness of Antibiotic Polluted Urines by Fenton-Based Processes. *Chemosphere*, **2021**, *270*, 129344.
- [62] Fóti, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Perret, A.; Haenni, W. Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, *2*, 228–230.
- [63] Nguyen, D.D.D.; Huynh, K.A.; Nguyen, X.H.; Nguyen, T.P. Imidacloprid Degradation by Electro-Fenton Process Using Composite Fe₃O₄–Mn₃O₄ Nanoparticle Catalyst. *Res. Chem. Intermed.*, **2020**, *46*, 4823–4840.
- [64] Martínez-Huitle, C.A.; Rodrigo, M.A.; Sirés, I.; Scialdone, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 13362–13407.

- [65] Karaçali, A.; Muñoz-Morales, M.; Kalkan, S.; Körbahti, B.K.; Saez, C.; Cañizares, P.; Rodrigo, M.A. A Comparison of the Electrolysis of Soil Washing Wastes with Active and Non-Active Electrodes. *Chemosphere*, **2019**, *225*, 19–26.
- [66] Dória, A.R.; Santos, G.O.S.; Pelegrinelli, M.M.S.; Silva, D.C.; de Matos, D.B.; Cavalcanti, E.B.; Silva, R.S.; Salazar-Banda, G.R.; Eguiluz, K.I.B. Improved 4-Nitrophenol Removal at Ti/RuO₂–Sb₂O₄–TiO₂ Laser-Made Anodes. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *28*, 23634–23646.
- [67] Shestakova, M.; Bonete, P.; Gómez, R.; Sillanpää, M.; Tang, W.Z. Novel Ti/Ta₂O₅–SnO₂ Electrodes for Water Electrolysis and Electrocatalytic Oxidation of Organics. *Electrochim. Acta*, **2014**, *120*, 302–307.
- [68] Gonzaga, I.M.D.; Dória, A.R.; Vasconcelos, V.M.; Souza, F.M.; dos Santos, M.C.; Hammer, P.; Rodrigo, M.A.; Eguiluz, K.I.B.; Salazar-Banda, G.R. Microwave Synthesis of Ti/(RuO₂)_{0.5}(IrO₂)_{0.5} Anodes: Improved Electrochemical Properties and Stability. *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, *874*, 114460.
- [69] Zhang, C.; Zhou, M.; Ren, G.; Yu, X.; Ma, L.; Yang, J.; Yu, F. Heterogeneous Electro-Fenton Using Modified Iron–Carbon as Catalyst for 2,4-Dichlorophenol Degradation: Influence Factors, Mechanism and Degradation Pathway. *Water Res.*, **2015**, *70*, 414–424.
- [70] Dai, C.; Shi, S.; Chen, D.; Liu, J.; Huang, L.; Zhang, J.; Feng, Y. Study on the Mechanism of Tetracycline Removal in Electrocoagulation Coupled with Electro-Fenton Reaction System with Fe Anode and Carbon Nanotube Cathode. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 131045.
- [71] Lu, J.; Chen, Z.; Ayele, B.A.; Liu, X.; Chen, Q. Electrocatalytic Activities of Engineered Carbonaceous Cathodes for Generation of Hydrogen Peroxide and Oxidation of Recalcitrant Reactive Dye. *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, *878*, 114579.
- [72] Xu, H.; Guo, H.; Chai, C.; Li, N.; Lin, X.; Xu, W. Anodized Graphite Felt as an Efficient Cathode for In-Situ Hydrogen Peroxide Production and Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B. *Chemosphere*, **2022**, *286*, 131936.

- [73] Moraes, A.; Souza, R.F.B. De; Reis, R.M.; Rocha, R.S.; Gaubeur, I. Applied Catalysis A: General Degradation of Dipyrone via Advanced Oxidation Processes Using a Cerium Nanostructured Electrocatalyst Material. **2013**, *463*, 256–261.
- [74] Guzm, J.L.; Manríquez, J. Electrochimica Acta Air Diffusion Electrodes Based on Synthetized Mesoporous Carbon for Application in Amoxicillin Degradation by Electro-Fenton and Solar Photo Electro-Fenton. **2018**, *269*, 232–240.
- [75] Akerdi, A.G.; Es'haghzade, Z.; Bahrami, S.H.; Arami, M. Comparative Study of GO and Reduced GO Coated Graphite Electrodes for Decolorization of Acidic and Basic Dyes from Aqueous Solutions through Heterogeneous Electro-Fenton Process. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 2313–2324.
- [76] Barhoumi, N.; Labiadh, L.; Oturan, M.A.; Oturan, N.; Gadri, A.; Ammar, S.; Brillas, E. Electrochemical Mineralization of the Antibiotic Levofloxacin by Electro-Fenton-Pyrite Process. *Chemosphere*, **2015**, *141*, 250–257.
- [77] Gopinath, A.; Pisharody, L.; Papat, A.; Nidheesh, P.V. Supported Catalysts for Heterogeneous Electro-Fenton Processes: Recent Trends and Future Directions. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2022**, *26*, 100981.
- [78] Poza-Nogueiras, V.; Rosales, E.; Pazos, M.; Sanromán, M.Á. Current Advances and Trends in Electro-Fenton Process Using Heterogeneous Catalysts – A Review. *Chemosphere*, **2018**, *201*, 399–416.
- [79] Ganiyu, S.O.; Huong Le, T.X.; Bechelany, M.; Oturan, N.; Papirio, S.; Esposito, G.; van Hullebusch, E.; Cretin, M.; Oturan, M.A. Electrochemical Mineralization of Sulfamethoxazole over Wide PH Range Using FeII/FeIII LDH Modified Carbon Felt Cathode: Degradation Pathway, Toxicity and Reusability of the Modified Cathode. *Chem. Eng. J.*, **2018**, *350*, 844–855.
- [80] Zhao, H.; Wang, Y.; Wang, Y.; Cao, T.; Zhao, G. Electro-Fenton Oxidation of Pesticides with a Novel Fe₃O₄@Fe₂O₃/Activated Carbon Aerogel Cathode: High Activity, Wide PH Range and Catalytic Mechanism. *Appl. Catal. B Environ.*, **2012**, *125*, 120–127.

- [81] Iglesias, O.; Dios, M.A.F. de; Tavares, T.; Sanromán, M.A.; Pazos, M. Heterogeneous Electro-Fenton Treatment: Preparation, Characterization and Performance in Groundwater Pesticide Removal. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *27*, 276–282.
- [82] Turabik, M.; Oturan, N.; Gözmen, B.; Oturan, M.A. Efficient Removal of Insecticide “Imidacloprid” from Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21*, 8387–8397.
- [83] Soltani, T.; Entezari, M.H. Solar-Fenton Catalytic Degradation of Phenolic Compounds by Impure Bismuth Ferrite Nanoparticles Synthesized via Ultrasound. *Chem. Eng. J.*, **2014**, *251*, 207–216.
- [84] Xu, L.J.; Chu, W.; Gan, L. Environmental Application of Graphene-Based CoFe₂O₄ as an Activator of Peroxymonosulfate for the Degradation of a Plasticizer. *Chem. Eng. J.*, **2015**, *263*, 435–443.
- [85] Mendes, P.S.F.; Silva, J.M.; Ribeiro, M.F.; Daudin, A.; Bouchy, C. Synergies , Cooperation and Other Effects : A Review for Hydroconversion Catalysts. *Catal. Today*, **2020**, *356*, 260–270.
- [86] José, N.M. Revisão. **2005**, *28*, 281–288.
- [87] Kumar, D.H.; Yun, Y. Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents : Alternative Future Materials for Water Purification? *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *315*, 90–111.
- [88] Soufi, A.; Hajjaoui, H.; Elmoubarki, R.; Abdennouri, M. Applied Surface Science Advances Spinel Ferrites Nanoparticles : Synthesis Methods and Application in Heterogeneous Fenton Oxidation of Organic Pollutants – A Review. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2021**, *6*, 100145.
- [89] Severe Retrobulbar Pain in an Undiagnosed Patient of Atypical Fracture of Sphenozygomatic Region. **2017**, *00*, 2502.
- [90] Photodegradation of Textile Dye Using Magnetically Recyclable Heterogeneous Spinel Ferrites Rimi Sharma and Sonal Singhal *.
- [91] Cruz, D.R.S.; Jesus, G.K. De; Santos, C.A.; Silva, W.R.; Wisniewski, A.; Cunha, G.C.; Rom, L.P.C. Chemosphere Magnetic Nanostructured

- Material as Heterogeneous Catalyst for Degradation of AB210 Dye in Tannery Wastewater by Electro-Fenton Process. **2021**, 280.
- [92] Vinosha, P.A.; Manikandan, A.; Judith, A.S.; Dinesh, A.; Nirmala, G.F.; Preetha, A.C.; Slimani, Y.; Almessiere, M.A.; Baykal, A.; Xavier, B. Review on Recent Advances of Zinc Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis Characterization and Diverse Applications. *Ceram. Int.*, **2021**, 47, 10512–10535.
- [93] Lee, K.; Lee, J.; Jung, B.M.; Park, B.; Kim, T.; Lee, S.B. Applied Surface Science Preparation of Magnetic Metal and Graphene Hybrids with Tunable Morphological, Structural and Magnetic Properties. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 478, 733–736.
- [94] Shen, W.; Ren, B.; Wu, S.; Wang, W.; Zhou, X. Applied Surface Science Facile Synthesis of RGO / $\text{SmFe}_5\text{O}_{12}$ / CoFe_2O_4 Ternary Nanocomposites: Composition Control for Superior Broadband Microwave Absorption Performance. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 453, 464–476.
- [95] Naghshbandi, Z.; Arsalani, N.; Zakerhamidi, M.S.; Geckeler, K.E. In Recent Year, the Research Is Focused on the Nanostructured Catalyst with Increase. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 4.
- [96] dos Santos, C.A.; de Souza Cruz, D.R.; da Silva, W.R.; de Jesus, G.K.; Santos, A.F.; da Cunha, G.C.; Wisniewski, A.; Romão, L.P.C. Heterogeneous Electro-Fenton Process for Degradation of Bisphenol A Using a New Graphene/Cobalt Ferrite Hybrid Catalyst. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**.
- [97] Gu, X.; Zhao, Y.; Sun, K.; Vieira, C.L.Z.; Jia, Z.; Cui, C.; Wang, Z.; Walsh, A.; Huang, S. Method of Ultrasound-Assisted Liquid-Phase Exfoliation to Prepare Graphene. *Ultrason. Sonochem.*, **2019**, 58, 104630.
- [98] Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339–1339.
- [99] Coleman, J.N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3680–3695.

- [100] Backes, C.; Higgins, T.M.; Kelly, A.; Boland, C.; Harvey, A.; Hanlon, D.; Coleman, J.N. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 243–255.
- [101] Castarlenas, S.; Rubio, C.; Mayoral, Á.; Téllez, C.; Coronas, J. Few-Layer Graphene by Assisted-Exfoliation of Graphite with Layered Silicate. *Carbon N. Y.*, **2014**, *73*, 99–105.
- [102] O'Neill, A.; Khan, U.; Nirmalraj, P.N.; Boland, J.; Coleman, J.N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 5422–5428.
- [103] Cruz, D.R.S.; Santos, B.T.J.; Cunha, G.C.; Romão, L.P.C. Green Synthesis of a Magnetic Hybrid Adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of Chromium from Industrial Effluent and Evaluation of the Catalytic Potential of Recovered Chromium Ions. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, *334*, 76–85.
- [104] da Costa Cunha, G.; Romão, L.P.C.; Macedo, Z.S. Production of Alpha-Alumina Nanoparticles Using Aquatic Humic Substances. *Powder Technol.*, **2014**, *254*, 344–351.
- [105] Dória, A.R.; Gonzaga, I.M.D.; Santos, G.O.S.; Pupo, M.; Silva, D.C.; Silva, R.S.; Rodrigo, M.A.; Eguiluz, K.I.B.; Salazar-Banda, G.R. Ultra-Fast Synthesis of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ Anodes with Superior Electrochemical Properties Using an Ionic Liquid and Laser Calcination. *Chem. Eng. J.*, **2021**, *416*, 129011.
- [106] Chai, X.-S.; Hou, Q.; Luo, Q.; Zhu, J.. Rapid Determination of Hydrogen Peroxide in the Wood Pulp Bleaching Streams by a Dual-Wavelength Spectroscopic Method. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *507*, 281–284.
- [107] Vichapong, J.; Burakham, R.; Srijaranai, S. Talanta Vortex-Assisted Surfactant-Enhanced-Emulsion in Ionic Liquid – Liquid Microextraction with Solid Phase Extraction of Fluorinated Organic Droplet Combined with HPLC for the Determination of Neonicotinoid Pesticides. *Talanta*, **2013**, *117*, 221–228.
- [108] Matos, T.; Schultz, J.; Khan, M.; Zanoelo, E.; Mangrich, A.; Araújo, B.; Navickiene, S.; Romão, L. Using Magnetized (Fe₃O₄ / Biochar

- Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2017**.
- [109] Metrologia, I.N. de; (INMETRO), N. e Q.I. ORIENTAÇÕES SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS, **2003**, 1–36.
- [110] ECOSAR. ECOlogical Structure-Activity Relationship Model (ECOSAR) Class Program. *U.S. Environ. Prot. Agency*, **2011**.
- [111] Liu, M.; Zhang, X.; Wu, W.; Liu, T.; Liu, Y.; Guo, B.; Zhang, R. One-Step Chemical Exfoliation of Graphite to ~100% Few-Layer Graphene with High Quality and Large Size at Ambient Temperature. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *355*, 181–185.
- [112] Wu, W.; Liu, M.; Gu, Y.; Guo, B.; Ma, H.; Wang, P.; Wang, X.; Zhang, R. Fast Chemical Exfoliation of Graphite to Few-Layer Graphene with High Quality and Large Size via a Two-Step Microwave-Assisted Process. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *381*, 122592.
- [113] Anwar, A.; Mohammed, B.S.; Wahab, M.A.; Liew, M.S. Enhanced Properties of Cementitious Composite Tailored with Graphene Oxide Nanomaterial - A Review. *Dev. Built Environ.*, **2020**, *1*, 100002.
- [114] Zhang, Y.; Chen, Z.; Wu, P.; Duan, Y.; Zhou, L.; Lai, Y.; Wang, F.; Li, S. Three-Dimensional Heterogeneous Electro-Fenton System with a Novel Catalytic Particle Electrode for Bisphenol A Removal. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *393*, 120448.
- [115] Chen, H.; Du, W.; Liu, J.; Qu, L.; Li, C. Efficient Room-Temperature Production of High-Quality Graphene by Introducing Removable Oxygen Functional Groups to the Precursor. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 1244–1253.
- [116] Lee, D.S.; Riedl, C.; Krauss, B.; Klitzing, K. Von; Starke, U.; Smet, J.H. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂. *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 4320–4325.
- [117] Singh, P.K.; Sharma, K.; Singh, P.K. Electro-Magneto-Chemical Synthesis and Characterization of Thermally Reduced Graphene Oxide: Influence of Magnetic Field and Cyclic Thermal Loading on Microstructural Properties.

- J. Solid State Chem.*, **2022**, 123219.
- [118] Liang, Y.; Liu, J.; Wang, L.; Wan, Y.; Shen, J.; Bai, Q. Metal Affinity-Carboxymethyl Cellulose Functionalized Magnetic Graphene Composite for Highly Selective Isolation of Histidine-Rich Proteins. *Talanta*, **2019**, *195*, 381–389.
- [119] Cunha, G. da C.; Goveia, D.; Romão, L.P.C.; Oliveira, L.C. de. Effect of the Competition of Cu(II) and Ni(II) on the Kinetic and Thermodynamic Stabilities of Cr(III)-Organic Ligand Complexes Using Competitive Ligand Exchange (EDTA). *J. Environ. Manage.*, **2015**, *154*, 259–265.
- [120] Thor, S.-H.; Ho, L.-N.; Ong, S.-A.; Abidin, C.Z.A.; Heah, C.-Y.; Nordin, N.; Ong, Y.-P.; Yap, K.-L. Advanced Oxidation Treatment of Amaranth Dye Synchronized with Electricity Generation Using Carbon-Based Cathodes in a Sustainable Photocatalytic Fuel Cell Integrated Electro-Fenton System. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 106439.
- [121] Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017 http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401 (accessed Dec 5, 2022).
- [122] Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). Resolução 430, de 13 de maio de 2011 [%0A %0A%0A%0A%0AResolução 430, de 13 de maio de 2011](#) (accessed Dec 5, 2022).
- [123] Tang, Q.; Wang, D.; Yao, D.M.; Yang, C.W.; Sun, Y.C. Highly Efficient Electro-Generation of Hydrogen Peroxide Using NCNT / NF / CNT Air Diffusion Electrode for Electro-Fenton Degradation of p -Nitrophenol. **2016**, 1652–1658.
- [124] Aquino de Queiroz, J.L.; Martínez-Huitle, C.A.; Castro, P.S. Real Time Monitoring of in Situ Generated Hydrogen Peroxide in Electrochemical Advanced Oxidation Reactors Using an Integrated Pt Microelectrode. *Talanta*, **2020**, *218*, 121133.
- [125] Ganiyu, S.O.; Zhou, M.; Martínez-Huitle, C.A. Heterogeneous Electro-

- Fenton and Photoelectro-Fenton Processes: A Critical Review of Fundamental Principles and Application for Water/Wastewater Treatment. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *235*, 103–129.
- [126] Rahmani, A.R.; Shabanloo, A.; Fazlzadeh, M.; Poureshgh, Y. Investigation of Operational Parameters Influencing in Treatment of Dye from Water by Electro-Fenton Process. **2016**, 3994.
- [127] RESOLUÇÃO RDC N° 166, DE 24 DE JULHO DE 2017 - Imprensa Nacional https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412 (accessed May 9, 2022).
- [128] Zhang, C.; Li, F.; Zhang, H.; Wen, R.; Yi, X.; Yang, Y.; He, J.; Ying, G.-G.; Huang, M. Crucial Roles of 3D–MoO₂–PBC Cocatalytic Electrodes in the Enhanced Degradation of Imidacloprid in Heterogeneous Electro–Fenton System: Degradation Mechanisms and Toxicity Attenuation. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *420*, 126556.
- [129] Jiang, F.; Feng, X.; Jiang, X.; Wang, P. Enhanced Dewaterability of Lake Dredged Sediments by Electrochemical Oxidation of Peroxydisulfate on BDD Anode. *Chemosphere*, **2022**, *307*, 135832.
- [130] Fu, R.; Zhang, P.-S.; Jiang, Y.-X.; Sun, L.; Sun, X.-H. Wastewater Treatment by Anodic Oxidation in Electrochemical Advanced Oxidation Process: Advance in Mechanism, Direct and Indirect Oxidation Detection Methods. *Chemosphere*, **2023**, *311*, 136993.
- [131] García, O.; Isarain-Chávez, E.; El-Ghenymy, A.; Brillas, E.; Peralta-Hernández, J.M. Degradation of 2,4-D Herbicide in a Recirculation Flow Plant with a Pt/Air-Diffusion and a BDD/BDD Cell by Electrochemical Oxidation and Electro-Fenton Process. *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, *728*, 1–9.
- [132] Iglesias, O.; Gómez, J.; Pazos, M.; Sanromán, M.Á. Electro-Fenton Oxidation of Imidacloprid by Fe Alginate Gel Beads. *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *144*, 416–424.

- [133] Wang, W.; Li, W.; Li, H.; Xu, C.; Zhao, G.; Ren, Y. Kapok Fiber Derived Biochar as an Efficient Electro-Catalyst for H₂O₂ in-Situ Generation in an Electro-Fenton System for Sulfamethoxazole Degradation. *J. Water Process Eng.*, **2022**, *50*, 103311.
- [134] Ghanbarlou, H.; Nasernejad, B.; Nikbakht Fini, M.; Simonsen, M.E.; Muff, J. Synthesis of an Iron-Graphene Based Particle Electrode for Pesticide Removal in Three-Dimensional Heterogeneous Electro-Fenton Water Treatment System. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *395*, 125025.
- [135] Saha, P.; Wang, J.; Zhou, Y.; Carlucci, L.; Jeremiasse, A.W.; Rijnaarts, H.H.M.; Bruning, H. Effect of Electrolyte Composition on Electrochemical Oxidation : Active Sulfate Formation , Benzotriazole Degradation , and Chlorinated by-Products Distribution. *Environ. Res.*, **2022**, *211*, 113057.
- [136] Ribeiro, D.; Martínez-huitle, C.A.; Escalona-dur, F. Chemosphere The Synergic Persulfate-Sodium Dodecyl Sulfate Effect during the Electro-Oxidation of Caffeine Using Active and Non-Active Anodes. **2020**, *253*.
- [137] Araújo, K.C.D.F.; Barreto, J.P.D.P.; Cardozo, J.C.; Vieira, E.; Araújo, D.M. De; Martínez-huitle, C.A. Sulfate Pollution : Evidence for Electrochemical Production of Persulfate by Oxidizing Sulfate Released by the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate. *Environ. Chem. Lett.*, **2018**, *2*, 1–6.
- [138] Panizza, M.; Cerisola, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **2009**, 6541–6569.
- [139] Ezzahra, F.; Zazou, H.; Afanga, H.; El, J.; Ait, R.; Hamdani, M.; Oturan, M.A. Electro-Fenton Process for the Removal of Direct Red 23 Using BDD Anode in Chloride and Sulfate Media. *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, *897*, 115560.
- [140] Wen, Z.; Ren, S.; Zhang, Y.; Li, J.; Zhang, Z.; Wang, A. Performance of Anode Materials in Electro-Fenton Oxidation of Cefoperazone in Chloride Medium: New Insight into Simultaneous Mineralization and Toxic Byproducts Formation. *J. Clean. Prod.*, **2022**, *377*, 134225.
- [141] Cheng, Y.; Wang, J.; Quan, L.; Li, D.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Yang, L.; Li, B.; Wu, L. Construction of Microalgae-Bacteria Consortium to Remove Typical

- Neonicotinoids Imidacloprid and Thiacloprid from Municipal Wastewater: Difference of Algae Performance, Removal Effect and Product Toxicity. *Biochem. Eng. J.*, **2022**, *187*, 108634.
- [142] Fernandes, C.H.M.; Silva, B.F.; Aquino, J.M. On the Performance of Distinct Electrochemical and Solar-Based Advanced Oxidation Processes to Mineralize the Insecticide Imidacloprid. *Chemosphere*, **2021**, *275*.
- [143] Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). CHEMICAL HAZARD CLASSIFICATION AND LABELING: COMPARISON OF OPP REQUIREMENTS AND THE GHS <https://www.epa.gov/pesticide-labels/comparison-ghs-current-pesticide-labels> (accessed Dec 20, 2022).
- [144] Tišler, T.; Jemec, A.; Mozetič, B.; Trebše, P. Hazard Identification of Imidacloprid to Aquatic Environment. *Chemosphere*, **2009**, *76*, 907–914.
- [145] Vignet, C.; Cappello, T.; Fu, Q.; Lajoie, K.; De Marco, G.; Clérandeau, C.; Mottaz, H.; Maisano, M.; Hollender, J.; Schirmer, K.; Cachot, J. Imidacloprid Induces Adverse Effects on Fish Early Life Stages That Are More Severe in Japanese Medaka (*Oryzias Latipes*) than in Zebrafish (*Danio Rerio*). *Chemosphere*, **2019**, *225*, 470–478.