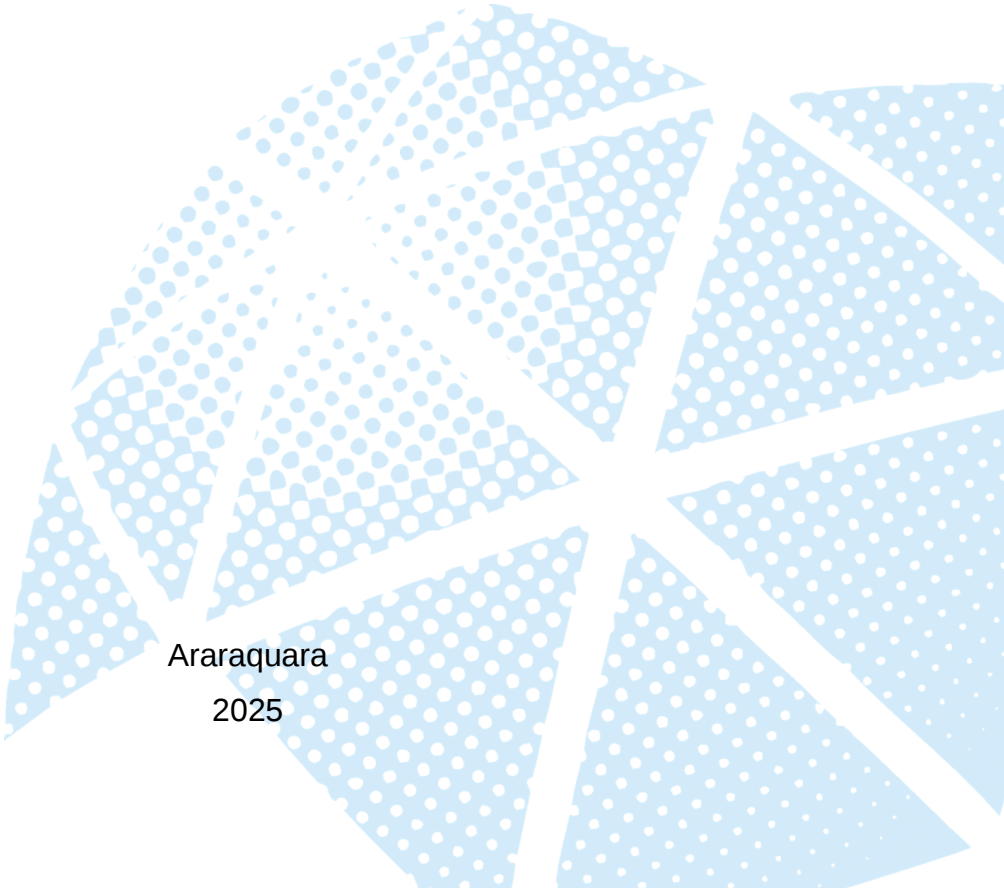


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

VINÍCIUS JOSÉ CARVALHO

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE POLUENTE ORGÂNICO
SIMULTÂNEA À ELETROSSÍNTESE DE AMÔNIA VIA REDUÇÃO DE
NITROGÊNIO**

Araraquara
2025



VINÍCIUS JOSÉ CARVALHO

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE POLUENTE ORGÂNICO
SIMULTÂNEA À ELETROSSÍNTESE DE AMÔNIA VIA REDUÇÃO DE
NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Eletroanalítica

Orientador(a): Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito

Coorientador(a): Prof. Dr. Prof. Dr. Guilherme Garcia Bessegato

Araraquara

2025

C331d Carvalho, Vinícius José

Degradação fotoeletrocatalítica de poluente orgânico simultânea à eletrossíntese de amônia via redução de nitrogênio / Vinícius José Carvalho. -- Araraquara, 2025
83 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Juliana Ferreira de Brito
Coorientador: Guilherme Garcia Bessegato

1. Amônia. 2. Fotoeletroquímica. 3. Oxidação. 4. Poluentes orgânicos aquáticos. 5. Redução (Química). I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa investiga um sistema híbrido para degradação de contaminantes simultaneamente a produção de NH_3 via fotoeletrocatalise. Com impacto nos ODS 6, 7 e 13, contribui no avanço científico em tecnologias sustentáveis para saneamento e energia limpa, promovendo benefícios econômicos, sociais e ambientais de relevância nacional e global.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The research investigates a hybrid system for the degradation of contaminants while simultaneously producing NH_3 via photoelectrocatalysis. Impacting SDGs 6, 7, and 12, it contributes to scientific advancements in sustainable technologies for sanitation and clean energy, promoting economic, social, and environmental benefits of national and global relevance.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Degradação fotoeletrocatalítica de poluente orgânico simultânea à eletrossíntese de amônia via redução de nitrogênio"

AUTOR: VINICIUS JOSE CARVALHO

ORIENTADORA: JULIANA FERREIRA DE BRITO

COORIENTADOR: GUILHERME GARCIA BESSEGATO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:



Prof.ª Dr.ª JULIANA FERREIRA DE BRITO (Participação Presencial)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. FERNANDO CRUZ DE MORAES (Participação Presencial)

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos

Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participação Presencial)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 31 de janeiro de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	VINÍCIUS JOSÉ CARVALHO 13/02/1997
Nacionalidade	Brasileiro
Nome em citações bibliográficas:	Carvalho, V. J. Carvalho, Vinícius José
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Química analítica, físico-química e inorgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (86) 994217587
Currículo Lattes	https://lattes.cnpq.br/1393264022883223
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2023/2025	Mestrado em Química Analítica Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
2019/2022	Licenciatura em Química Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Parnaíba-PI
2014/2018	Licenciatura em Ciências da Natureza Universidade Federal do Piauí – UFPI
ATUAÇÃO PROFISSIONAL	
2022/2023	Servidor público da Secretaria de Estado da Educação do Piauí – SEDUC-PI com o cargo de Professor de Química.
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
MEDINA, M; CARVALHO, V, SILVA, L; BORGES, G; CAPELUPI, T; PIANI, A; MAURIZ, P; GOMES J, BRITO, F. Electrocatalytic contributions from Brazilian research groups for clean energy conversion and environmental remediation. Coleção XXIV SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Química Eletroanalítica. Journal of Solid State Electrochemistry. Springer Nature, 2024.	

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

6TH IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES – CIPOA, 2024, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. Contaminant Treatment Simultaneous to NH₃ Production: An Innovative Approach through Photoelectrocatalysis. 2024.

II ESCOLA DE ELETROQUÍMICA DO PIAUÍ: PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES, Teresina, Piauí. 2024, Teresina, Piauí, Brasil. Preparação simplificada de heterojunção WO₃@MoS₂ com fotoatividade aprimorada para a degradação de contaminante orgânico sob luz visível. 2024.

Dedico esta dissertação aos meus pais, Iraneide e Antônio Carlos, pelo esforço e dedicação na minha formação pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos e me guiar ao longo desta jornada acadêmica.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Maria Iraneide, pelos ensinamentos dos valores importantes que norteiam minha vida e, que mesmo de longe, deram suporte e incentivo durante estes dois anos de mestrado.

Aos meus irmãos, Antônio Victor e Camila, e aos meus sobrinhos, que me serviram de inspiração e foram muitas vezes minha força para estar onde estou.

À minha namorada, Marina, pelo apoio, compreensão e incentivo. Não foi fácil escolhermos esse caminho, e por isso sou grato.

Aos meus amigos Expedito, Sabino, Leanderson e Fernando que compartilharam cada desafio da vida acadêmica e pessoal em Araraquara, tornando essa jornada menos árdua e mais significativa.

Agradeço a professora Juliana, pela orientação, paciência e por sempre estar disponível para me ajudar. Seu conhecimento e sugestões foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Eletroanalítica pelo companheirismo e contribuição, em especial: Clécia, Rodrigo, Kronka e Marina. Aos amigos da Pensão Mandacaru, Sayna, Lukas, Juliana e Katy, pela amizade, conversas e parceria.

Ao Instituto de Química e a todos os seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 88887.547720/2020-00.

Ao Instituto Serrapilheira (Serra – 2211-41925) pelo apoio financeiro à pesquisa.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram e me deixaram algum aprendizado neste momento importante da minha vida.

RESUMO

A poluição da água e a crise energética são dois dos maiores desafios globais enfrentados atualmente. A fotoeletrocatalise (PEC, do inglês Photoelectrocatalysis) demonstrou ser uma técnica com grande potencial, tanto no tratamento de águas residuais, através de processo de oxidação, quanto na geração de compostos energéticos, por meio de reações de redução. Recentemente o estudo de ambas as reações simultaneamente têm atraído atenção devido a possibilidade de mitigar esses problemas de forma integrada. Neste trabalho, foi investigado um sistema híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico, composto por um fotoânodo de nanotubos de TiO_2 autodopado ($\text{NtTiO}_2\text{-AD}$) e um cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$. O objetivo foi promover simultaneamente a oxidação do herbicida atrazina (ATZ) no compartimento anódico e a redução de N_2 a NH_3 no lado catódico, utilizando a PEC. Os nanotubos de TiO_2 foram preparados por anodização eletroquímica e, em seguida, autodopados por polarização catódica, o que levou a uma melhoria significativa de suas propriedades fotoeletrocatalíticas. O cátodo foi sintetizado depositando MoS_2 sobre NtTiO_2 puros por voltametria cíclica e cronoamperometria, sendo esta última a técnica mais eficiente para RRN e, portanto, escolhida para compor o reator híbrido. Sob condições otimizadas, o reator híbrido alcançou uma fotoeletroxidação de ATZ de aproximadamente 94 % sobre o fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ após 2 h de reação. Concomitantemente, os elétrons e prótons provenientes da oxidação da ATZ foram direcionados ao lado catódico saturado com N_2 e promoveram a formação de $0,31 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ de NH_3 sobre o cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$. O efeito do potencial aplicado ao fotoânodo e da concentração de ATZ foi investigado e revelou que a eletrossíntese de NH_3 é mais eficiente quando a concentração do contaminante é reduzida, indicando que o desempenho das reações pode ser significativamente melhorado em condições adequadas. Esses resultados mostram a possibilidade de, simultaneamente, degradar um composto orgânico residual e reduzir N_2 para a geração de NH_3 , aplicando a PEC em um sistema integrado com um fotoânodo e um cátodo separados por uma membrana trocadora de prótons.

Palavras-chave: amônia; fotoeletrocatalise; oxidação de contaminante; sistema integrado, reator híbrido; redução de N_2 .

ABSTRACT

Water pollution and the energy crisis are two of the greatest global challenges currently faced. Photoelectrocatalysis (PEC) has demonstrated significant potential, both in wastewater treatment through oxidation processes and in the generation of energy compounds via reduction reactions. Recently, the study of both reactions simultaneously has attracted attention due to the possibility of mitigating these problems in an integrated manner. In this work, a hybrid photoelectrocatalytic/electrocatalytic system was investigated, consisting of a self-doped TiO₂ nanotube photoanode (NtTiO₂-AD) and a NtTiO₂/MoS₂ cathode. The objective was to simultaneously promote the oxidation of the herbicide atrazine (ATZ) in the anodic compartment and the reduction of N₂ to NH₃ in the cathodic side using PEC. The TiO₂ nanotubes were prepared by electrochemical anodization and subsequently self-doped by cathodic polarization, which led to a significant improvement in their photoelectrocatalytic properties. The cathode was synthesized by depositing MoS₂ onto pure NtTiO₂ using cyclic voltammetry and chronoamperometry, with the latter being the most efficient technique for RRN and therefore chosen to compose the hybrid reactor. Under optimized conditions, the hybrid reactor achieved approximately 94% photoelectrooxidation of ATZ on the NtTiO₂-AD photoanode after 2 hours of reaction. Simultaneously, the electrons and protons from the oxidation of ATZ were directed to the N₂-saturated cathodic side, promoting the formation of 0.31 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ of NH₃ on the NtTiO₂/MoS₂ cathode. The effect of the applied potential to the photoanode and the concentration of ATZ was investigated, revealing that NH₃ electrosynthesis is more efficient when the contaminant concentration is reduced, indicating that the performance of the reactions can be significantly improved under suitable conditions. These results demonstrate the possibility of simultaneously degrading a residual organic compound and reducing N₂ to generate NH₃ by applying PEC in an integrated system with a photoanode and a cathode separated by a proton exchange membrane

Keywords: ammonia; contaminant oxidation; hybrid reactor; Integrated system; N₂ reduction; photoelectrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mecanismo de geração de portadores de carga pela fotoexcitação de um semicondutor por fotocatalise.....	17
Figura 2 –	Diagrama esquemático para flexão da banda para um semicondutor do tipo n (a) e p (b) quando irradiado com energia superior E_{bg} e energia maior que a energia de banda plana.....	18
Figura 3 –	Ilustração esquemática da fotoeletrocatalise para um semicondutor do tipo n, quando irradiado com $h\nu \geq E_{bg}$ e $E > E_{bp}$	18
Figura 4 –	Configuração típica de anodização eletroquímica do titânio metálico para formação de óxido de titânio e os principais processos reacionais da oxidação anódica na presença de íons fluoreto para formação dos nanotubos de TiO_2	21
Figura 5 –	Diagrama esquemático da reação de redução eletrocatalítica de nitrogênio a amônia.....	29
Figura 6 –	Esquema representativo do reator fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico	38
Figura 7 –	Imagens MEV-FEG de eletrodos de $NtTiO_2$: (a) vista superior e (b) vista transversal para eletrodos puros; (c) vista superior com aproximação de 200.000x para eletrodos puros e (d) autodopado.....	41
Figura 8 –	Difratogramas de raios X para os eletrodos (a) $NtTiO_2$ e (b) $NtTiO_2$ -AD, com os dados das fichas cristalográficas utilizados para a atribuição dos picos de difração correspondentes. Os quadrantes inferiores estão dispostos os padrões cristalográficos de Ti e TiO_2 da base de dados da ICDD.....	43
Figura 9 –	(a) Imagens de nanotubos de TiO_2 antes e após a autodopagem (b) Espectro de EDS para o eletrodo de nanotubos de $NtTiO_2$ -AD.....	44
Figura 10 –	Espectros de reflectância difusa obtidos para os eletrodos de $NtTiO_2$ e $NtTiO_2$ -AD.....	45
Figura 11 –	Gráfico de Tauc para $NtTiO_2$ e $NtTiO_2$ -AD. O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do band gap óptico.....	46
Figura 12 –	Voltamogramas cíclicos em solução de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} para $NtTiO_2$	47

Figura 13 –	(a) Voltametria de varredura linear para os eletrodos NtTiO ₂ e NtTiO ₂ -AD sob iluminação de luz Uv-Vis (Xe 300 W) cortada com intervalo de tempo de 2 s e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e (b) Curvas de cronoamperometria com iluminação UV-Vis cortada (intervalo de 100s) a 1,0 V vs. Ag/AgCl(KCl 3M) em eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	48
Figura 14 –	Gráfico de Mott-Schottky para os eletrodos NtTiO ₂ e NtTiO ₂ -AD realizado no escuro em solução tampão KH ₂ PO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7, em frequência de 1 Hz e aplicando-se uma perturbação de 10 mV na faixa de -0,2 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl.....	50
Figura 15 –	Gráfico de Nyquist resultantes de medições EIS em 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , na faixa de 10 kHz – 0,01 Hz, para eletrodo puro e autodopado, incluindo o circuito equivalente para os dados experimentais.....	52
Figura 16 –	Voltamogramas cíclicos (a) e cronoamperograma (b) obtidos durante a deposição de MoS ₂ em NtTiO ₂ utilizando solução precursora 4 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ em 0,1 mol L ⁻¹ de NaClO ₄	54
Figura 17 –	Imagem dos eletrodos de NtTiO ₂ (a) NtTiO ₂ /MoS ₂ -VC (b) e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA (c).....	55
Figura 18 –	Difratogramas do filme de MoS ₂ preparado por (a) voltametria cíclica e (b) cronoamperometria sobre NtTiO ₂ . Os quadrantes inferiores estão dispostos os padrões cristalográficos de Ti, TiO ₂ e MoS ₂ da base de dados da ICDD.....	55
Figura 19 –	Imagens MEV-FEG de filmes de MoS ₂ sobre NtTiO ₂ preparados por voltametria cíclica (a) e (b) e cronoamperometria (c) e (d).....	56
Figura 20 –	Espectro EDS para (a) NtTiO ₂ /MoS ₂ -VC e (b) NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA.....	58
Figura 21 –	Mapeamento elementar por EDS para área delimitada para NtTiO ₂ /MoS ₂ -VC (a), com a distribuição de Mo em (b) e S em (c); e área delimitada para NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA (d), com a distribuição de Mo em (e) e S em (f).....	59
Figura 22 –	Taxa de produção de NH ₃ por RRN para os eletrodos de NtTiO ₂ preparados por voltametria cíclica (a) e cronoamperometria (b).....	60
Figura 23 –	Espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito corados com o teste de indofenol após 1 h de experimento sob diferentes condições.....	61
Figura 24 –	Degradação de ATZ empregando os eletrodos de NtTiO ₂ e NtTiO ₂ -AD como fotoânodo no reator fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico e respectivas taxas de formação de NH ₃ gerada a partir da RRN simultânea no cátodo de NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA.....	67

Figura 25 –	Taxa de rendimento de NH_3 sob o cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ quando o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ foi empregado como foânodo e a concentração de ATZ foi alterada.....	68
Figura 26 –	Eficiência de degradação de ATZ e taxas de formação de NH_3 para as técnicas FC, EC e PEC, empregando os eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ e $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ como ânodo e cátodo no sistema integrado, respectivamente.....	69
Figura 27 –	Variação do diâmetro interno dos eletrodos de NtTiO_2 (a) e $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ (c), e variação da espessura de parede dos NtTiO_2 (b) e $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ (d).....	84
Figura 28 –	Mapeamento elemental por EDS para área delimitada para $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-VC}$ (a), com a distribuição de Ti em (b) e O em (c); e área delimitada para $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ (d), com a distribuição de Ti em (e) e O em (f).....	84
Figura 29 –	(a) Espectros de absorbância da (b) curva de calibração para NH_3 construída em triplicata com solução padrões de NH_4Cl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}	85
Figura 30 –	(a) Espectros de absorbância da (b) curva de calibração para NH_3 construída em triplicata com solução padrões de NH_4Cl em H_3BO_3 0,005 mol L^{-1}	85
Figura 31 –	(a) Densidade de corrente dependente do tempo e (b) espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito em diferentes potenciais para RRN em $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por CA.....	86
Figura 32 –	(a) Densidade de corrente dependente do tempo e (b) espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito em diferentes potenciais para RRN em $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por VC.....	86
Figura 33 –	Espectros UV-Vis obtidos para amostras do reator (a) e da armadilha ácida (b) do sistema híbrido sem a presença de ATZ no compartimento anódico.....	86
Figura 34 –	Curva de calibração para o composto atrazina construída em triplicata com solução padrões de atrazina em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATZ	Atrazina
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CLAE-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
CE	Contra eletrodo
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétron
e^-/h^+	Elétron e lacuna
E _{bg}	Energia de band gap
EC	Eletrocatalise
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
E _f	Nível de Fermi
E _{fb}	Potencial de banda plana, do inglês “ <i>flat band</i> ”
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ERS	Espectroscopia de reflectância difusa
PEC	Fotoeletrocatalise
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
h^+	Lacuna
ICDD	International Centre for Diffraction Data
NtTiO ₂	Nanotubos de dióxido de titânio
NtTiO ₂ -AD	Nanotubos de dióxido de titânio autodopado
NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	Nanotubos de dióxido de titânio com filme de MoS ₂ preparado por cronoamperometria
NtTiO ₂ /MoS ₂ -VC	Nanotubos de dióxido de titânio com filme de MoS ₂ preparado por voltametria cíclica
POAs	Processos Oxidativos avançados
P _{zc}	Ponto de carga zero
REH	Reação de evolução de hidrogênio
RRN	Reação de redução de nitrogênio
SCL	Camada de carga especial, do inglês “ <i>space charge layer</i> ”

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.2 FUNDAMENTOS DA FOTOELETROCATÁLISE E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES	16
1.3 NANOTUBOS DE TiO_2 EMPREGADOS NA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA	20
1.3.1 Nanotubos de TiO_2 autodopados eletroquimicamente	22
1.4 FOTOELETROCATÁLISE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES SIMULTÂNEA À GERAÇÃO DE COMPOSTOS ENERGÉTICOS	23
1.5 AGROTÓXICOS COMO PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL	26
1.6 ASPECTOS GERAIS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE N_2 A NH_3	27
1.7 RRN SOB CATALISADOR DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	30
2 OBJETIVOS	33
2 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	34
3.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO_2	34
3.2.1 Autodopagem do eletrodo de nanotubos de TiO_2	35
3.3 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE MoS_2	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	36
3.4.1 Caracterização físico-química, morfológica e óptica dos materiais	36
3.4.2 Caracterização fotoeletroquímica e eletroquímica.....	37
3.5 OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE ATRAZINA CONCOMITANTE A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO N_2 A NH_3	37
3.6 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA	39
3.7 QUANTIFICAÇÃO DE AMÔNIA GERADA PELA REDUÇÃO DE N_2	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE NtTiO_2 E $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$	41
4.1.1 Morfologia, estrutura cristalina e composição química dos materiais ..	41
4.1.2 Propriedades ópticas	44
4.1.3 Fotoatividade e propriedades eletroquímicas	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES MoS_2 SOBRE NtTiO_2	53
4.2.1 Síntese dos filmes de MoS_2 sobre NtTiO_2 pelas técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica.....	53

4.2.2 Morfologia e composição química	55
4.2.3 Atividade eletrocatalítica para RRN	59
4.3 OXIDAÇÃO DE ATRAZINA CONCOMITANTE A REDUÇÃO DE N ₂ UTILIZANDO OS ELETRODOS DE NtTiO ₂ -AD E NtTiO ₂ /MoS ₂	62
5 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	72
APENDICE A.....	84
APENDICE B.....	85

1 INTRODUÇÃO

1.2 FUNDAMENTOS DA FOTOELETROCATÁLISE E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES

Desde os primeiros relatos sobre a possibilidade de tratamento de contaminantes por meio da fotoeletrólise da água a técnica vem sendo amplamente estudada pela comunidade científica (1,2). Atualmente, a fotoeletrocatalise (PEC) tem sido explorada na oxidação de diversos tipos de contaminantes e é considerada uma tecnologia aliada no combate à contaminação das águas naturais, um dos principais desafios ambientais da atualidade (3).

A PEC é uma técnica que combina os princípios da fotocatalise e da eletrocatalise (EC) (4,5). A fotocatalise, faz o uso de semicondutores para catalisar diferentes reações químicas (6,7). Por definição simples, um semicondutor é um material com condutividade elétrica mensurável entre aquelas inerentes a um material condutor e isolante (1). Em um semicondutor os seus orbitais atômicos estão próximos ao ponto de criarem regiões quase contínuas de energia, conhecidas como banda de valência (BV, nível de energia mais baixo) e banda de condução (BC, nível de energia mais alto) (8,9). Um semicondutor a 0 K é um material isolante porque a BV está totalmente ocupada enquanto a banda de condução BC está totalmente vazia. A diferença de energia entre as bandas eletrônicas é denominada como banda proibida E_{bg} , (do inglês, *band gap*), e, quando os elétrons recebem energia suficiente para superar essa diferença, eles podem atuar como transportadores de carga (1,10). Portanto, para se tornarem condutores, os portadores de carga (elétrons e lacunas) precisam ser criados, e o mecanismo de formação destas espécies geralmente ocorre por fotoexcitação do semicondutor (11).

No entanto, quando os elétrons de um semicondutor recebem a energia de fótons, ocorre também o fenômeno conhecido como recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+), que nada mais é do que a competição entre a doação do elétron fotoexcitado e sua recombinação com a lacuna gerada, diminuindo, assim, a disponibilidade dessas cargas para participarem de reações químicas (12,10). Portanto, a eficiência do processo fotocatalítico é dependente da separação efetiva dos portadores de carga em um semicondutor. O mecanismo geral de formação dos

portadores de carga (e^-/h^+) em um semicondutor através do processo fotocatalítico pode ser observado na Figura 1.

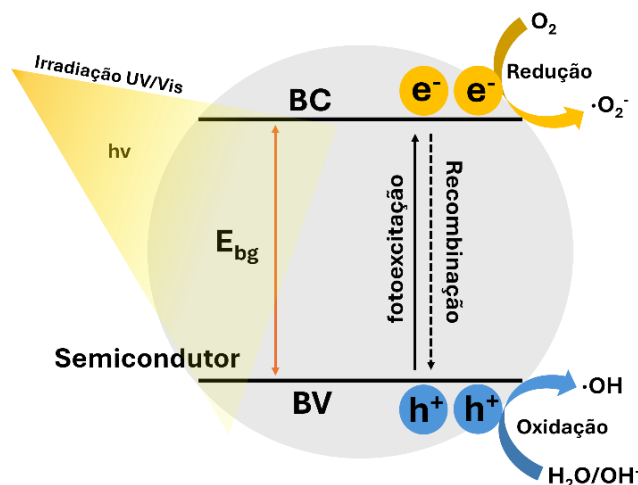


Figura 1. Mecanismo de geração de portadores de carga pela fotoexcitação de um semicondutor por fotocatalise.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na configuração adotada na PEC, o semicondutor é suportado em uma superfície condutora, que ao se aplicar um potencial de polarização, suprime a recombinação das cargas pela criação de um campo elétrico que auxilia na separação de e^- e h^+ para regiões distintas (6). Desse modo, as h^+ direcionam-se para interface semicondutor/eletrólito, enquanto os elétrons movem-se em direção ao seio do semicondutor, onde são transferidos para contra eletrodo (6,8).

Particularmente, quando um semicondutor entra em contato com um eletrólito, ocorre uma mudança no potencial eletroquímico do semicondutor (nível de Fermi, E_f) para atingir o equilíbrio na interface (13). Dependendo desse potencial, pode-se criar uma região de curvatura da banda dentro do semicondutor, caracterizada pelo esgotamento de cargas majoritárias, conhecida como camada de carga espacial, SCL (do inglês, *space charge layer*) (6,1). O potencial onde não ocorre a formação da SCL é conhecido como potencial de banda plana, E_{fb} (do inglês, *flat band potential*), e é caracterizado pela recombinação dos transportadores de cargas (10). Em contrapartida, quando o potencial de polarização aplicado ao semicondutor é maior que a E_{fb} a curvatura da SCL tende a aumentar esgotando as cargas majoritárias do semicondutor. Assim, a região da SCL será caracterizada pela ausência de elétrons

para semicondutores do tipo n, ou lacunas para o tipo p (8), conforme representado pela Figura 2.

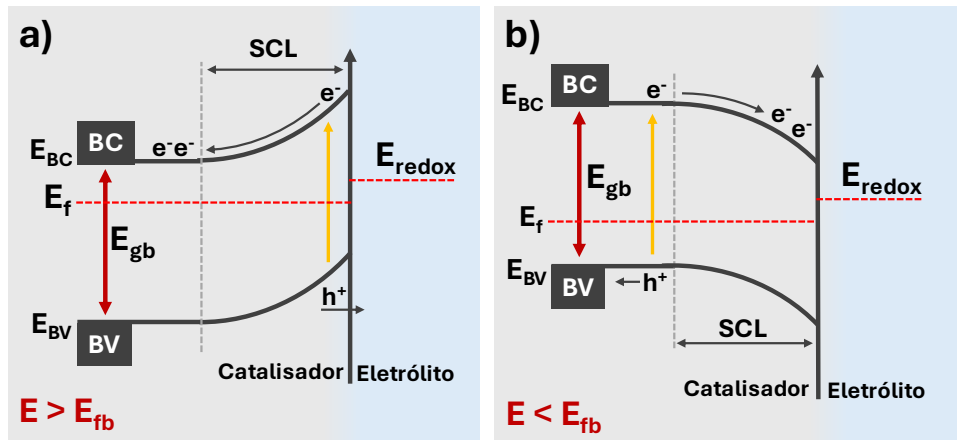


Figura 2. Diagrama esquemático para flexão da banda para um semiconductor do tipo n (a) e p (b) quando irradiado com energia superior E_{bg} e energia maior que a energia de banda plana.

Fonte: Adaptado de Bessegato et al., (2015).

Desse modo, a PEC é fundamentada pela fotoexcitação (absorção de fótons com energia maior que E_{bg}) de um material semiconductor, acompanhada da aplicação de um potencial externo (acima do E_{fb}), que promove a transferência de e^- da BV para a BC, gerando uma h^+ que promove a transferência de um elétron (e^-) da BV para a BC, gerando uma lacuna (h^+) (10,6,9). A transferência de e^- para a BC simultânea ao acúmulo de h^+ na BV do semiconductor, fornece potenciais suficientes para promover reações de oxidação, assim como, os e^- disponíveis no contra eletrodo (CE) podem participar de diferentes reações de redução (8) (Figura 3).

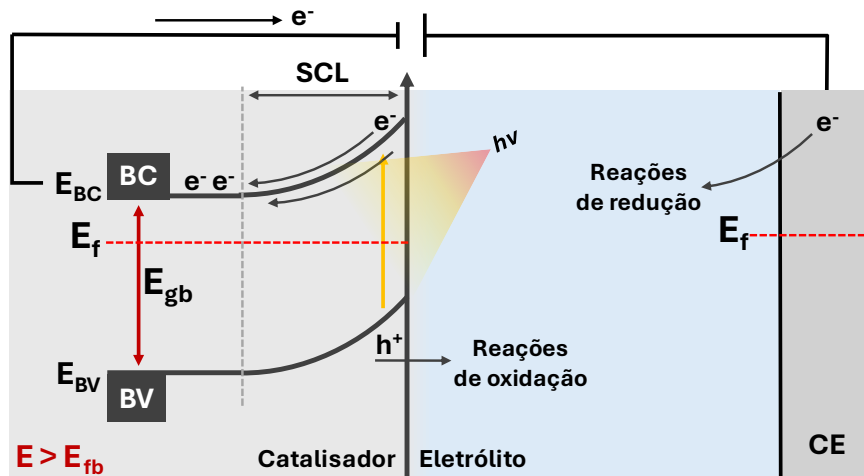


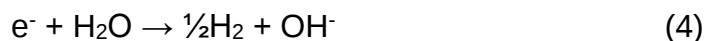
Figura 3. Ilustração esquemática da fotoeletrocatalise para um semiconductor do tipo n, quando irradiado com $h\nu \geq E_{bg}$ e $E > E_{fb}$.

Fonte: Adaptado de Zanoni et al., (2023).

De acordo com a Figura 3, o entortamento das bandas em um semicondutor do tipo n causará um acúmulo de lacunas na BV, que podem consequentemente participar de diferentes processos de oxidação, como por exemplo, a reação de formação do radical hidroxila (espécie altamente oxidante e não seletiva) pela oxidação da água ou do ânion hidroxila (equações 1 e 2), bem como, a oxidação direta de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície catalítica (equação 3).



Além disso, simultaneamente no contra eletrodo, pode ocorrer a geração de H_2 ou a formação de espécies reativas de oxigênio mais fracas (como, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2\bullet$, H_2O_2) por meio de reações de redução (2), conforme as equações 4 a 7.



Levando em conta que a eficiência do sistema fotoeletroquímico está diretamente relacionado à separação dos portadores de carga e, consequentemente, na utilização destas para promover a formação de espécies oxidantes, a PEC é considerada uma técnica pertencente aos Processos Oxidativos Avançados (POAs) (14). Os POAs são métodos oxidativos com alto poder de mineralização de poluentes orgânicos, baseados na geração de radicais reativos, especialmente o radical hidroxila ($\bullet OH$) (2).

Muitas vezes, os processos convencionais de tratamento de água e/ou efluentes são ineficazes contra alguns tipos de contaminantes mais persistentes ou simplesmente pela complexidade da matriz (2,15). Com o passar dos anos, os estudos envolvendo oxidação fotoeletrocatalítica, evidenciaram a eficiência de degradação para uma gama de compostos de difícil mineralização, incluindo, fármacos, corantes sintéticos, hormônios, pesticidas, entre outros (15,16,8).

O desenvolvimento da PEC também passa pelo aprimoramento dos materiais empregados, que podem ser modificados para melhor eficiência do sistema (17). Diversas são as propriedades exploradas em semicondutores para melhorar o seu rendimento no sistema PEC, como por exemplo, mudança na posição da borda de banda em relação ao potencial de oxidação de H_2O , aumento da área superficial por modificação da morfologia, uso de substratos com melhor transferência eletrônica e a combinação de diferentes materiais para melhor sinergia fotoeletrocatalítica (1). A escolha de semicondutores que absorvem melhor o espectro de luz, especialmente na faixa do visível, também representa um atributo crucial, considerando os desafios energéticos atuais (1,10). Adicionalmente, um material ideal para sistemas PEC, ainda precisa ser ambientalmente amigável, de baixo custo e possuir uma boa estabilidade química, térmica e catalítica (4).

Diante do exposto, o uso da PEC na descontaminação de águas residuárias apresenta-se como um método eficiente, principalmente no que diz respeito as classes de contaminantes mais persistentes (9,10). Portanto, é crucial que novas metodologias sejam exploradas, sejam elas, por meio da modificação de catalisadores ou de novos sistemas fotoeletrocatalíticos (6).

1.3 NANOTUBOS DE TiO_2 EMPREGADOS NA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

A partir dos relatos de Fujishima e Honda na década de 1970, o TiO_2 se tornou o óxido metálico mais investigado na ciência dos materiais, especialmente em aplicações relacionadas ao tratamento de água (13,18). Como um semicondutor do tipo n, o TiO_2 se destaca por seu baixo custo, resistência à corrosão em diferentes faixas de pH, potencial redox adequado para catalisar várias reações, baixa toxicidade e excelente estabilidade química, térmica e catalítica (12,14). Esses atributos, juntamente com seu desempenho fotoeletroquímico, despertaram interesse em sua utilização como material anódico em sistemas PEC (14).

Quando aplicado como fotoânodo em sistema PEC, o TiO_2 pode ser sintetizado de diferentes maneiras, desde que o eletrodo resultante seja capaz de conduzir corrente elétrica e mantenha sua atividade fotocatalítica usual (19). Diversas abordagens são encontradas na literatura para suportar TiO_2 sobre uma superfície

condutora, como o método sol-gel, hidrotermal, deposição química a vapor e eletrodeposição (13).

As propriedades intrínsecas do TiO_2 , como a fase cristalina, o tamanho de partículas e a área superficial, são fortemente influenciadas pela rota de obtenção e são de fundamental importância (20). Outro parâmetro chave é o material utilizado como substrato condutor, uma vez que influencia diretamente a transferência eletrônica (11). Essas características, em conjunto, são primordiais para eficiência fotoeletrocatalítica do TiO_2 (2,8). Entre várias morfologias para o TiO_2 , os nanotubos de TiO_2 (NtTiO_2) se destacam na mineralização de poluentes orgânicos devido à sua grande área superficial, elevado número de sítios ativos, excelente transferência eletrônica e alta estabilidade (19,21). Os NtTiO_2 são empregados na degradação de uma ampla variedade de contaminantes, incluindo produtos sintéticos, fármacos, pesticidas e corantes (14).

A síntese de NtTiO_2 é geralmente realizada por meio da anodização eletroquímica, uma técnica relativamente simples e muito bem estabelecida na literatura (12,20). Normalmente, o processo é conduzido em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, onde uma folha de Ti é utilizada como ânodo, enquanto a platina ou outro material inerte serve como cátodo. A aplicação de um potencial positivo no ânodo junto a presença dos íons fluoreto presentes no eletrólito criam condições para a formação dos *pits* na folha de Ti seguida do seu alongamento em tubos (19,20). As etapas reacionais do processo de formação dos tubos por meio da anodização eletroquímica estão apresentadas na Figura 4.

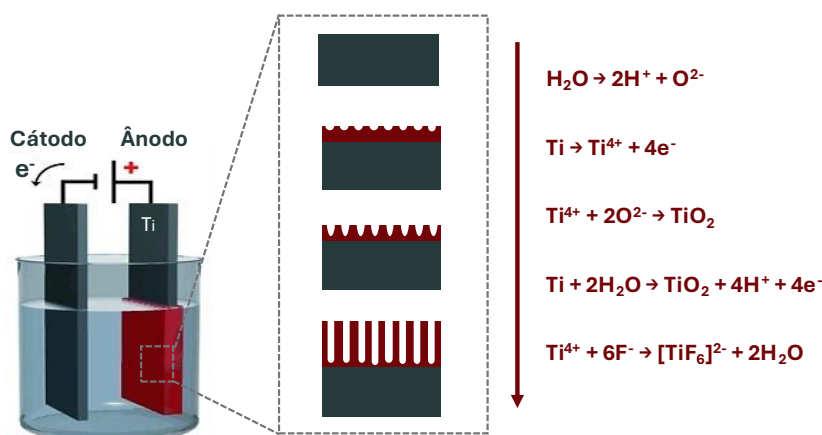


Figura 4. Configuração típica de anodização eletroquímica do titânio metálico para formação de óxido de titânio e os principais processos reacionais da oxidação anódica na presença de íons fluoreto para formação dos nanotubos de TiO_2 .

Fonte: O autor, adaptado de Roy, et. al (2011).

A utilização de Ti metálico para formação dos NtTiO_2 é vantajosa, pois, o óxido é crescido diretamente no substrato condutor, garantindo forte interação e contato elétrico entre a interface semiconductor/substrato (12,22). A forma tubular oca e longa dos NtTiO_2 confere um contato particular com o eletrólito e uma excelente via de percolação de elétrons, permitindo rápido transporte de carga (22,20). Além disso, a excelente estabilidade dessas nanoestruturas são fundamentais para aplicações de longo prazo e para a reutilização do material (12).

Ainda que tenham sido relatado diversos benefícios da aplicação de TiO_2 na degradação de contaminantes, esse semiconductor ainda apresenta uma grande E_{bg} , o que pode ser uma desvantagem quando comparado a outros materiais aplicados em processos fotoeletrocatalíticos (12,21,13). Investigações acerca da alteração da estrutura de banda do TiO_2 são amplamente encontradas na literatura. Dentre os tipos de modificação, podemos citar a introdução de materiais dopantes, que podem ser (i) metais, como por exemplo, Cu, Fe, Ni e Co, (ii) não metais, como, N, B e C, e, (iii) metais nobres, como Au, Pt e Ag. A modificação por meio da formação de heteroestruturas com outros semicondutores (por exemplo, WO_3 , ZnO e CdS) também tem sido explorada (23,13).

Além das abordagens citadas, outra estratégia promissora é formação de centros de Ti^{3+} na estrutura do TiO_2 , denominada autodopagem eletroquímica (21,24,25). Essa estratégia é capaz de não só modificar a estrutura de bandas desse semiconductor, mas também de conferir-lhe outras propriedades distintas, como condutividade elétrica aprimorada (21,26). Dessa forma, a modificação de NtTiO_2 representa uma estratégia interessante para aprimorar sua atividade fotoeletrocatalítica frente a poluentes orgânicos.

1.3.1 Nanotubos de TiO_2 autodopados eletroquimicamente

A autodopagem eletroquímica é uma abordagem que tem sido amplamente explorada na última década como método para estreitar a estrutura de banda e aumentar a absorção de luz visível do TiO_2 (27,21). Esse método de modificação produz estados de Ti^{3+} dopantes na rede do TiO_2 (até cerca de 1%) em condições suficientemente catódicas (em torno de -1,0 V) que criam uma lacuna intermediária entre a BV e a BC (28,22). O tratamento catódico injeta elétrons na BC do TiO_2 , levando à formação de vacâncias de oxigênio com a redução de Ti^{+4} a Ti^{3+} (24,29) .

O processo é acompanhado por intercalação de prótons e geralmente causa uma mudança eletrocromica no material, podendo variar entre tonalidades de cinza, azul e preto (21).

Uma das principais melhorias atribuída por esse processo é o comportamento semimetálico do TiO_2 , que de acordo com a literatura é alcançado pela mudança do nível de Fermi do TiO_2 (para potenciais mais negativos) causado pelo aumento da densidade de portadores de carga no material (29,30). Essa característica contribui diretamente para a separação e transporte dos portadores de carga na interface semiconductor/eletrólito (26,22). Também são relatadas melhorias quanto ao comportamento capacitivo e eletrocatalítico do material, que são duas propriedades desejadas para aprimoramento de sistemas PEC (31,25).

Na prática, o *autodoping* de TiO_2 é relativamente simples quando comparado a outros métodos de síntese descritos na literatura (28). Uma matriz de TiO_2 pode ser reduzida catodicamente por meio da aplicação de um potencial de polarização negativo utilizando uma célula de três eletrodos convencional (21). Diversas soluções eletrolíticas são propostas na literatura como meio reacional, mas geralmente as soluções alcalinas resultam em melhor seletividade para redução do óxido (25).

Diante das melhorias adquiridas, os eletrodos de TiO_2 autodopados têm sido utilizados em diferentes campos de aplicações, tais como sensores eletroquímicos, supercapacitores, baterias de íons de lítio e para degradação de contaminantes por oxidação fotocatalítica, eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica (27,22,28). Dentre estas, a degradação de contaminantes por PEC se destaca, muito em razão do aumento significativo das propriedades fotoeletrocatalíticas do TiO_2 após o processo de autodopagem (30,28). Desse modo, a aplicação de fotoânodos de TiO_2 reduzidos eletroquimicamente parece uma rota simples e eficaz para melhorar a atividade catalítica de um sistema PEC.

1.4 FOTOELETROCATÁLISE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES SIMULTÂNEA À GERAÇÃO DE COMPOSTOS ENERGÉTICOS

O potencial das reações de oxidação na degradação de poluentes orgânicos, assim como das reações de redução na geração de compostos energéticos, é amplamente explorado e estabelecido na literatura, especialmente por técnicas como fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (32,5,33). Esses processos são

frequentemente estudados separadamente, com foco apenas em uma das reações (34,32).

Há poucos anos, estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea demonstraram que a ideia de explorar ambas as reações em fotocatalisadores com dupla função poderia ser útil para lidar com questões ambientais e energéticas simultaneamente (35). O conceito é baseado em utilizar concomitantemente as h^+ e e^- gerados a partir do fotocatalisador para oxidação de resíduos (orgânicos ou inorgânicos) e produção de produtos químicos úteis (36,35). Entretanto, por ser uma abordagem relativamente recente, o sistema fotocatalítico enfrenta desafios, sendo o principal deles a oxidação dos produtos de interesse gerados e/ou redução de moléculas não alvo, que requerem propriedades redutivas e oxidativas específicas (5).

Por outro lado, a PEC recentemente começou a ser vista como uma rota conveniente para o tratamento de contaminantes simultaneamente à geração de energia (37,36,32). Conforme discutido na sessão 1.2, na PEC as reações de oxidação e redução acontecem em diferentes tipos de eletrodos catalisadores, separados espacialmente (34). Essa particularidade possibilita que a PEC seja adaptada para esse propósito dual, de modo a permitir um melhor controle sobre cada reação (34). Isso pode ser alcançado utilizando reatores de dois compartimentos, por exemplo, que inclusive já são bem comuns quando se tem uma das reações redox de interesse (32,38). Geralmente, nesse tipo de reator é utilizado uma membrana para manter as reações do compartimento anódico e catódico separadas, evitando assim a oxidação e/ou redução de moléculas de não interesse (5,33). Além disso, nessa configuração podem ser utilizados eletrólitos diferentes em cada compartimento, o que pode contribuir com as reações específicas e/ou evitar a corrosão dos eletrodos empregados (32).

Um sistema PEC híbrido também se torna interessante por ser possível selecionar o melhor par de eletrodos para o sistema, ou seja, escolher um material catalítico mais adequado para cada reação em específica (39). A escolha do eletrodo é crucial para um sistema integrado, pois determina diretamente a eficiência operacional geral (39,34). Além disso, o sistema pode operar com a aplicação de um baixo potencial de polarização dependendo da conversão fotoelétrica do semicondutor escolhido, ou seja, e a entrada de energia elétrica usada para conduzir a transferência de carga pode ser parcialmente ou mesmo completamente eliminada dependendo da diferença de nível de Fermi entre o fotoânodo e o cátodo (40). Vale destacar, que por

essa característica, alguns pesquisadores denominam o ânodo de um sistema híbrido como um fotoânodo transferidor de elétrons (39,34).

Baseado no mecanismo fundamental da PEC, o sistema híbrido funciona da seguinte maneira: (i) o fotoânodo transferidor de elétrons é irradiado por fótons que excitam os elétrons da BV para BC, gerando h^+ altamente oxidantes na BV; (ii) um potencial de polarização é utilizado para minimizar a recombinação e^-/h^+ e, ao mesmo tempo, conduzir os e^- ao cátodo através de um circuito externo; (iii) as h^+ oxidam a água/contaminante, gerando prótons (H^+), que são transferidos ao compartimento catódico pela membrana trocadora de H^+ ; (iv) os e^- e H^+ gerados podem assim participar de reações de redução no cátodo para gerar novos produtos (38,37). Dessa forma, a tecnologia PEC pode ser aplicada a abordagens diferentes simultaneamente, como no tratamento de águas residuais e a geração de compostos de valor agregado (32).

Ao estudar a combinação dessas reações simultaneamente, é possível investigar o processo de oxidação de uma ampla gama de contaminantes, como agrotóxicos, hormônios, medicamentos e produtos químicos industriais (5). Quanto ao processo de redução, pode-se explorar a redução de espécies como H^+ , N_2 e CO_2 para a geração de moléculas de valor agregado, como H_2 , NH_3 e compostos de um a três carbonos (como álcoois, cetonas, aldeídos, dentre outros), respectivamente (39,40,33). Até este momento, a redução de espécies como CO_2 e H^+ aparecem como as mais exploradas em sistemas híbridos, enquanto a redução de N_2 a NH_3 foi relatada em pouquíssimos trabalhos (32).

É bastante significativo que este sistema possa atingir a purificação da água ao mesmo tempo que fornece e^- para geração de produtos valiosos (40). Entretanto, essa abordagem ainda está na sua infância, e investigações são necessárias para responder a muitas questões em aberto, como por exemplo, a influência das condições experimentais sob as quais ambas as reações são realizadas sobre a eficiência catalítica de seus catalisadores específicos (5). Além disso, são vastas as possibilidades de reações redox combinadas a serem exploradas, bem como, é grande a variedade de materiais fotocatalíticos e eletrocatalíticos que podem ser empregados como ânodo e cátodo neste sistema (34,32). Portanto, estudos envolvendo a combinação de reações redox por PEC em sistemas híbridos se fazem relevantes para a evolução tecnológica do método, e, quem sabe, o desenvolvimento

de uma ferramenta prática para resolver desafios ambientais e energéticos simultaneamente (32,35).

1.5 AGROTÓXICOS COMO PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL

O aumento acelerado da população humana e a industrialização resultaram na disseminação generalizada de poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente (11,8). Entre as classes de produtos químicos produzidos pelo homem, os defensivos agrícolas estão entre os mais encontrados no meio, especialmente em ecossistemas aquáticos (41). Os agrotóxicos são produtos químicos (naturais ou sintéticos) usados para controlar pragas, ervas daninhas e doenças em plantas (11). Esses compostos têm sido um aspecto importante no desenvolvimento da agricultura, mas o uso indiscriminado e excessivo desses produtos tem levantado sérias preocupações ambientais (11,42).

A presença de defensivos agrícolas na natureza, mesmo em pequenas concentrações, tem causado efeitos à saúde humana, em outros organismos vivos e, principalmente, a perda de biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (41,42). As propriedades físico-químicas dessas substâncias podem dificultar a sua degradação em sistemas de tratamento convencional, resultando, muitas vezes, em sua reemissão no meio ambiente (11). Apesar dos efeitos indiscutíveis desses compostos na natureza, muitos desses efeitos não foram totalmente esclarecidos, o que acarreta a estagnação das regulamentações ambientais (42).

Atualmente, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (41). Nas últimas décadas o Brasil expandiu o uso de agrotóxicos consideravelmente, o que resultou uma crescente no número de notificações por intoxicação por agrotóxicos (43). Outro dado importante, consta no relatório da ANVISA de 2023, sobre a presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos, onde 36,9 % das amostras analisadas tiveram resíduos de agrotóxicos detectados (44). Em relação aos ingredientes ativos de agrotóxicos, o painel de informações de agrotóxicos de 2022, do IBAMA, relata que os cinco mais utilizados no Brasil são o glifosato, 2,4-D, maconzeb, atrazina e clorotalonil (45).

A atrazina (ATZ), em particular, é um herbicida potencialmente carcinogênico que tem sido frequentemente encontrado em águas naturais (46,47). Foi descoberto que esse agrotóxico é um desregulador endócrino de diversos seres do ecossistema

aquático, o que resultou na sua proibição em alguns países da Europa (42). Pesquisas indicam que durante os processos de degradação natural ou artificial da atrazina, podem ser formados produtos de degradação que apresentam toxicidade igual ou até maior que a do composto original (42). Ainda assim, muitos países no mundo produzem, comercializam ou utilizam esse agrotóxico, inclusive o Brasil (47).

Um estudo que investigou a presença de contaminantes em três bacias hidrográficas brasileiras, a ATZ foi encontrada em todas elas, comprovando que este agrotóxico ainda é amplamente utilizado no país(41). Em outro estudo recente, sobre a tratabilidade de herbicidas por tecnologias convencionais de tratamento de água, evidenciou uma baixa remoção média (até 50%) para ATZ em escala prática (16). Ainda neste estudo, os autores evidenciaram que 80% foi degradada quando o tratamento convencional foi combinado com a ozonização, mostrando que processos complementares de oxidação avançada podem ser necessários para a remoção completa de pesticidas da água, em particular da ATZ (44).

Nesse sentido, os agrotóxicos em geral, têm sido alvo de estudos de degradação fotoeletrocatalítica há bastante tempo, devido aos riscos que essas substâncias representam para o meio ambiente e à eficiência desse processo na mineralização destas substâncias (11,46). De forma semelhante a oxidação fotoeletrocatalítica usualmente empregada em reatores de compartimento único, esses contaminantes também podem ser mineralizados no lado anódico de sistemas híbridos (40). A configuração reacional nesse sistema pode agregar ainda mais valor ao processo, pois a mineralização dessas substâncias pode fornecer prótons e elétrons para formação de moléculas de interesse (40,34). Desse modo, acredita-se que a oxidação dessa classe de contaminantes (por exemplo, da ATZ) em um sistema fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico possa fornecer insights não só para o campo de tratamento de água, mas quanto a possibilidade do tratamento concomitante a produção de valor agregado.

1.6 ASPECTOS GERAIS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE N_2 A NH_3

Conforme discutido na sessão 1.4, as reações de redução têm sido aplicadas a espécies e moléculas, como (i) H^+ , para geração de H_2 ; (ii) CO_2 , produzindo combustíveis como metano e etanol; e (iii) N_2 , gerando NH_3 (4,48). A eletrossíntese de compostos energéticos vem ganhando cada vez mais destaque, à medida que a

crescente demanda por energia da sociedade provoca sérios danos ao meio ambiente, especialmente devido ao uso de combustíveis fósseis (48). Diferente de outros processos convencionais, as técnicas eletroquímicas podem promover a geração desses compostos utilizando energia elétrica de fontes sustentáveis (como solar, eólica e hidrelétrica) e em condições ambientais, o que às torna rotas econômicas e livres das emissões de CO₂ (4,15) .

Dentre as alternativas de compostos energéticos citados, a NH₃, em especial, representa não só uma opção de combustível limpo, mas também desempenha um papel vital na indústria química e na produção alimentícia mundial (49). Para se ter uma ideia, a NH₃ é o segundo produto químico mais produzido no mundo (175 milhões de toneladas por ano), e cerca de 85% desse total é utilizado na produção de fertilizantes (50). Além disso, a NH₃ é vista como uma solução viável para o armazenamento e transporte de H₂ verde, um combustível limpo e acessível atualmente, mas que enfrenta desafios técnicos de segurança (51,48). Por isso, a NH₃ é um dos vetores de combustível e precursores químicos mais importantes da atualidade (4).

Embora a NH₃ tenha amplas perspectivas de aplicação, quase a totalidade da produção atual é feita pelo método Haber Bosch (HB), um processo baseado na utilização de energia fóssil (52). Especificamente, o HB explora a reação direta de N₂ e H₂ para formar NH₃ conforme a equação abaixo:

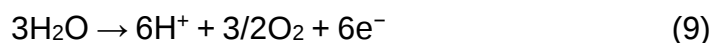


Essa reação é realizada empregando catalisadores à base de Fe ou Ru sob altas temperaturas (~500 °C) e pressões (~300 atm) (49,15). Esse processo consome cerca de 3% da energia elétrica mundial e libera milhares de toneladas de CO₂ anualmente, caracterizando-se como um dos mais poluentes da indústria química (53). Nesse contexto, há uma grande necessidade de desenvolver processos neutros em carbono para a produção de NH₃ (54,49).

Recentemente, um volume significativo de publicações relacionadas à produção de NH₃ via reação de redução de nitrogênio (RRN) demonstrou que a síntese eletroquímica se apresenta como uma rota viável, e provavelmente a mais ecologicamente correta para geração de NH₃ (51,50,55). A RRN se destaca pela possibilidade de produção de NH₃ utilizando energia renovável, em condições

ambientais, sem emissão de CO₂, e com segurança e simplicidade operacional (4). Essas características reduzem significativamente os requisitos de energia e, portanto, vão de acordo com os critérios estabelecidos para a transição energética (51). A EC e a PEC têm sido as técnicas mais empregadas para RRN, pois, ambas possuem atributos essenciais para promover esse processo (49).

De modo geral, o processo eletroquímico envolvido na RRN implica na aplicação de um potencial de polarização negativo sob um eletrodo catalisador que fará com que os elétrons no material atinjam energia suficiente para interagir com moléculas de N₂ e espécie H⁺ (dissolvidas em uma solução eletrolítica) e, conseqüentemente, formar a molécula de NH₃ (56,55). Este sistema é definido pela semirreação de oxidação da água no ânodo, em conjunto com a reação de redução de N₂ no cátodo (4), conforme representada pelas equações 9 e 10, respectivamente:



Para promover essas semirreações de forma viável, têm sido usados principalmente reatores do tipo H (Figura 5), pois nesta configuração é possível separar os produtos gerados, evitando a oxidação da NH₃ no ânodo (4,52).

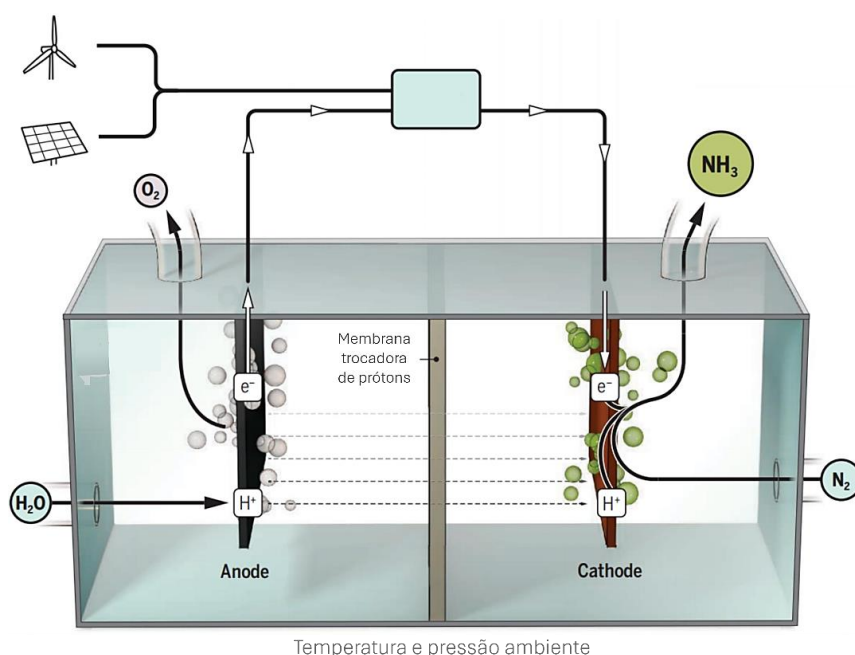


Figura 5. Diagrama esquemático da reação de redução eletrocatalítica de nitrogênio a amônia.

Fonte: Adaptado de Chen et al., (2024).

A separação do compartimento anódico e catódico é feito geralmente pelo uso de uma membrana trocadora de prótons (4,56). Cabe destacar, que para PEC, a principal modificação no design do reator consiste na adição de uma janela para a irradiação de luz no fotocatalisador (50).

A eficiência faradáica e o rendimento de NH_3 para sistemas EC e PEC dependem da geração de elétrons na interface do catalisador, bem como de suas propriedades catalíticas para redução de N_2 e da disponibilidade de prótons para a reação (15). Além disso, um bom catalisador para RRN de ser preferencialmente, estável, não tóxico e economicamente viável (15). Neste viés, para melhorar o desempenho da RNN, diversos materiais têm sido relatados, incluindo catalisadores de metais nobres, óxidos de metais de transição, nitretos, carbonetos e sulfetos (57).

Apesar das perspectivas da RRN para síntese de NH_3 trazidos até aqui, esse método ainda enfrenta barreiras significativas que incluem, principalmente, a baixa solubilidade de N_2 , a alta estabilidade da tripla ligação no N_2 e a competição com a reação de evolução de hidrogênio (REH) (58,56,51). Nesse sentido, estudos recentes têm se dedicado ao desenvolvimento de novas estratégias para superar esses desafios, como o uso de catalisadores avançados, a configuração de reatores, o projeto de eletrólitos e o acoplamento de métodos (49,4).

Dentro deste contexto, o número de estudos que abordam a redução de N_2 por fotoeletrocatalise ainda é pequeno (56,50), e até momento, apenas poucos trabalhos exploraram a síntese de NH_3 simultânea à degradação de contaminantes em um sistema híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico (40,37). Em conclusão, a eletrossíntese de NH_3 impulsionada pela remoção de poluentes, apresenta um potencial para promover soluções ambientais e energéticas.

1.7 RRN SOB CATALISADOR DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Conforme discutido na seção anterior, a eficiência de RRN para eletrossíntese de NH_3 é significativamente dificultada pela reação de evolução de hidrogênio e a alta estabilidade da tripla ligação de N_2 (59,53,60). Para superar esses desafios, pesquisadores têm se dedicado a desenvolver eletrocatalisadores mais eficientes que possam ativar o N_2 e, ao mesmo tempo, inibir a REH coexistente (61). Além disso, é preferível que esses catalisadores sejam projetados com materiais que sejam baratos, abundantes, não tóxicos e estáveis suficiente para a RRN (4). Nesse sentido, nos

últimos anos, materiais baseados em metais nobres e metais de transição, como óxidos, sulfetos, nitretos e fosfetos têm sido fortemente explorados (59,57).

Na busca por estratégias para projetar o melhor catalisador, alguns pesquisadores propuseram explorar materiais que pudessem desempenhar a RRN semelhantemente a fixação biológica de N_2 pela enzima nitrogenase, que é altamente seletiva e eficiente (62,57). Investigações nesse sentido apontaram que os dicalcogenetos de metais de transição, em especial o MoS_2 que possui estruturas Mo-S semelhantes às encontradas na síntese da nitrogenase poderia ser uma excelente opção (63). Estudos revelaram que o Mo contribui para RRN fornecendo sítios subcoordenados que podem polarizar e ativar as moléculas de N_2 (63,60). O S por sua vez, mostraram ser locais de borda ativos para adsorção de hidrogênio, o que pode ser um fator importante para RRN que possui tipicamente um mecanismo de hidrogenação (64). Adicionalmente, o MoS_2 , como um dicalcogeneto, também se destaca por ser um material abundante na Terra e possuir boas propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas.

A exploração de eletrocatalisadores baseado em MoS_2 para RRN demonstram que assim como para REH, a borda de MoS_2 parece ser o sítio eletrocatalítico ativo (61). Em contrapartida, materiais de MoS_2 cristalinos possuem bordas disponíveis limitadas o que prejudica a eficiência do material (64,65). Nesse sentido, diversas técnicas de modificação de superfície foram exploradas para ativar o plano basal e/ou aprimorar as bordas MoS_2 , a fim de torná-lo mais eficiente para RRN (63).

Dentre as rotas possíveis, a fabricação de MoS_2 amorfo surgiu como uma possibilidade interessante (66,65). A estrutura desordenada característica de materiais amorfos poderia criar regiões insaturadas de Mo e S, maximizando os locais ativos no material (59). Outro ponto a ser destacado é que materiais amorfos são normalmente confeccionados por rotas mais simples e rápidas, o que os torna ainda mais atrativos (67). A eletrodeposição por exemplo, é um método muito utilizado na confecção de MoS_2 amorfo, pois o controle de deposição resulta em excelentes filmes em pouco tempo. Além do mais, o processo de deposição pode ser realizado em temperatura ambiente e sem a necessidade de reagentes para justar o processo (68,65).

Embora aplicadas na literatura, as estruturas amorfas de MoS_2 puras possuem um lento transporte de elétrons devido à baixa cristalinidade, e, portanto, a sua combinação com outros materiais para formação de heteroestruturas surgiu como

alternativa (69,64). O TiO_2 está entre os materiais mais populares utilizados para compor heteroestruturas (69,61). Muitos trabalhos utilizaram TiO_2 para suportar MoS_2 na fase cristalina, enquanto apenas alguns poucos abordaram a junção com a fase amorfa (64). Os NtTiO_2 em particular, são descritos como excelentes suportes devido a sua geometria unidimensional de grande área superficial ser favorável ao carregamento materiais catalisadores e na transferência de carga (64,69). Desse modo, espera-se que o MoS_2 amorfo seja um candidato interessante para eletrossíntese de NH_3 via RRN. A combinação de sua estrutura amorfa com NtTiO_2 pode melhorar o transporte de elétrons aos seus sítios catalíticos, e consequentemente sua eficiência frente a RRN (69).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar nanotubos de TiO_2 autodopados e nanotubos de TiO_2 modificados com MoS_2 para sua aplicação como fotoânodo e cátodo, em um reator híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico, respectivamente, visando a fotoeletroxidação do herbicida ATZ, simultaneamente à redução de N_2 para a síntese de NH_3 . Para cumprir este objetivo, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) Sintetizar nanotubos de TiO_2 por anodização eletroquímica, e modificá-los por autopagem por meio de polarização catódica;
- (ii) Preparar filmes de MoS_2 sobre os nanotubos de TiO_2 puros a partir de duas técnicas de deposição eletroquímica e avaliar ambas na redução de N_2 a NH_3 ;
- (iii) Caracterizar os materiais confeccionados por meio de técnicas físico-químicas e eletroquímicas;
- (iv) Aplicar os eletrodos sintetizados como fotoânodo e cátodo para promover simultaneamente as reações de oxidação de ATZ e redução de N_2 a NH_3 , no reator híbrido;
- (v) Investigar o efeito do potencial aplicado ao fotoânodo e a concentração de ATZ no compartimento anódico durante a reação simultânea.
- (vi) Avaliar a taxa de degradação de ATZ e formação de NH_3 no sistema fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico sob as condições otimizadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes empregados para síntese de materiais e soluções deste trabalho foram utilizados sem nenhum tratamento adicional e estão listados na tabela 1. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura de um sistema Millipore (18,2 MΩ a 25°C).

Tabela 1. Lista de materiais e reagentes utilizados e suas especificações.

Nome	Fórmula química	Pureza	Marca
Acetona	C ₃ H ₆ O	99,8%	Sigma-Aldrich
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Ácido láctico-L	C ₃ H ₆ O ₃	85%	Synth
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	99,9 %	Sigma-Aldrich
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	99%	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	98%	Êxodo cien.
Fluoreto de amônio	NH ₄ F	95%	Neon
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	99%	Sigma-Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99,9%	Synth
Perclorato de Sódio	NaClO ₄	97%	Êxodo cien.
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	99%	Êxodo cien.
Tetratimolibdato de amônio	(NH ₄) ₂ MoS ₄	99,9%	Sigma-Aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO₂

Os eletrodos de nanotubos de TiO₂ (NtTiO₂) foram preparados por oxidação eletroquímica em um eletrólito orgânico composto por 0,1 mol L⁻¹ de fluoreto de amônio em etilenoglicol com 1% em peso de ácido láctico e 5% em peso de água (70). Inicialmente, placas de titânio (Ti grau 2, ~99,7%, Realum, São Paulo, Brasil) com dimensões de 5,0 cm x 4,0 cm e espessura de 0,5 mm, foram submetidas a um processo de lixamento mecânico utilizando lixas de SiC com granulometria progressivamente menores (600, 800, 1000, 1200, 1500) para garantir a limpeza e uniformidade da superfície metálica. Posteriormente, as placas foram limpas por

sonicação sucessiva por 15 min em acetona, isopropanol e água Milli-Q e então secas em fluxo de gás nitrogênio.

Para a obtenção dos nanotubos de titânio, a placa previamente preparada foi submetida ao processo de anodização potencioestática em um reator encamisado de dois eletrodos, onde uma rede de aço inoxidável (Malha 24, fio de 0,30 mm e abertura de 0,77 mm) de mesmas dimensões foi usada como cátodo. O processo de anodização foi mantido em 25°C com o auxílio de um banho termostático Haake K20. O potencial foi aumentado de 0 a 50 V a uma taxa de 2 V/min e mantido constante durante 2 h, utilizando uma fonte DC (Minipa MPL-1303).

Após o término da anodização, a placa foi lavada com água deionizada, seca em gás nitrogênio e submetida ao processo de calcinação a 450 °C por 2 h em uma mufla EDG® 7000 (13). A placa de Ti, com 20 cm² foi recortada com uma tesoura apropriada para a confecção de oito eletrodos de 2 cm x 1 cm. A área de cada eletrodo foi delimitada em 1 cm² com uma fita de galvanoplastia, e o contato elétrico foi feito utilizando uma retífica DREMEL 7350 com disco de desgaste apropriado.

3.2.1 Autodopagem do eletrodo de nanotubos de TiO₂

O processo de autodopagem foi realizado por polarização catódica, aplicando um potencial de -2,5 V por 5 min nos eletrodos de NtTiO₂ em uma solução KH₂PO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 10 (ajustado com KOH), previamente desaerada com nitrogênio por 15 min (26). Neste sistema, utilizou-se um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, um Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência e uma tela de platina como contra eletrodo. Os eletrodos autodopados foram denominados como NtTiO₂-AD.

3.3 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE MoS₂

A confecção do filme de MoS₂ sobre o NtTiO₂ (sintetizado como descrito no item 3.2) foi investigada por duas rotas de deposição eletroquímica: cronoamperometria e voltametria cíclica. Os experimentos de eletrodeposição foram realizados em um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N com uma célula hermeticamente fechada de três eletrodos. Os NtTiO₂ foram empregados como eletrodo de trabalho, enquanto um Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e uma placa de platina foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. Neste sistema, utilizou-se

como precursor de Mo e S uma solução 4 mmol L⁻¹ de tetratimolibdato de amônio ((NH₄)₂MoS₄) em 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de sódio (NaClO₄) como eletrólito suporte. A solução foi borbulhada com nitrogênio durante 30 min antes de cada deposição e deixada em atmosfera inerte durante todo processo.

O preparo do filme de MoS₂ por voltametria cíclica foi conduzido a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ entre +0,1 e -1,1 V durante 25 ciclos consecutivos. Por fim, os eletrodos modificados foram enxaguados com água deionizada, secos em gás nitrogênio e reservados (67).

Para realizar o crescimento do filme por cronoamperometria com reprodutibilidade, foi realizada preliminarmente uma série de deposições para determinar a densidade de carga média de deposição, quando aplicado um potencial fixo de -1,1 V durante 1 h (68). A carga média obtida foi de -3,6 C por deposição. Nesse sentido, a confecção dos eletrodos de MoS₂ por cronoamperometria foi realizada aplicando -1,1 V até atingir -3,6 C. Por fim, os eletrodos foram enxaguados e secos com gás nitrogênio e reservados.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

3.4.1 Caracterização físico-química, morfológica e óptica dos materiais

A caracterização física da superfície dos eletrodos preparados foi analisada pela técnica de difração de raios X (DRX) no difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, com radiação Cu K α (λ = 0,154 nm). A faixa 2 θ investigada foi de 10° a 80° com velocidade de varredura de 1° min⁻¹ e passo de 0,026°/1s. Para indexação dos padrões de difração utilizou-se o *software HighScore Plus* com a base de dados PDF (Powder Diffraction File) da ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), com diferentes magnificações foram obtidas para análise da morfologia dos materiais. O equipamento utilizado foi um microscópio FEI Magellan 400 L, equipado com pistola de emissão de campo. A composição química dos materiais foi obtida pela técnica de energia dispersiva de raios-x (EDX) no equipamento da marca Philips, modelo XL-30.

As propriedades ópticas dos eletrodos NtTiO₂ e NtTiO₂-AD foram analisadas por medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS), obtidas em um

espectrômetro UV/Vis/NIR Lambda 1050, modelo Perkin Elmer, operando na faixa espectral de 250 a 800 nm. Uma pastilha de KBr foi utilizada como referência.

3.4.2 Caracterização fotoeletroquímica e eletroquímica

Todas as caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N e o software NOVA 2.1, em temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados com uma célula eletroquímica equipada com uma janela de quartzo e composta por um Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, uma rede de platina como eletrodo auxiliar e os eletrodos de preparados como eletrodo de trabalho. Os experimentos com irradiação de luz foram realizados utilizando um sistema ScienceTech, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de irradiação de 100 mW.cm⁻².

A fotoatividade dos eletrodos NtTiO₂ e NtTiO₂-AD foi avaliada por medidas de voltametria de varredura linear e de fotocorrente transiente, realizadas em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte sob velocidade de 10 mV s⁻¹ e iluminação UV/Vis da fonte de Xe. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas no mesmo eletrólito com uma frequência variando de 10 kHz a 0,01 Hz e modulação senoidal de 5 mV no escuro. Os gráficos de capacitância vs potencial foram medidos no escuro a uma frequência de 1 Hz com uma perturbação de 10 mV na faixa de potencial de -1,0 a 1,2 V.

A atividade eletrocatalítica para a reação de redução de nitrogênio do eletrodo de NtTiO₂/MoS₂ foi investigada pela quantificação de NH₃ na solução eletrolítica após 1 hora de cronoamperometria em diferentes potenciais. O procedimento de quantificação de amônia será mais detalhado na sessão 3.7. Os experimentos foram realizados em um reator de dois compartimentos (detalhado na sessão 3.5) em eletrólito de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com N₂ durante todo experimento. Uma placa de platina e um Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) foram utilizados como eletrodo auxiliar e referência, respectivamente.

3.5 OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE ATRAZINA CONCOMITANTE A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO N₂ A NH₃

A oxidação do herbicida atrazina simultânea à redução de N_2 foi realizada em um reator híbrido (fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico) de dois compartimentos, com capacidade de 40 mL cada um, unidos por uma membrana trocadora de prótons (Nafion[®]) entre eles. O compartimento anódico (fotoeletroquímico) foi equipado com o fotoânodo de $NtTiO_2$ -AD preparado, uma janela de quartzo para irradiação de luz, uma conexão para amostragem e o eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ (KCl $3,0\text{ mol L}^{-1}$). O compartimento catódico (eletroquímico) foi composto por $NtTiO_2/MoS_2$ como cátodo, uma entrada para fluxo de N_2 e uma saída coletora de NH_3 com conexão com a armadilha ácida. A Figura 6 representa um esquema ilustrativo do reator híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico descrito:

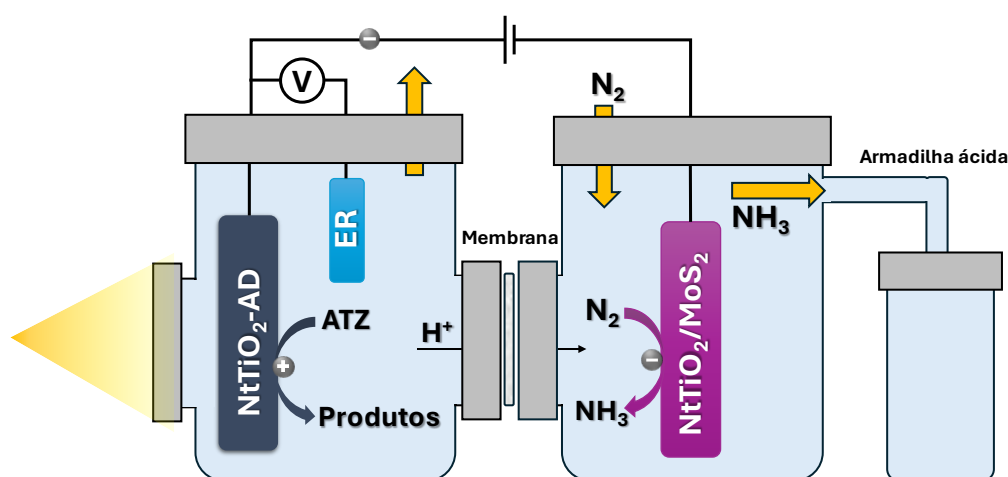


Figura 6. Esquema representativo do reator fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Uma solução de Na_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como eletrólito nos dois compartimentos, enquanto na armadilha ácida foi utilizado uma solução de H_3BO_3 $0,005\text{ mol L}^{-1}$. Antes de cada experimento, o eletrólito de suporte no compartimento catódico foi saturado com N_2 por 30 minutos de borbulhamento e mantido durante toda a reação.

Um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N foi utilizado para controlar o potencial aplicado em todos os experimentos, em temperatura ambiente. A reação de oxidação no compartimento anódico foi realizada sob agitação (60 rpm), e o fotoânodo de $NtTiO_2$ -AD foi exposto à luz UV/Vis utilizando um simulador solar (ScienceTech)

equipado com uma lâmpada de Xe, com intensidade de irradiação de 100 mW cm^{-2} calibrado por meio de radiômetro ScienceTech, modelo SOL-METER.

Alíquotas líquidas de 1 mL foram retiradas do compartimento anódico após 15, 30, 60 e 120 minutos de reação para monitorar a degradação da atrazina. Do compartimento catódico e da armadilha ácida, as amostras foram coletadas apenas ao final dos experimentos.

3.6 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA

A degradação do herbicida atrazina sob o fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ foi monitorada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD). O processo de separação e quantificação de ATZ foi realizado em um cromatógrafo LC-10AT VP da Shimadzu, em coluna Phenomenex Kinetex C18 $5 \mu\text{m}$ PFP 100A ($150 \times 4,6 \text{ mm}$). A fase móvel empregada foi composta por acetonitrila e água na proporção de volume de 60/40 em modo isocrático com taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} e temperatura de forno de 40°C (42). O volume de injeção foi de $10 \mu\text{L}$ e comprimento de onda de detecção foi de 221 nm.

A curva de calibração da atrazina foi preparada de acordo com processo cromatográfico descrito, por meio da injeção de soluções padrões preparados a partir de uma solução estoque de 50 mg/L de ATZ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de N_2SO_4 . Todas as amostras passaram por filtração em membrana $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) antes da injeção cromatográfica.

3.7 QUANTIFICAÇÃO DE AMÔNIA GERADA PELA REDUÇÃO DE N_2

A taxa de produção de NH_3 a partir da reação de redução de nitrogênio foi determinada por espectrofotometria UV/Vis com o método azul de indofenol, utilizando um kit Merck Spectroquant®. O procedimento adotado para análise foi seguido conforme estabelecido no kit. Resumidamente, alíquotas de 1 mL retiradas do reator ou da armadilha ácida após os experimentos foram misturadas a $120 \mu\text{L}$ do reagente $\text{NH}_4\text{-1}$ e uma microcolher do reagente $\text{NH}_4\text{-2}$, seguido de agitação e repouso por 5 min. Em seguida, foi adicionada 1 gota do reagente $\text{NH}_4\text{-3}$, seguido de agitação e repouso por 5 min.

Depois de preparadas, as amostras foram submetidas à análise em espectrofotômetro Varian, Cary 5G UV-vis-NIR, configurado em velocidade de varredura espectral moderada na faixa de 400 a 800 nm. A detecção foi realizada em 690 nm, que corresponde ao comprimento de onda onde ocorre a maior absorção do composto de indofenol e, portanto, a concentração máxima de NH_3 na amostra. Seguindo o procedimento descrito em triplicata, duas curvas analíticas foram construídas. A primeira curva foi obtida a partir de solução estoque de NH_4Cl em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, para quantificação de NH_3 de amostras retiradas do reator. A segunda foi construída a partir da solução estoque de NH_4Cl em $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , para quantificação de NH_3 de amostras retiradas da armadilha ácida. Ambas foram construídas variando NH_4Cl dentro do intervalo de 0 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) para calibração. Conforme os dados de concentração obtidos, a taxa de produção de NH_3 foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Redimento de } \text{NH}_3 \text{ (mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = \frac{C_{\text{NH}_3} \times V}{MM_{\text{NH}_3} t \times A} \quad (11)$$

onde, C_{NH_3} (g L^{-1}) é a concentração de NH_3 medida, V (L) é o volume do eletrólito no reator (ou armadilha ácida), MM_{NH_3} é a massa molar da amônia (g mol^{-1}), t (h) é o tempo de reação e A (cm^2) é a área ativa do eletrodo. O rendimento final de amônia foi dado a partir da soma das concentrações obtidas no reator e na armadilha ácida. Os valores foram convertidos quando necessário.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE NtTiO_2 E $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$

4.1.1 Morfologia, estrutura cristalina e composição química dos materiais

Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) do topo e da seção transversal dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 , antes e depois da autodopagem, foram realizadas para obter informações sobre as características morfológicas desses materiais (Figura 7a-d).

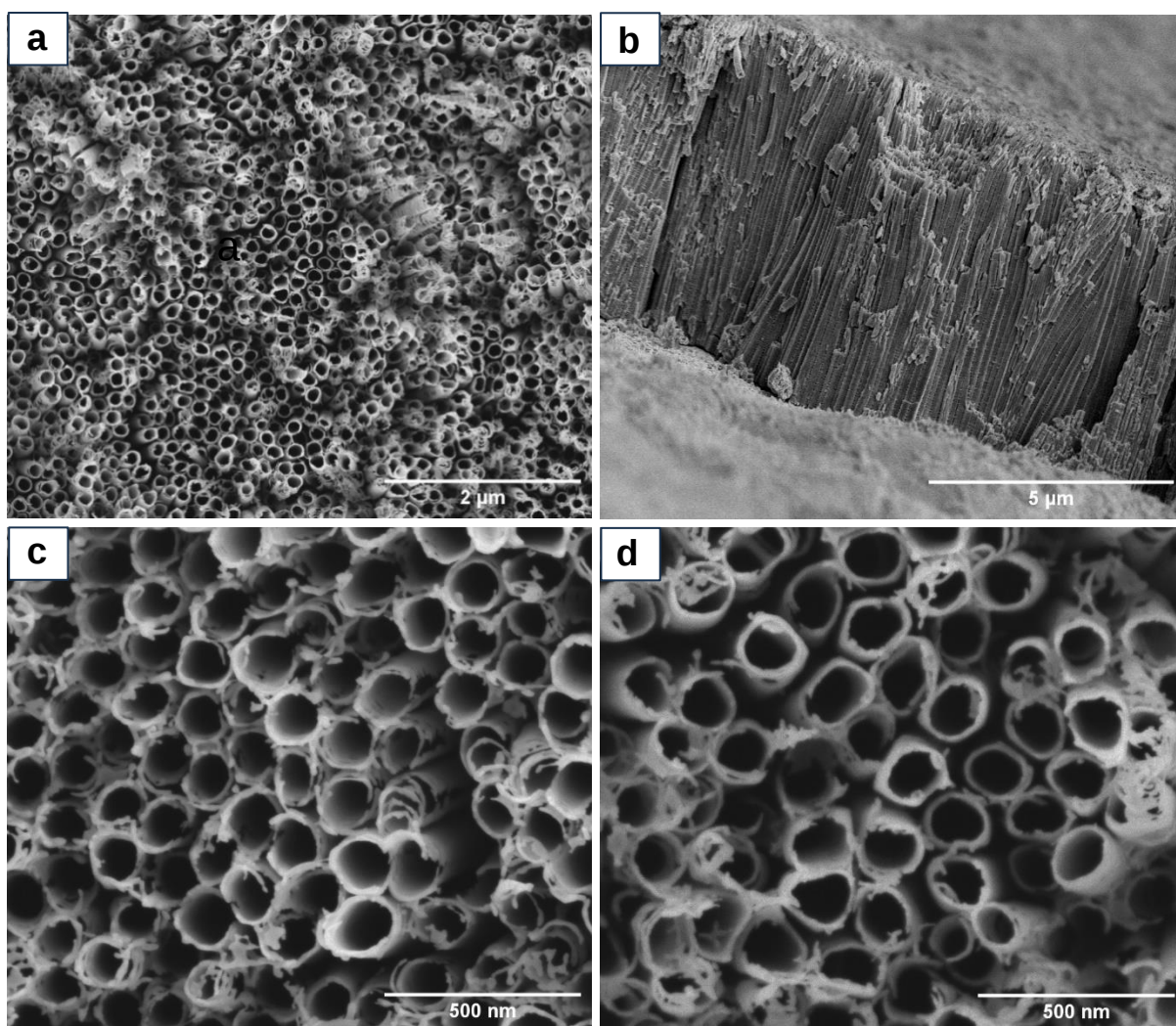


Figura 7. Imagens MEV-FEG de eletrodos de NtTiO_2 : (a) vista superior e (b) vista transversal para eletrodos puros; (c) vista superior com aproximação de 200.000x para eletrodos puros e (d) autodopado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A imagem da Figura 7a revela que os eletrodos de NtTiO_2 preparados pelo processo de anodização da placa de titânio sob potencial de 20 V durante 2 horas em eletrólito orgânico e posterior calcinação, apresentaram uma matriz bem definida de nanotubos, com distribuição uniforme e excelente ordenamento. A imagem de seção transversal apresentada na Figura 7b indica que os tubos cresceram de forma perpendicular ao substrato, o que está condizente para nanotubos crescidos em eletrólitos semelhantes (24,31). De acordo com os dados estatísticos referentes aos parâmetros morfológicos desses nanotubos, analisados por meio de histogramas (disponíveis na Figura 26a e b do Apêndice A), eles apresentaram um diâmetro interno médio de aproximadamente $112,8 \pm 7,1$ nm, espessura de parede de $14,1 \pm 2,1$ nm e comprimento de $5,2 \pm 0,4$ μm .

A princípio, ao comparar as imagens c e d da Figura 7, referentes ao eletrodo puro e autodopado, não foram observadas mudanças perceptíveis na estrutura do material modificado, indicando que a morfologia do $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ permaneceu estável e não sofreu nenhum tipo de dano quando submetido ao processo de polarização catódica. Os dados dos parâmetros morfológicos destas amostras (Figura 26c e d, Apêndice A) indicam uma ligeira diminuição no diâmetro interno médio, que passou a ser $105,2 \pm 8,6$ nm, e um discreto aumento na espessura de parede que foi para $19,2 \pm 3,2$ nm. Alterações dessa ordem, geralmente não são consideradas significativas na morfologia de nanotubos de TiO_2 autodopados (71,28). A ausência de modificação estrutural, é geralmente reportado devido o processo de autodopagem eletroquímica envolver a redução de uma parcela significativamente pequena (até cerca de 1%) dos centros superficiais de Ti^{4+} para Ti^{3+} (26,29).

Para investigar a formação do óxido de Ti e a fase cristalina nos eletrodos preparados foi realizado a análise de DRX. A análise dos difratogramas para eletrodos de NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ foram realizadas conforme a base de dados PDF da ICDD, e as fichas cristalográficas utilizadas para a indexação dos picos encontram-se dispostas na Figura 7. O pico de difração intenso em $2\theta = 25,3^\circ$, e os subsequentes em $36,9^\circ$, $36,9^\circ$, $37,7^\circ$, $48,0^\circ$, $53,8^\circ$, $55,1^\circ$, $62,6^\circ$ e $68,7^\circ$ e $74,0^\circ$ são atribuídos respectivamente aos planos (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204), (116) e (107) da fase anatase do TiO_2 na amostra NtTiO_2 após a calcinação a 450°C . Na amostra NtTiO_2 também foram indexados os picos em 2θ : $35,0^\circ$, $40,1^\circ$, $53,0^\circ$, $70,2^\circ$, $76,3^\circ$ referentes aos planos (100), (101), (102), (103) e (112) originados pela presença do Ti metálico, utilizado como substrato para formação dos nanotubos de TiO_2 . Um

possível efeito na estrutura cristalina do eletrodo de NtTiO_2 após a autodopagem foi investigado comparando os difratogramas da amostra $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$. Conforme evidenciado na Figura 8, não há alterações significativas entre as amostras, indicando que os nanotubos de TiO_2 puros mantêm sua fase cristalográfica original após redução eletroquímica, como esperado, devido à baixa quantidade de espécies Ti^{4+} superficiais disponíveis para redução, que, quando reduzidas, são insuficientes para provocar alterações na cristalinidade do material (72,70).

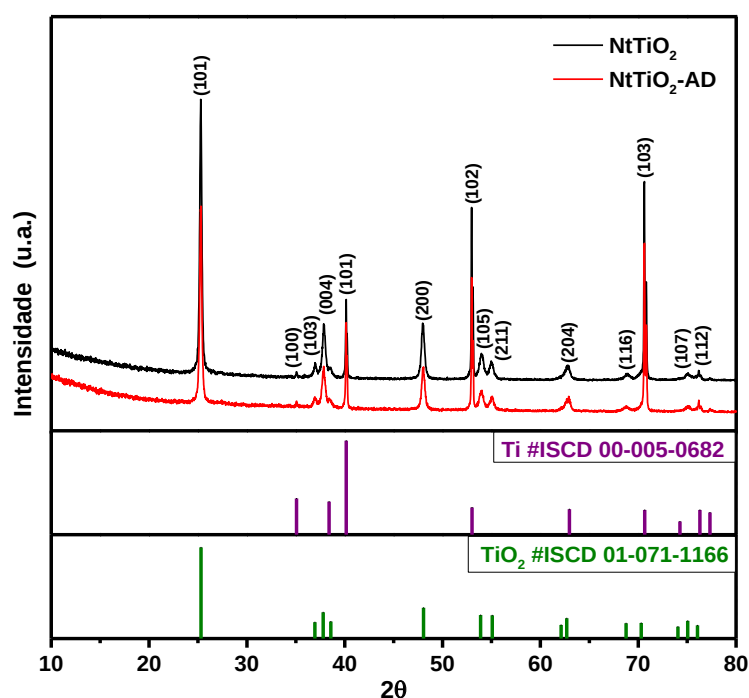


Figura 8. Difratogramas de raios X para os eletrodos (a) NtTiO_2 e (b) $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$, com os dados das fichas cristalográficas utilizados para a atribuição dos picos de difração correspondentes. Os quadrantes inferiores estão dispostos os padrões cristalográficos de Ti e TiO_2 da base de dados da ICDD.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Embora o autodopagem não tenha causado nenhuma diferença morfológica ou cristalográfica em comparação ao NtTiO_2 puros, uma mudança na coloração do eletrodo $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ é observada, conforme ilustrado na Figura 9a. Essa mudança de cor é típica para TiO_2 reduzidos eletroquimicamente, e é amplamente relatado por pesquisadores da área (26,71,25). Esse fenômeno é atribuído ao efeito eletrocromico de óxidos de metais de transição, como WO_3 e Nb_2O_5 (21,70). No caso específico do TiO_2 , esse efeito é ocasionado pelas transições eletrônicas do tipo d-d, favorecidas pela introdução de íons Ti^{3+} na sua estrutura cristalina deste semiconductor (29).

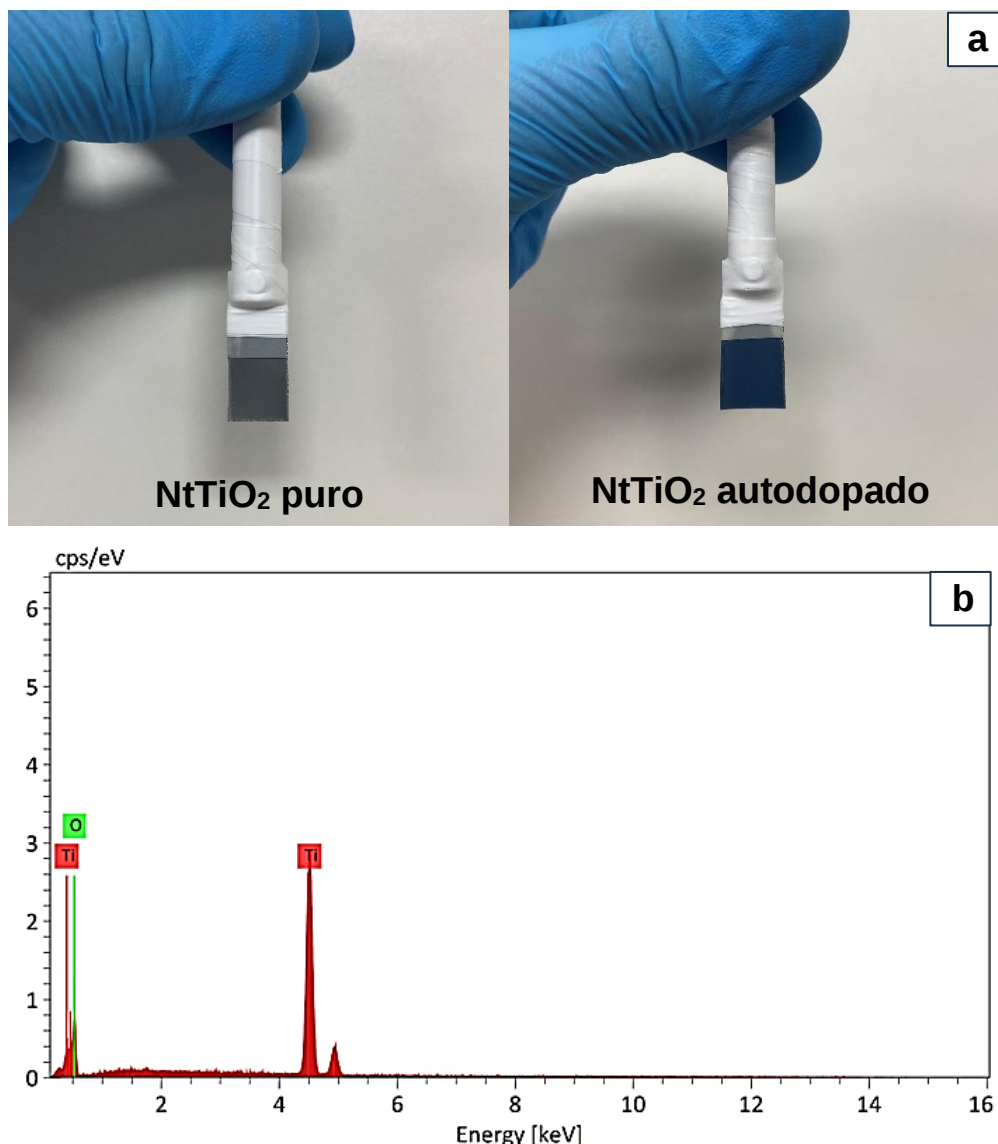


Figura 9. (a) Imagens de nanotubos de TiO₂ antes e após a autodopagem (b) Espectro de EDS para o eletrodo de nanotubos de NtTiO₂-AD.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os eletrodos também foram investigados quanto à sua composição química por meio da análise por EDS, cujo resultados estão apresentados na Figura 9b. A análise evidencia a presença dos elementos titânio e oxigênio, como era esperado, confirmando que o processo de anodização e/ou autodopagem não introduziu impurezas químicas sobre a superfície dos materiais.

4.1.2 Propriedades ópticas

A análise DRS na região UV-Vis foi realizada para determinar as características ópticas e estimar os valores de E_{bg} dos NtTiO₂ antes e depois da autodopagem. Nos

resultados apresentados na Figura 10, observa-se que ambas as amostras mostram uma forte absorção na região do UV (<400 nm), o que é atribuído ao comportamento característico da fase anatase do TiO_2 (8,24). Por outro lado, ao comparar a absorção dos materiais na região do visível, nota-se que o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ apresenta uma ligeira melhora nessa região do espectro, o que está condizente com a literatura (72,27,71).

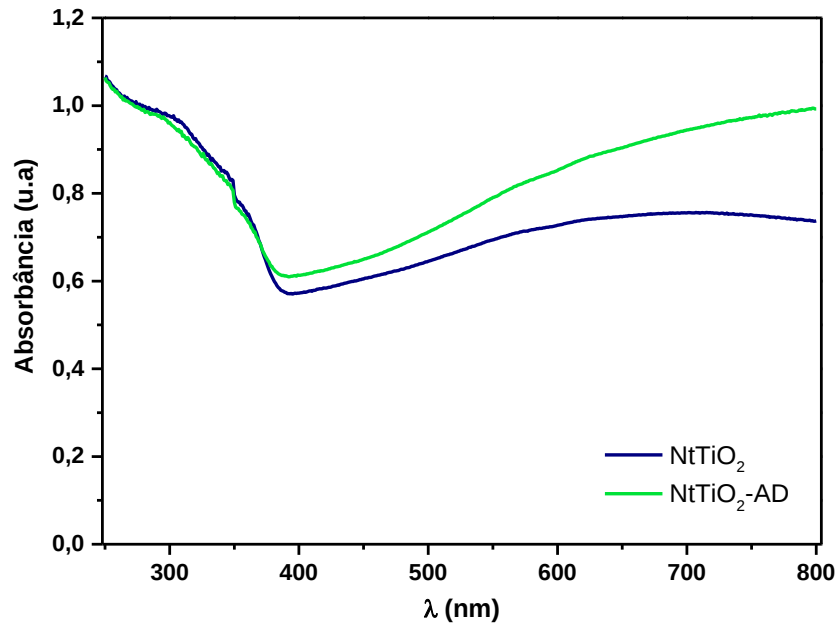


Figura 10. Espectros de reflectância difusa obtidos para os eletrodos de NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Esse deslocamento da absorção para região do visível é explicado pelo processo de formação de íons Ti^{3+} na estrutura do TiO_2 (24,72). A redução de Ti^{4+} a Ti^{3+} ocorre devido à perda de oxigênio da conformação base do TiO_2 , o que causa imperfeições na estrutura do semicondutor (25). Como resultado, novos estados energéticos são criados dentro da banda proibida do material, induzindo a absorção de luz em comprimentos de onda na região do visível (72). Isso também é corroborado pela mudança de cor observada nos eletrodos reduzidos (21).

A determinação da E_{bg} de semicondutores é comumente realizada por meio do gráfico de Tauc, que pode ser obtido a partir dos dados de reflectância difusa (33,12). A expressão de Tauc é representada por:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_{bg}) \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck (J s), ν a frequência do fóton (s^{-1}), E_{bg} é energia da banda proibida (eV), B é um constante de proporcionalidade, e γ é o coeficiente de potência associado a diferentes tipos de transições eletrônicas do material, que podem ser $1/2$ ou 2 para as lacunas de banda de transição direta e indireta, respectivamente (73). Desse modo, os espectros de reflectância medidos podem ser transformados nos espectros de absorção correspondentes aplicando a função Kubelka-Munk (73):

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty}^2)}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

onde, $R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{S\ padra\tilde{o}}}$ é a refletância de uma amostra infinitamente espessa, K é o coeficiente de absorção e S o de espalhamento (12,73). Essa função considera o coeficiente de absorção como sendo diretamente proporcional ao valor de $F(R)$, ou seja, é possível converter as medidas de reflectância em seus coeficientes de absorção correspondentes colocando $F(R_{\infty})$ em vez de α na equação 12 (12,33). Considerando que a transição eletrônica indireta permitida ($\gamma = 1/2$) oferece resultados mais consistentes para TiO_2 (33,8), os valores de E_{bg} da amostra pura e autoopada foram estimados por meio da extrapolação da inclinação da curva onde $\alpha = 0$ e estão apresentados na figura 11.

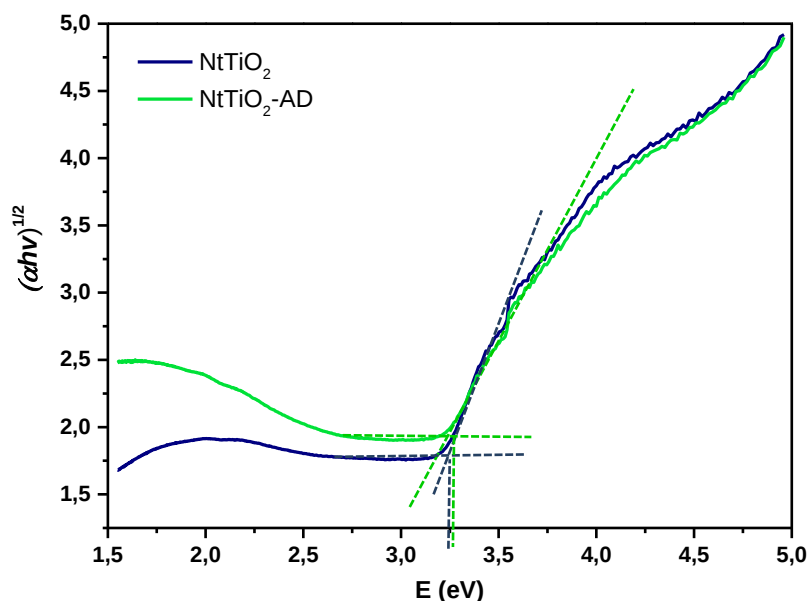


Figura 11. Gráfico de Tauc para $NtTiO_2$ e $NtTiO_2$ -AD. O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do band gap óptico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme observado na Figura 12, os valores de E_{bg} da amostra pura e autoopada foram estimados em aproximadamente 3,2 eV, alinhando-se com os valores normalmente reportados na literatura para a fase anatase do TiO_2 (33,25). Assim, a energia da região proibida continua a mesma após o processo de redução catódica.

4.1.3 Fotoatividade e propriedades eletroquímicas

Estudar as propriedades fotoeletroquímicas de um fotoânodo pode fornecer um panorama completo dos portadores de carga confinados no material. Essas informações são essenciais para entender o comportamento dessas espécies sob irradiação de luz e aplicação de potencial simultaneamente.

Os efeitos da autodopagem foram inicialmente examinados por meio de medidas sucessivas de voltametria cíclica (VC) para eletrodos de nanotubos de TiO_2 antes da polarização catódica (Figura 12).

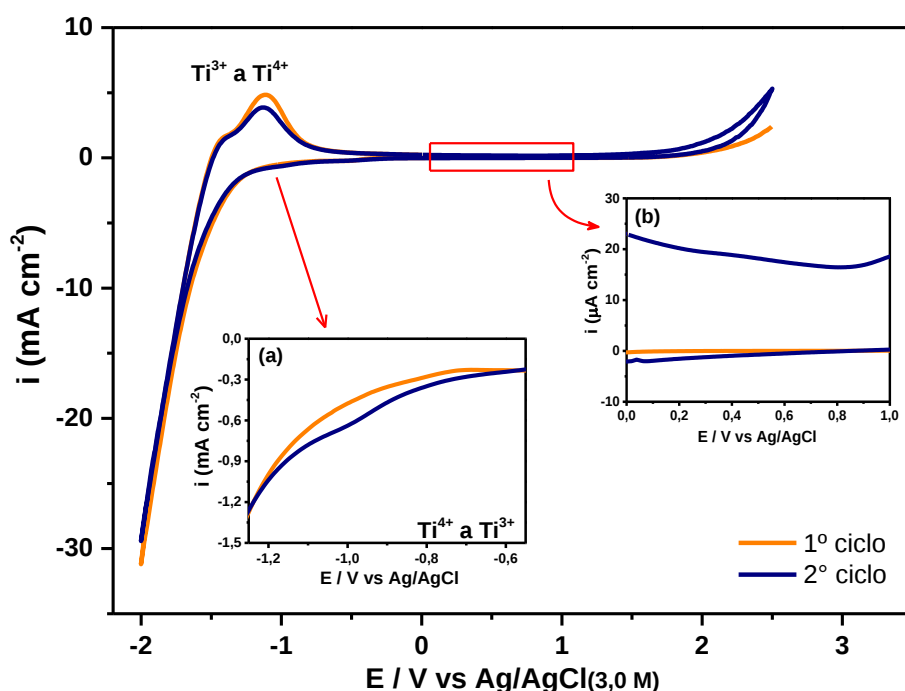


Figura 12. Voltamogramas cíclicos em solução de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} para $NtTiO_2$. Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme mostrado na Figura 12, no 1º ciclo, na faixa de 0 a 3,0 V vs. $Ag/AgCl$ (3 mol L^{-1}), nenhuma atividade eletrocatalítica é observada para o $NtTiO_2$, o que é esperado, pois, como se sabe, o TiO_2 é um semicondutor do tipo n que normalmente só

apresenta correntes anódicas consideráveis com a incidência de luz UV (22,21). Por outro lado, quando uma polarização suficientemente negativa de aproximadamente -1,0 V vs. Ag/AgCl(3 mol L⁻¹) é aplicada, observa-se um pico de redução referente à conversão parcial das espécies Ti⁴⁺ em Ti³⁺ (inserção a), acompanhada da evolução de H₂ a partir de 1,5 V (21,74). Na inserção (b), é possível notar que o 2º ciclo apresenta um aumento de atividade eletrocatalítica significativo entre 1,0 e 2,5 V, o que eventualmente corresponde à evolução O₂ (21). Além disso, o 2º ciclo apresenta uma conversão irreversível, pois, mesmo após a oxidação de Ti³⁺ em Ti⁴⁺ observada em torno de -1,3 V, o NtTiO₂ permanece com uma capacitância maior em relação ao 1º ciclo (22,26). Diante dos resultados relacionados ao perfil voltamétrico observado pode-se concluir que NtTiO₂ puro pode ser irreversivelmente autodopado quando submetidos a polarização catódica.

Para avaliar o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos de NtTiO₂ puro e autodopado, foram obtidas curvas de densidade de corrente versus potencial utilizando a técnica de voltametria de varredura linear (Figura 13a). A análise foi realizada com e sem a incidência de luz UV-Vis (Xe 300 W) sobre os eletrodos, com cortes periódicos de luz a cada 2 segundos para avaliar a fotoresposta dos materiais ao longo da faixa de potencial investigada (-0,4 a 1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

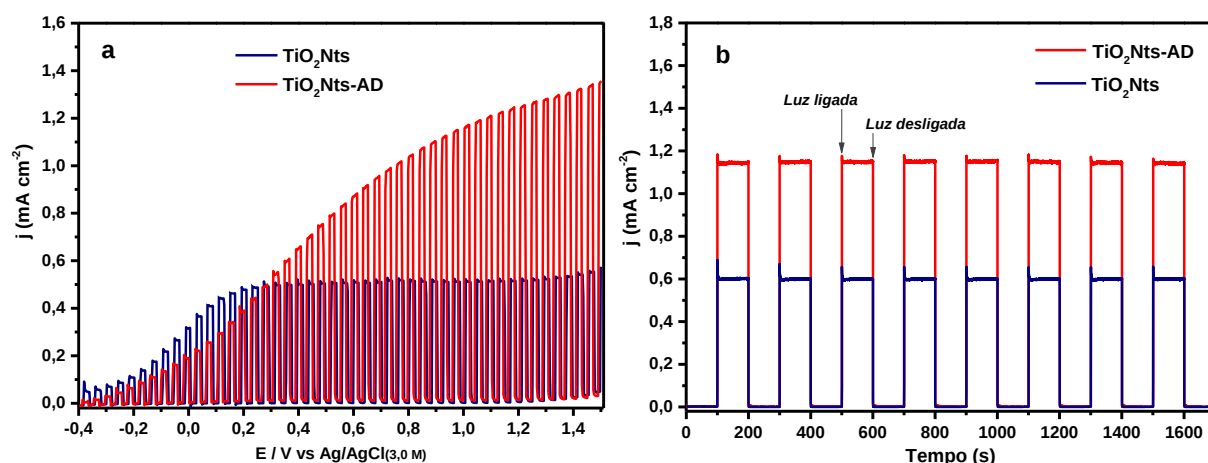


Figura 13. (a) Voltametria de varredura linear para os eletrodos NtTiO₂ e NtTiO₂-AD sob iluminação de luz Uv-Vis (Xe 300 W) cortada com intervalo de tempo de 2 s e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e (b) Curvas de cronoamperometria com iluminação UV-Vis cortada (intervalo de 100s) a 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M) em eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Ao analisar o perfil das fotocorrentes obtidas, constata-se que a densidade de corrente aumenta quando ambos os eletrodos são irradiados pela luz, enquanto no

escuro a corrente é negligenciável. Isso demonstra que a energia incidida pela lâmpada de xenônio é suficiente para superar a E_{bg} do $NtTiO_2$ e gerar pares e^-/h^+ na superfície dos materiais (6,10). Além disso, verifica-se que, à medida que o potencial aplicado se torna mais positivo, ocorre um aumento gradual da fotocorrente para o eletrodo $NtTiO_2$ -AD, enquanto para $NtTiO_2$ a corrente se mantém constante a partir de 0,2 V. Sabe-se que, quando o potencial aplicado em um semicondutor é mais positivo do que seu potencial de banda plana, ocorre o "entortamento" de suas bandas de energia, resultando em uma maior separação de cargas e, conseqüentemente, em um aumento da corrente que flui para o contra eletrodo (8,6). Desse modo, o surgimento de uma corrente constante para o $NtTiO_2$ puro sugere que a fotocorrente neste material atingiu o estado de equilíbrio ou saturação a partir de 0,2 V, que ocorre quando todos os portadores de carga disponíveis, neste caso, os elétrons, foram excitados e contribuíram para a corrente gerada, ou seja, a fotocorrente não aumenta mais com o aumento do potencial (31).

Os resultados também mostram que, ao considerar o potencial de 1,0 V vs. $Ag/AgCl$ (KCl 3M), o eletrodo $NtTiO_2$ -AD apresenta uma densidade de corrente mais de duas vezes maior ($\sim 1,2 \text{ mA cm}^{-2}$) em comparação com o não dopado ($\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$). Esse comportamento indica que o processo de separação e transferência dos pares e^-/h^+ ocorre de forma mais eficiente no eletrodo de autodopado.

Para avaliar a estabilidade da fotocorrente de ambos os eletrodos ao longo do tempo, medidas de cronoamperometria sob potencial contante de 1,0 V vs. $Ag/AgCl$ (KCl 3M) com iluminação intermitente (liga-desliga, a cada 100 s) foram realizadas e estão exibidas na Figura 13b. Ao analisar os perfis de fotocorrente nota-se que a densidade de corrente tanto para $NtTiO_2$ quanto $NtTiO_2$ -AD permaneceu estável e reproduzível ao longo do tempo. Além disso, é possível notar que ambos demonstraram excelente fotoresponsividade à luz. Isso pode ser explicado pela excelente estabilidade eletroquímica do TiO_2 , especialmente na forma de nanotubos, que oferecem maior área superficial e estabilidade estrutural (61,13).

Ao comparar a densidade de corrente entre os eletrodos, a resposta foi semelhante ao apresentado na Figura 13a, onde o eletrodo $NtTiO_2$ -AD apresentou uma densidade de corrente superior em relação ao $NtTiO_2$ no potencial de 1,0 V vs. $Ag/AgCl$ (KCl 3M). Considerando que ambos os eletrodos analisados possuem relativamente a mesma área geométrica, o aumento da densidade corrente observada para $NtTiO_2$ -AD pode estar relacionado não apenas a uma melhor separação dos

portadores de carga, mas ainda pela quantidade de pares e^-/h^+ fotogerados neste material. A eficiência com que um material gera pares e^-/h^+ está diretamente relacionado à sua capacidade de absorver luz (10). Portanto, é possível que o melhor aproveitamento da região do visível observado para o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ esteja contribuindo para uma geração superior de pares e^-/h^+ em relação ao eletrodo NtTiO_2 .

Buscando compreender o comportamento aprimorado dos nanotubos de TiO_2 após a redução catódica, foi realizado uma investigação acerca do número de portadores de carga (N_d) e do valor da energia de banda plana dos materiais preparados. Essas informações foram obtidas por meio dos resultados de capacitância vs potencial (gráfico de Mott-Schottky), realizadas em solução tampão KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, em frequência de 1 Hz e aplicando-se uma perturbação de 10 mV na faixa de $-0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl } 3\text{M})}$ (Figura 14).

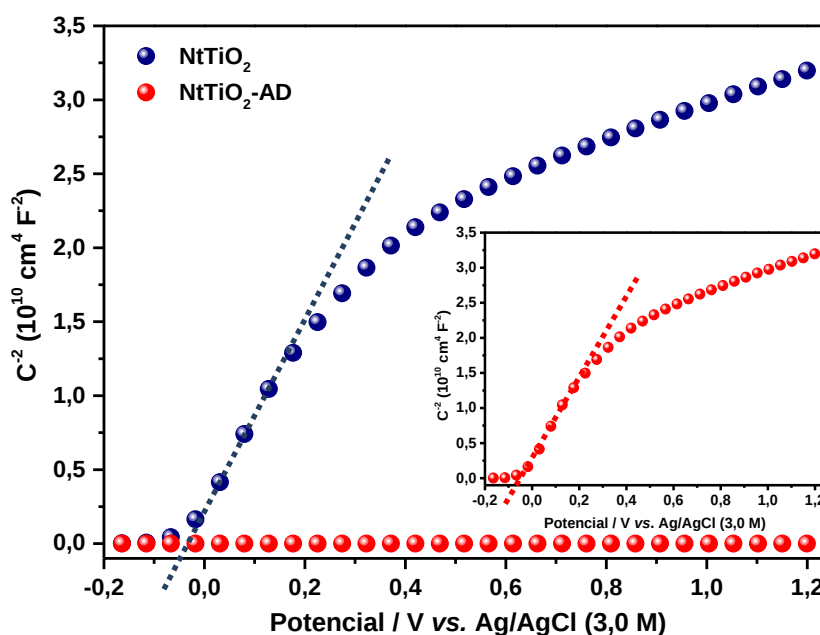


Figura 14. Gráfico de Mott-Schottky para os eletrodos NtTiO_2 e $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ realizado no escuro em solução tampão KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, em frequência de 1 Hz e aplicando-se uma perturbação de 10 mV na faixa de $-0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl}_{(3 \text{ mol L}^{-1})}$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme o gráfico de Mott-Schottky representado na Figura 14, ambos os materiais exibem uma inclinação positiva da curva. Segundo a teoria, isso sugere que a maioria dos portadores de carga são negativos (elétrons), pois o transporte dessas espécies ocorre em um nível contínuo em relação ao Fermi correspondente e, portanto, exibe um comportamento típico de um semiconductor do tipo n (25). O TiO_2

é amplamente reconhecido como um semicondutor do tipo n, o que valida os resultados obtidos, e confirma que o processo de polarização não alterou essa característica.

A teoria de Mott-Schottky relaciona a densidade do portador de carga (N_d) com a capacitância de carga espacial pela seguinte equação:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_D} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (14)$$

onde, (C) é a capacitância da camada de carga espacial; (e) é a carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C); (ϵ) é a constante dielétrica (48 para TiO₂ anatase); (ϵ_0) é a permissividade no vácuo ($8,86 \times 10^{-14}$ F/cm); (E) é o potencial de viés aplicado (1,2 V); (E_{fb}) é o potencial de banda plana; (K) é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); (T) é a temperatura (298 K); e (A) é a área superficial dos eletrodos em cm² (26,25). O valor de A na equação foi calculado de acordo com o trabalho de Shankar et al. (75), onde os autores assumem uma área superficial de nanotubos de TiO₂ idealizada com diâmetro D, espessura de parede L e comprimento de tubo L:

$$A = \left[\frac{4\pi L (D+L)}{\sqrt{3} + (D+2W)^2} \right] \quad (15)$$

Dessa maneira, o valor de área encontrado de 238,4 cm² foi considerado o mesmo para NtTiO₂ e NtTiO₂-AD.

Os valores de E_{fb} foram obtidos a partir da extrapolação da parte linear das curvas ($1/C^2 = 0$) e mostraram os valores de -0,48 V e -0,56 V vs. Ag/AgCl(_{KCl} 3M) para o eletrodos puro e autodopado, respectivamente. O pequeno deslocamento negativo de E_{fb} para NtTiO₂-AD também foi observado em outros estudos e pode ser um indicativo de uma mudança do nível de Fermi em direção à BC causada pela introdução de Ti³⁺ no intervalo de banda do TiO₂ (26,21,25). O N_d foi calculado utilizando a inclinação da reta na região linear do gráfico de C^{-2} vs. E considerando:

$$N_d = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2} \right) \left(\frac{d \frac{1}{C^2}}{E} \right) \quad (16)$$

obtendo-se o valor de $1,29 \times 10^{15}$ cm⁻³ para NtTiO₂ e $1,49 \times 10^{19}$ cm⁻³ para NtTiO₂-AD, que foram consistentes com as magnitudes correspondentes no gráfico Mott-Schottky.

De acordo com a literatura, nanotubos de TiO_2 autodopado demonstram geralmente uma N_d maior do que seus equivalentes puros em cerca de duas a três ordens de grandeza (24,72). Neste trabalho, foi possível alcançar uma N_d quatro ordens de grandeza acima. Além disso, quando os valores de N_d são muito elevados (entre 10^8 e 10^{20} cm^{-3}), significa que o E_{fb} estará acima da borda da BC, o que resulta em um semicondutor tipo n com propriedades semimetálicas (76,30).

Os resultados relacionados ao deslocamento da E_{fb} e o aumento de N_d resultam em uma melhor separação de carga na interface semicondutor/eletrólito, o que poderia favorecer também em uma melhor transferência de carga (38). O uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é um método eficaz e amplamente utilizada para analisar as características interfaciais entre a solução e estruturas porosas, de modo a verificar a transferência de carga nesta região (72,25). Nesse sentido, foram realizadas medidas de EIS (gráficos de Nyquist) para os eletrodos preparados em eletrólito de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na faixa de $10 \text{ kHz} - 0,01 \text{ Hz}$, no escuro (Figura 15). Os pontos de dispersão no gráfico (Figura 15) representam os dados originais, enquanto as linhas sólidas mostram o ajuste dos dados por meio do circuito equivalente que funcionou bem para ambas as amostras.

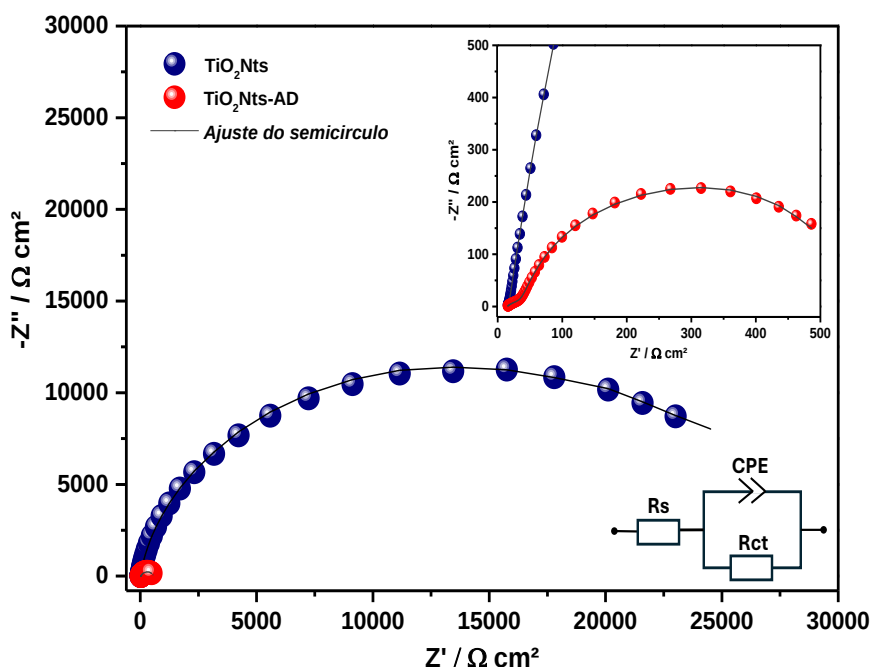


Figura 15. Gráfico de Nyquist resultantes de medições EIS em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, na faixa de $10 \text{ kHz} - 0,01 \text{ Hz}$, para eletrodo puro e autodopado, incluindo o circuito equivalente para os dados experimentais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É sabido que resistência à transferência de carga (R_{ct}) está intimamente relacionada com a dificuldade com que os elétrons e buracos se movem através do material, assim como o diâmetro do semicírculo no gráfico de Nyquist representa uma medida direta da R_{ct} (33,25). Nesse sentido, na Figura 16, verifica-se que o eletrodo autodopado exibe um semicírculo muito menor quando comparado à amostra não modificada, indicando que a transferência eletrônica neste material é mais eficiente. Portanto, o processo de redução catódica contribuiu para uma melhor separação do par e^-/h^+ e, conseqüentemente, na redução da R_{ct} do material.

Por meio do ajuste entre o gráfico de Nyquist e o modelo de circuito equivalente, a resistência de transferência de carga foi derivada. Como esperado, o R_{ct} obtido para NtTiO₂-AD (533 k Ω) foi significativamente menor do que o obtido para NtTiO₂ (28.671 k Ω), corroborando os resultados apresentados. Além disso, estes resultados confirmam a hipótese de que o NtTiO₂-AD adquiriu característica semimetálicas, pois a condutividade elétrica é melhorada devido a rápida transferência eletrônica (76,22).

Diante dos resultados apresentados e discutidos até aqui, pode-se afirmar que o processo de autodopagem, induzido pela aplicação de um potencial catódico, é capaz de melhorar significativamente as propriedades fotoeletrocatalíticas de nanotubos de TiO₂. A criação de vacâncias de oxigênio e a formação de espécies dopantes Ti³⁺ na superfície dos NtTiO₂ promoveram um aumento densidade de portadores de carga e na condutividade do material. Conseqüentemente, isso favorece uma rápida transferência eletrônica na interface semicondutor/eletrólito, propriedade determinante para eficiência das reações fotoeletrocatalíticas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES MoS₂ SOBRE NtTiO₂

4.2.1 Síntese dos filmes de MoS₂ sobre NtTiO₂ pelas técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica

As técnicas de cronoamperometria (CA) e voltametria cíclica (VC) foram investigadas como rotas para o preparo de filmes de MoS₂ sobre os eletrodos de NtTiO₂ sintetizados como apresentado no item 3.2. Apesar de ambas as técnicas terem sido relatadas como rotas de preparação de MoS₂ (66,67), é escasso estudos que empregaram filmes eletrodepositados de MoS₂ para RRN. Neste sentido, decidiu-se preliminarmente confeccionar filmes por ambas as técnicas e investigar qual destas

resultaria em um eletrodo mais ativo para RRN. A Figura 16a e b apresenta os perfis voltamétricos e cronoamperométrico resultantes do preparo dos filmes de MoS₂ sobre NtTiO₂ por VC (denominado NtTiO₂/MoS₂-VC) e CA (denominado NtTiO₂/MoS₂-VC), respectivamente.

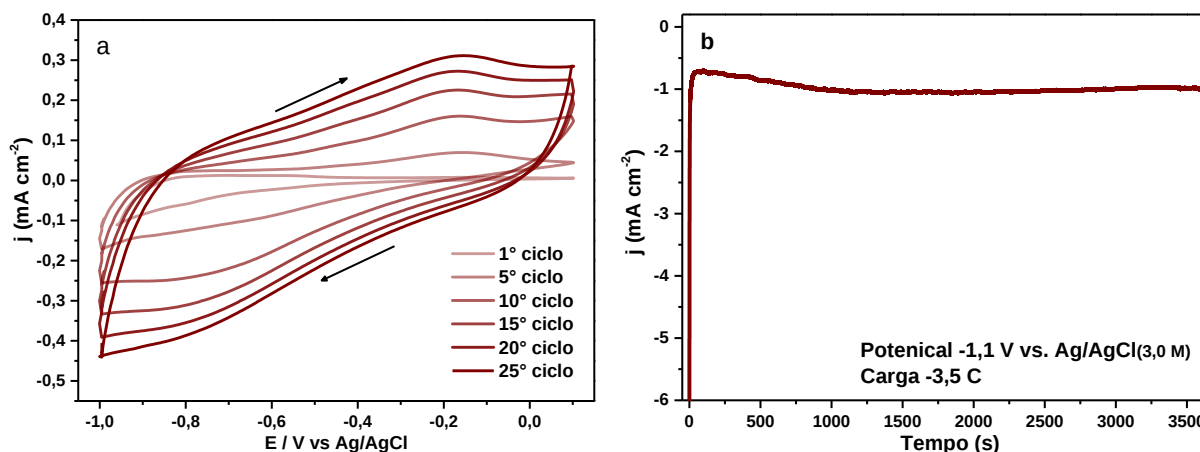
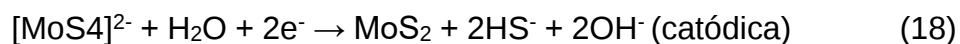
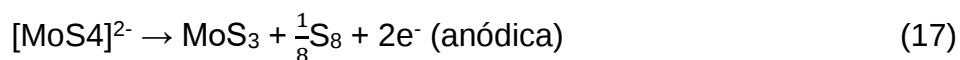


Figura 16. Voltamogramas cíclicos (a) e cronoamperograma (b) obtidos durante a deposição de MoS₂ em NtTiO₂ utilizando solução precursora 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ em 0,1 mol L⁻¹ de NaClO₄.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Voltamogramas análogos aos da Figura 16a foram encontrados em outros estudos (77,67,66), confirmando as características eletroativas do ânion [MoS₄]²⁻ presente na solução precursora de (NH₄)₂MoS₄ (66). Nota-se que as primeiras varreduras exibem baixos valores de corrente, mas varreduras subsequentes mostram a formação de picos de oxidação (aproximadamente em -0,2 V) e redução (em cerca de -0,8 V) mais definidos (66,67). Conforme Escalera-López e colaboradores (66), os picos de oxidação e redução estão associados a deposição oxidativa e redutiva do ânion [MoS₄]²⁻ pelas seguintes equações:



De acordo com o mecanismo de deposição catódica, o ânion [MoS₄]²⁻ pode ser eletroquimicamente reduzido em MoS₂ (78). Portanto, acredita-se que a deposição pela técnica de CA seguiu esse mecanismo, resultando no perfil cronoamperométrico observado na Figura 16b. A Figura 18 apresenta uma imagem dos eletrodos recém preparados, mostrando a formação de um filme sobre os NtTiO₂, um possível indicativo de que o MoS₂ foi depositado.

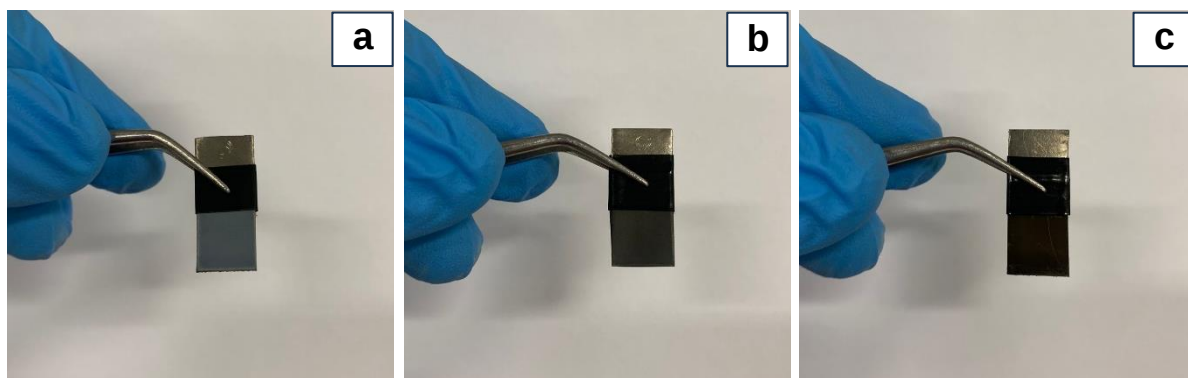


Figura 17. Imagem dos eletrodos de NtTiO₂ (a) NtTiO₂/MoS₂-VC (b) e NtTiO₂/MoS₂-CA (c).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2.2 Morfologia e composição química

Os padrões de DRX dos eletrodos preparados foram investigados a fim de avaliar se o material depositado possuía padrões característicos de MoS₂, e estão apresentados na Figura 18.

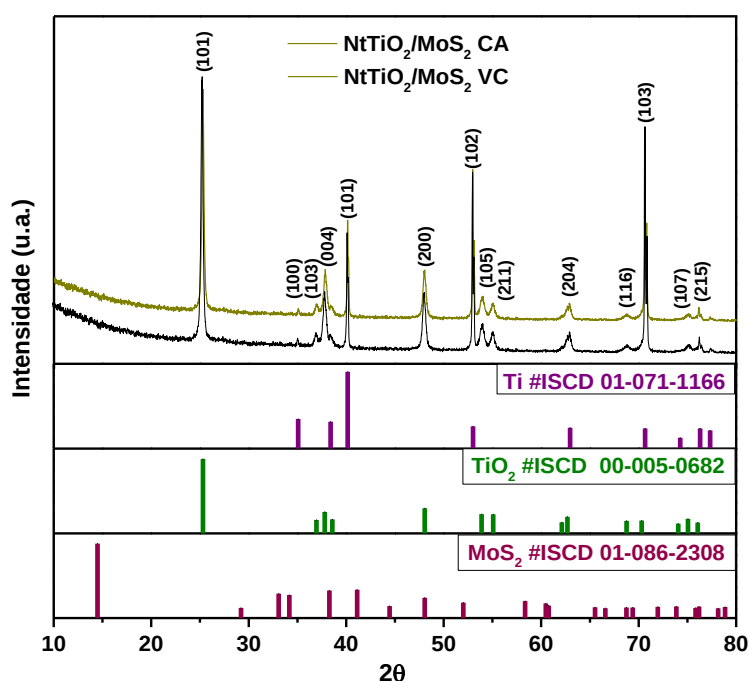


Figura 18. Difratomogramas do filme de MoS₂ preparado por (a) voltametria cíclica e (b) cronoamperometria sobre NtTiO₂. Os quadrantes inferiores estão dispostos os padrões cristalográficos de Ti, TiO₂ e MoS₂ da base de dados da ICDD.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

De acordo com a literatura (65,69), o MoS₂ cristalino apresenta picos de difração característicos em $2\theta = 14,4^\circ$, $33,5^\circ$ e $57,5^\circ$ com os seguintes planos

correspondentes de (002), (101) e (110). Estes picos podem ser observados na ficha cristalográfica nº 01-089-5112 da ICSD, disponível no software HighScore Plus e representados no quarto quadrante da Figura 18.

A análise dos padrões obtidos para filmes preparados por VC e CA mostra que os picos de difração presentes correspondem aos picos típicos do titânio metálico e da fase anatase do TiO_2 . A ausência dos picos referentes ao MoS_2 cristalino sugere que o filme depositado por ambas as técnicas de deposição não possui uma estrutura cristalina definida, o que está de acordo com outros estudos que mostram que o MoS_2 preparado eletroquimicamente é amorfo (67,77,78).

As características morfológicas e estruturais dos eletrodos $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ -VC e $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ -CA foram investigadas por imagens MEV-FEG com diferentes magnificações, e estão apresentadas na Figura 19a-d.

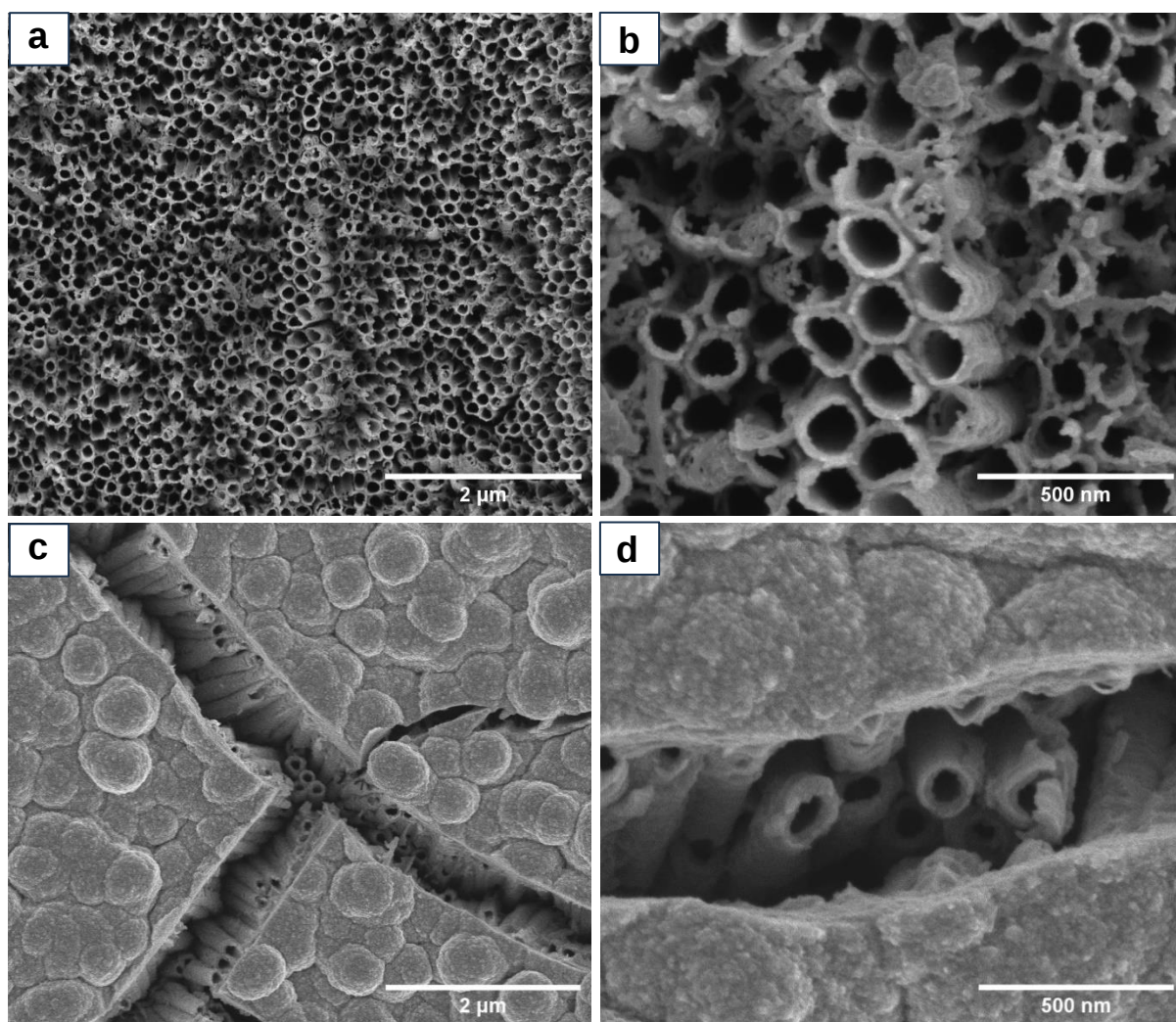


Figura 19. Imagens MEV-FEG de filmes de MoS_2 sobre NtTiO_2 preparados por voltametria cíclica (a) e (b) e cronoamperometria (c) e (d).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Por meio das imagens é possível observar que partículas com formato globular foram cultivadas na superfície dos NtTiO_2 , tanto para o eletrodo preparado por VC (Figura 19a e b) quanto por CA (Figura 19c e d). Essa morfologia do tipo globular também foi relatada em outros trabalhos, e normalmente está relacionada com MoS_2 amorfo, indicando que esse tipo de morfologia é característico do processo de síntese (68,65).

Quando se compara a dimensão dos filmes de MoS_2 preparados por VC e CA, nota-se que os eletrodos preparados por VC resultaram em um menor recobrimento dos NtTiO_2 . Na imagem b, é possível perceber que aglomerados de MoS_2 foram depositados de forma não homogênea nas extremidades e nas paredes externas dos $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-VC}$. Isso resultou na ruptura do topo de alguns tubos. Em contrapartida, as imagens c e d mostram que o crescimento de MoS_2 por CA ocorreu de forma diferente. Essa técnica resultou em um recobrimento completo dos NtTiO_2 por um aglomerado de partículas globulares que formam um filme homogêneo com morfologia do tipo “barro rachado” devido as fissuras existentes (Figura 19c) (78). As características morfológicas, bem como a eficiência de deposição de MoS_2 observadas para CA assemelham-se com outros resultados na literatura (79,68).

A eficiência de deposição de MoS_2 observadas para técnica de CA pode estar associado à aplicação contínua do potencial de deposição durante a síntese, o que favoreceu a redução direta do ânion $[\text{MoS}_4]^{2-}$ em MoS_2 conforme a equação 18 (77). Por outro lado, a eletrodeposição por VC é baseada em picos anódicos e catódicos de deposição, sendo a oxidação de $[\text{MoS}_4]^{2-}$ em MoS_3 uma das etapas de processo cíclico de deposição (67). Além disso, estudos apontam que a espessura do filme de MoS_2 aumenta com o tempo de deposição (77,66). Isso ocorre porque um maior tempo de polarização favorece a redução de $[\text{MoS}_4]^{2-}$ na superfície do MoS_2 recém-formado, levando a uma camada de MoS_2 mais espessa (79,78).

A fim de confirmar a presença de enxofre e molibdênio nos filmes eletrodepositados a análise de espectros e mapeamento EDS foi realizada, cujo resultados estão apresentados na Figura 20.

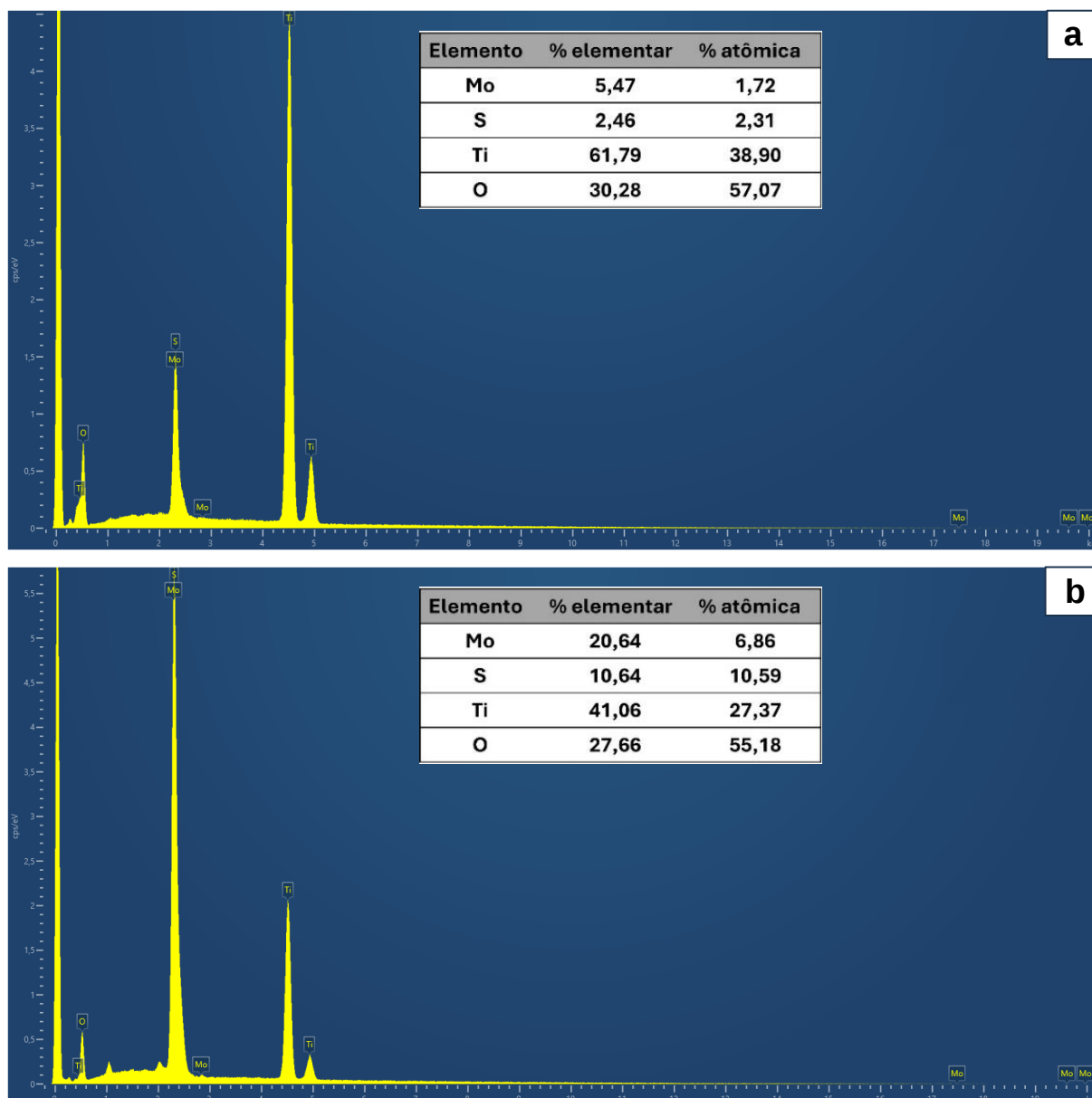


Figura 20. Espectro EDS para (a) NtTiO₂/MoS₂-VC e (b) NtTiO₂/MoS₂-CA.
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A análise de ambos os espectros EDS da Figura 20 revelam picos que correspondem às energias de raios X emitidas pelos elementos S e Mo. Além disso, foram observados picos característicos de Ti e O, que certamente correspondem ao substrato de NtTiO₂. A análise semiquantitativa das proporções atômicas (tabelas inseridas nos espectros EDS da Figura 20) mostra valores significativamente maiores de S e Mo para os filmes preparados por CA, reforçando a maior densidade de material observado nas análises de MEV-FEG.

O mapeamento elementar por EDS (Figura 21) foi realizado e mostra, pela intensidade da coloração, que os elementos S e Mo estão distribuídos de forma

homogênea na superfície do substrato. A análise mostrou ainda a distribuição de Ti e O nos eletrodos preparados, e estes estão apresentados no Apêndice A. Tais resultados confirmam a incorporação do Mo e S por ambos os processos de eletrodeposição, indicando uma síntese sem elementos residuais, e, portanto, uma síntese bem-sucedida do material.

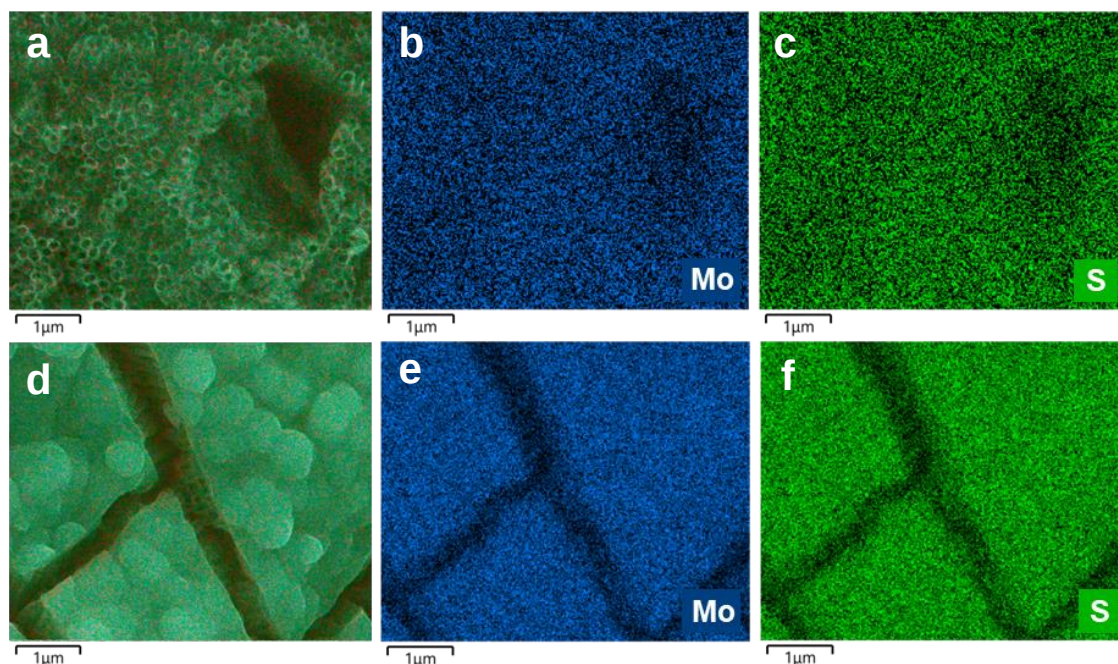


Figura 21. Mapeamento elemental por EDS para área delimitada para NtTiO₂/MoS₂-VC (a), com a distribuição de Mo em (b) e S em (c); e área delimitada para NtTiO₂/MoS₂-CA (d), com a distribuição de Mo em (e) e S em (f).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2.3 Atividade eletrocatalítica para RRN

A atividade eletrocatalítica para RRN para os eletrodos preparados foi avaliada pela quantidade de NH₃ detectada na solução eletrolítica (Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com N₂ durante todo experimento) após 1 h de cronoamperometria em diferentes potenciais. Esses experimentos foram realizados no reator de dois compartimentos descrito na sessão 5.2. No entanto, no compartimento anódico foi utilizada a mesma solução do compartimento catódico (Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) e, como eletrodo auxiliar, foi utilizado uma placa de platina de 1 cm². A quantificação de NH₃ foi determinada conforme descrito na sessão 3.7, e as curvas de calibração utilizadas para quantificação das amostras do reator e da armadilha ácida estão apresentadas nas Figuras 29 e 30 no apêndice B.

O desempenho para RRN dos eletrodos preparados por VC e CA foram então estimados pela taxa de produção de NH_3 em diferentes potenciais, conforme apresentado na Figura 22. Todos os valores quantificados foram normalizados para área de 1 cm^2 , e a densidade de corrente, assim como os espectros de absorbância correspondentes, estão apresentados nas Figuras 31 e 32 do apêndice B.

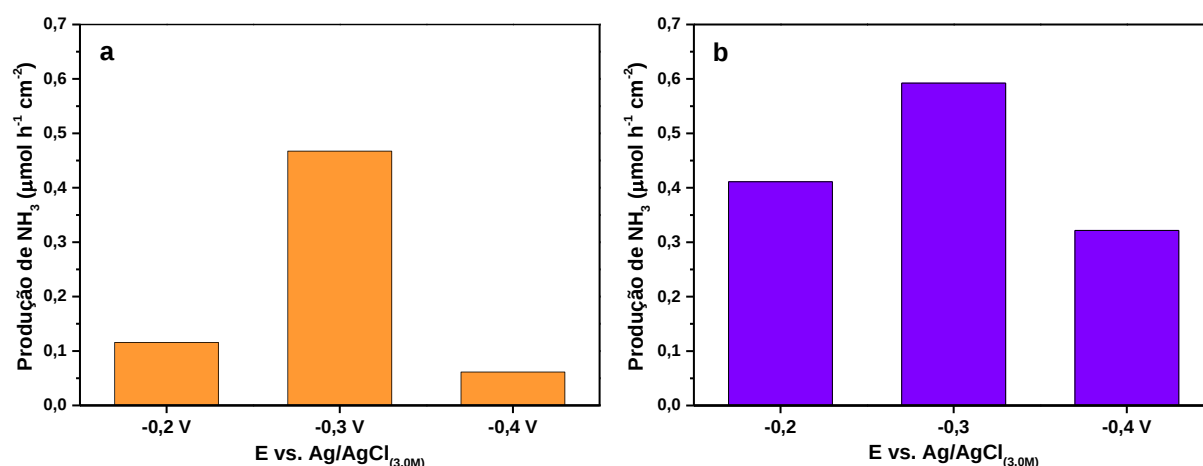


Figura 22. Concentração de NH_3 produzida sobre os eletrodos de NtTiO_2 preparados por voltametria cíclica (a) e cronoamperometria (b).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme mostrado na Figura 22, para ambos os materiais preparados o rendimento de NH_3 aumenta inicialmente à medida que o potencial se torna mais negativo. No entanto, à medida que um potencial abaixo de -0,3 V é aplicado, a taxa de formação de NH_3 diminui, o que pode ser resultado da reação de evolução de H_2 competitiva (53,68). Ao comparar os eletrodos preparados por VC e CA sob o mesmo potencial de -0,3 V, observa-se que o eletrodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por cronoamperometria apresentou uma concentração de NH_3 de aproximadamente 25% maior, atingindo $0,60 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Além disso, foi observado um aumento na concentração de formação de NH_3 no $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por CA nos potenciais de -0,2 e -0,4 V, em comparação com o preparado por VC.

Para confirmar a atividade de RRN obtida para os eletrodos em estudo, foram realizados experimentos de controle adicionais, incluindo: (i) uso do eletrodo de NtTiO_2 sem o filme de MoS_2 em atmosfera de N_2 , (ii) uso do $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por CA em atmosfera de Argônio e (iii) uso do $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por CA em potencial de circuito aberto (OCP, do inglês Open Circuit Potential) sob atmosfera de N_2 (Figura 23).

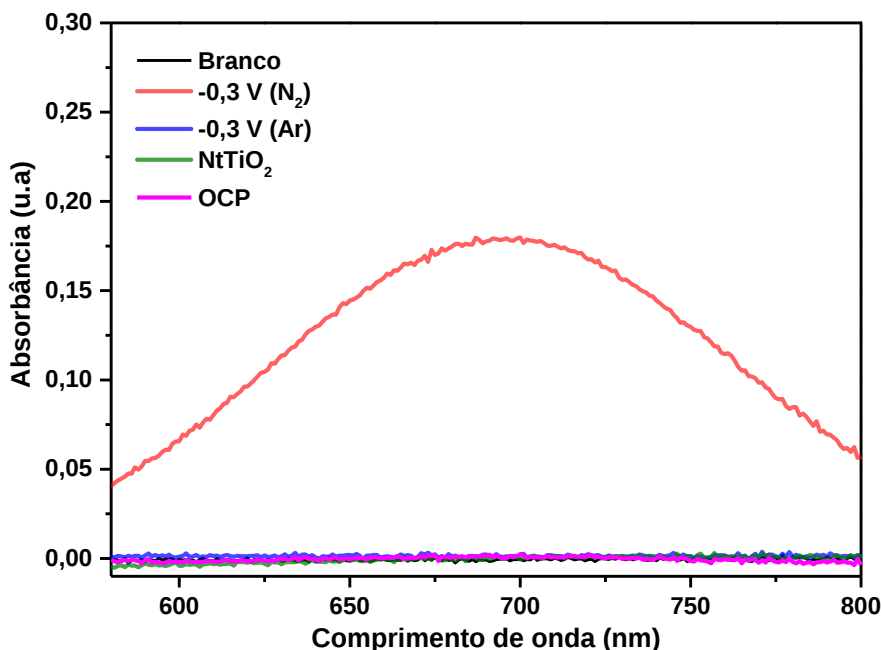


Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito corados com o teste de indofenol após 1 h de experimento sob diferentes condições.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os resultados dos experimentos de controle mostram que quando foi utilizado gás Ar em vez N₂, ou quando foi utilizado o NtTiO₂ sem o MoS₂, nenhuma formação de NH₃ foi detectada. Da mesma forma, nenhuma NH₃ foi detectada em OCP. Isto indica que a NH₃ foi produzida pela reação de redução de N₂ na presença do MoS₂.

Cabe ressaltar, que os valores de absorbância utilizados para apresentar os dados da Figura 22 e 23 referem-se ao comprimento de onda de amostras retiradas somente do reator, pois a absorbância obtida para amostras da armadilha ácida apresentou valores abaixo do limite de quantificação do método. Isso pode estar relacionado ao pH da solução eletrolítica, que era de aproximadamente 6,9 ao final do experimento, sugerindo que NH₃ gerada no reator foi quase completamente convertida em íons NH₄⁺ devido ao deslocamento do equilíbrio favorecendo esta espécie devido ao pH (80).

Diante dos resultados para ambas as condições de eletrodeposição, o eletrodo preparado por CA foi utilizado como cátodo para integrar o reator fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico e ser empregado na RRN.

4.3 OXIDAÇÃO DE ATRAZINA CONCOMITANTE A REDUÇÃO DE N₂ UTILIZANDO OS ELETRODOS DE NtTiO₂-AD E NtTiO₂/MoS₂

Com base nos resultados de caracterização, discutidos nas seções 4.1 e 4.2, investigou-se a combinação dos eletrodos que apresentaram melhor desempenho como fotoânodo e cátodo no sistema híbrido fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico. Desse modo, a oxidação da atrazina foi realizada simultaneamente à redução de N₂ utilizando os eletrodos de NtTiO₂-AD e NtTiO₂/MoS₂-CA, respectivamente. Os parâmetros de potencial aplicado sob NtTiO₂-AD e a concentração de ATZ foram investigados retirando-se alíquotas do compartimento anódico após 30, 60, 90 e 120 min. A taxa de produção de NH₃ foi analisada por meio de amostras retiradas do compartimento catódico e da armadilha ácida somente ao final do experimento. Os resultados para degradação de ATZ e produção de NH₃ nas condições experimentais investigadas estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Degradação de ATZ e produção de NH₃ utilizando o reator híbrido com ânodo de NtTiO₂-AD e cátodo de NtTiO₂/MoS₂-CA em diferentes condições experimentais utilizando a técnica de fotoeletrocatalise.

Eletrodos	Potencial e concentração	Tempo (min)	Taxa de formação de NH ₃ (μmol h ⁻¹ cm ⁻²)	Degradação de ATZ (%)
NtTiO ₂ -AD e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	1,2 V 10 mg L ⁻¹ de ATZ	30	-	57,5
		60	-	80,4
		90	-	94,8
		120	0,17	98,5
NtTiO ₂ -AD e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	0,8 V 10 mg L ⁻¹ de ATZ	30	-	51,6
		60	-	76,8
		90	-	90,2
		120	0,18	97,5
NtTiO ₂ -AD e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	0,4 V 10 mg L ⁻¹ de ATZ	30	-	43,3
		60	-	67,8
		90	-	81,0
		120	0,20	92,8
NtTiO ₂ -AD e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	0,4 V 20 mg L ⁻¹ de ATZ	30	-	16,4
		60	-	49,3
		90	-	73,9
		120	0,05	91,1
NtTiO ₂ -AD e NtTiO ₂ /MoS ₂ -CA	0,4 V 5 mg L ⁻¹ de ATZ	30	-	28,4
		60	-	54,5
		90	-	83,0
		120	0,31	93,8

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O primeiro parâmetro investigado foi o efeito do potencial aplicado ao fotoânodo de NtTiO₂-AD, na taxa de degradação de ATZ, cujo potenciais de 1,2, 0,8 e 0,4 V vs. Ag/AgCl_(KCl 3M) foram estudados. Os resultados indicaram que quanto maior o potencial de polarização maior é a taxa de oxidação de ATZ, onde foi observado que quando aumentou-se o potencial aplicado de 0,4 para 0,8 V a taxa de remoção de ATZ aumentou em 4,7 %. No entanto, ao elevar o potencial para 1,2 V a taxa de degradação ficou praticamente inalterada. Além disso, observou-se um aumento acentuado da degradação nos primeiros 30 min, e depois disso o processo desacelerou um pouco. De acordo com Komtchou et al. (82), durante a PEC de ATZ, a formação de subprodutos leva à diminuição do pH. Essa redução no pH afeta diretamente a taxa de degradação, sendo que, em valores próximos ou igual a 4, a taxa de remoção é menor, o que explica a remoção mais rápida do ATZ nos primeiros 30 min (82,82). As mesmas tendências foram relatadas em outros trabalhos envolvendo fotoeletrooxidação de ATZ sob nanotubos de TiO₂ (81,82,83).

A separação de pares e^-/h^+ em um fotoânodo desempenha um papel fundamental no tratamento de compostos orgânicos baseados em PEC, pois, quanto menor for a recombinação destas espécies, mais h^+ estarão disponíveis para participar de reações de oxidação do contaminante, seja ela direta, pelas h^+ disponíveis na superfície do ânodo, ou indireta, por meio da reação do composto com espécies oxidantes formadas a partir da oxidação da água (10,9). Na PEC, a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados é minimizada principalmente pela aplicação do potencial (33,9). Os resultados discutidos na sessão 4.1.3, mostram que atividade fotoeletroquímica do NtTiO₂-AD é melhorada à medida que o potencial aplicado se torna mais positivo, sugerindo uma melhor separação do par e^-/h^+ com aumento do potencial, o que justifica bem a melhor eficiência de degradação de ATZ obtida em 1,2 V, que foi de 98,5 %.

Quando investigado o efeito do potencial aplicado sobre NtTiO₂-AD na RRN sob o eletrodo NtTiO₂/MoS₂-CA que ocorria no compartimento oposto, notou-se que este parâmetro teve pouca influência na taxa de produção de NH₃. Apesar da estreita diferença no rendimento de NH₃ para os potenciais estudados no sistema híbrido, o menor potencial aplicado (0,4 V) no NtTiO₂-AD foi o que resultou no maior rendimento de NH₃ (0,20 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$), seguido dos potenciais de 0,8 e 1,2 V, com uma geração média de 0,18 e 0,17 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, respectivamente.

Estudos envolvendo sistemas integrados, demonstram que a oxidação de compostos orgânicos (ao invés da oxidação da água) na câmara fotoanódica, como por exemplo, bisfenol A (40), álcool benzílico (38) e diferentes tipos de fenóis (84,85,86), é um método eficiente de fornecer elétrons abundantes ao cátodo e consequentemente explorar diferentes tipos de reações de redução no compartimento catódico. Analogamente a estes estudos, os primeiros resultados descritos aqui, mostram que é possível degradar a ATZ, um herbicida triazínico, ao mesmo tempo que se realiza a redução de N_2 no lado catódico. Isso sugere que a RRN a NH_3 , conduzida em $NtTiO_2/MoS_2$ -CA, foi viabilizada pela transferência dos elétrons fotoexcitados na superfície do $NtTiO_2$ -AD para o cátodo por meio do circuito externo, bem como, pelos prótons gerados pela oxidação da ATZ e/ou da água que migram pela membrana de Nafion® e reagem com radicais $\bullet N_2^-$ adsorvidos no catalisador (37,40).

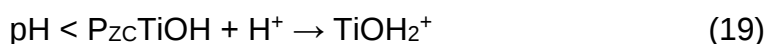
O desempenho geral da PEC é influenciado por diversos fatores, sendo a concentração do contaminante um dos mais estudados, pois, dependendo do sistema em investigação, altas concentração do composto alvo desencadeia uma diminuição na taxa de degradação (10,38). Brito e colaboradores (38), investigaram um sistema híbrido composto por um fotoânodo de $NtTiO_2-ZrO_2$ e um cátodo de GDL- Cu_2O para explorar a mineralização do álcool benzílico concomitante à redução de CO_2 a etanol e metanol. Os autores descobriram que a menor concentração do contaminante resultou em uma maior formação de produtos da reação de redução. Em um outro estudo, realizado por Zhang e colegas (40), foi investigado a degradação de bisfenol A simultâneo a redução de N_2 a NH_3 em nanobastões de TiO_2 e Cu_2O/Ru , como fotoânodo e cátodo respectivamente. Semelhante ao trabalho de Brito et al., a menor concentração de bisfenol A, resultou na maior formação de NH_3 . Nesse sentido, decidiu-se fixar o potencial de 0,4 V (potencial aplicado em $NtTiO_2$ -AD que resultou maior formação de NH_3 e degradação significativa de ATZ) no fotoânodo e investigar a influência da concentração de ATZ no sistema como um todo.

A influência da concentração de ATZ na câmara anódica foi avaliada utilizando concentrações de 20 $mg\ L^{-1}$, 10 $mg\ L^{-1}$ e 5 $mg\ L^{-1}$. Conforme os resultados apresentados na Tabela 2, à medida que a concentração inicial de ATZ na solução aumentou, a eficiência de degradação diminuiu, embora a diferença não seja tão significativa. Em contrapartida, observou-se o oposto para formação de NH_3 , pois, quando a concentração de ATZ era 5 $mg\ L^{-1}$, a menor concentração estudada, a taxa

de formação de NH_3 na câmara catódica ($0,31 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) foi aproximadamente 1,5 e 6,4 vezes maior do que quando se tinha as concentrações de 20 e 10 mg L^{-1} , respectivamente, em concordância com o reportado na literatura.

É sabido que durante processos de PEC, especialmente em reatores onde as reações de oxidação e redução estão separadas espacialmente, o pH pode variar em ambos os compartimentos dependendo das espécies geradas nas reações existentes, bem como do potencial de viés aplicado. Por isso, ambos os compartimentos devem ser analisados (4). Nesse sentido, o pH dos compartimentos anódico e catódico foi analisado ao final de cada experimento, em busca de verificar se uma possível variação de pH durante os ensaios poderia estar contribuindo ou prejudicando a degradação de ATZ ou na redução de N_2 a NH_3 . As soluções de ATZ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 preparas neste trabalho tinha pH levemente ácido, em torno de 6. Durante todos os ensaios PEC, o valor inicial de pH na câmara anódica diminuiu para valores entre 4,28 a 4,72 após 120 min de tratamento. Simultaneamente, o pH da câmara catódica (solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4) que também era 6 aumentou para valores que variavam entre 9,32 a 10,86.

A acidez inicial pode afetar o potencial de oxidação e a carga superficial do catalisador, bem como a adsorção e dissociação de moléculas orgânicas (83,87). De acordo com a literatura (83,87), em condições de pH abaixo do ponto de carga zero (Pzc) do TiO_2 (geralmente relatada entre 6 a 6,8, para materiais a base de nanotubos em fase anatase) a superfície do TiO_2 é carregada positivamente, enquanto valores acima torna-se negativamente carregada de acordo com as seguintes equações:



Nesse sentido, alguns trabalhos na literaturag (83,82,81) investigaram o desempenho de diferentes materiais baseados em NtTiO_2 para fotoeletrooxidação de ATZ, e apontaram o pH 6 como ideal. Quando o pH era levemente ácido (entre 4 e 6), a oxidação direta nas h^+ eram as principais etapas degradação e forneciam melhores valores de degradação e de taxa cinética de reação (83,87). A partir dos resultados de degradação, sugere-se que o pH inicial utilizado e a mudança de pH observada no compartimento anódico não resultaria em uma mudança significativa na degradação de ATZ, pelo contrário, nestas condições obteve-se valores acima de 90 % em todas

as condições PEC estudadas, o que corrobora com as observações feitas em outros trabalhos. Além disso, o pK_a da ATZ é 1,7 (83), o que significa que na faixa de pH observada na câmara anódica a molécula estará sempre com a mesma estrutura, o que dificultaria uma influência na degradação na faixa de pH estudado.

Quanto ao compartimento catódico, foi observado uma mudança de pH de levemente ácido para pH alcalino, o que pode ser atribuído ao consumo de H^+ para formação de NH_3 e/ou para reação competitiva de evolução de H_2 . Meios aquosos neutros e alcalinos podem ser mais favoráveis a RRN em comparação com soluções ácidas, devido à minimização da atividade REH, que é favorecida em eletrólitos ácidos (58,88). No entanto, o pH ideal pode variar com diferentes sistemas e catalisadores (88). Diversas pesquisas sobre a produção de H_2 sob catalisadores de MoS_2 relatam que a atividade REH é melhorada em meios ácidos e reduzida em pH neutros e alcalinos (66,68,64). Por outro lado, a RRN pode ser melhorado em pH moderadamente ácidos a alcalinos (61,60,4). A pesquisa realizada por Ye et al. (60), utilizando eletrodos de $TiO_2@MoS_2$ para RRN, mostrou que a taxa de rendimento de NH_3 em meio Na_2SO_4 (pH 6,5), foi muito maior do que em um eletrólito ácido de H_2SO_4 . Outra pesquisa (89) investigou a atividade da RRN sob AuNPs/ MoS_2 e foram encontrados resultados mais satisfatórios em meio moderadamente ácido e básico em reação ao meio ácido. Além disso, segundo Swain et al. (61), em um meio moderadamente ácido, a geração de prótons em excesso reduz a barreira cinética para o NRR. Portanto, a mudança de pH no compartimento catódico aqui relatada pode ser um ponto positivo para suprimir a REH e, consequentemente, maximizar a RRN no eletrodo de TiO_2MoS_2 -CA. Além do mais, a variação do pH na câmara catódica durante os experimentos de PEC, em contraste com a Fotocatálise (FC) e a Eletrocatalise (EC), onde essa variação não foi observada, pode justificar as maiores concentrações de NH_3 detectadas na armadilha ácida após os ensaios.

Após a otimização dos parâmetros experimentais do sistema fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico equipado com os eletrodos de $NtTiO_2$ -AD e $NtTiO_2/MoS_2$ -CA, o eletrodo autodopado foi substituído pela sua contraparte não modificada ($NtTiO_2$) para comparação de desempenho no sistema híbrido. Utilizando as condições otimizadas, com potencial de 0,4 V aplicado ao fotoânodo e concentração de ATZ de 5 mg L^{-1} , os resultados obtidos estão apresentados na figura 24.

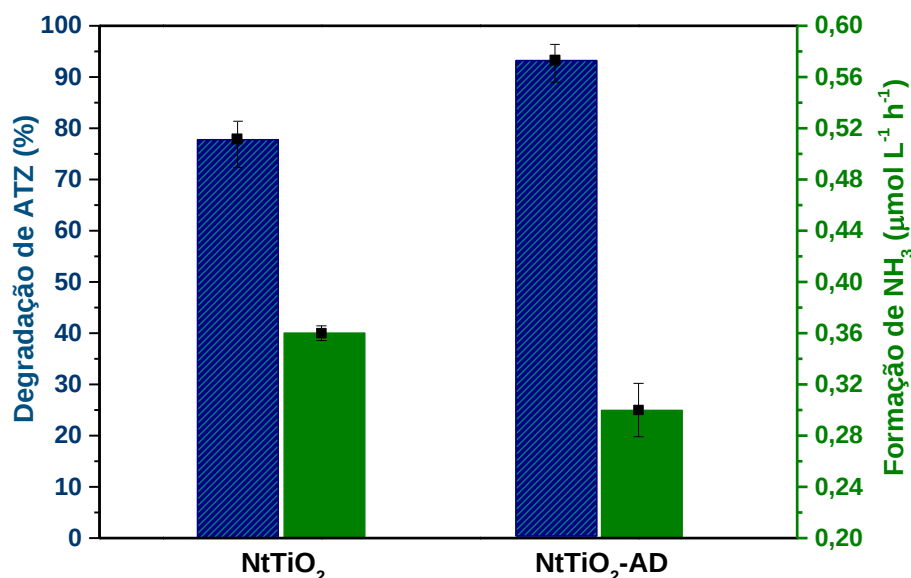


Figura 24. Degradação de ATZ empregando os eletrodos de NtTiO₂ e NtTiO₂-AD como fotoânodo no reator fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico e respectivas concentrações de formação de NH₃ gerada a partir da RRN simultânea no cátodo de NtTiO₂/MoS₂-CA.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme a Figura 24, quando o eletrodo de NtTiO₂ foi empregado com fotoânodo no sistema integrado, o desempenho para degradação de ATZ diminuiu em torno de 16 %, enquanto a taxa de formação de NH₃ teve um pequeno aumento em relação a quantidade produzida quando o NtTiO₂-AD foi utilizado como fotoânodo. O eletrodo NtTiO₂-AD exibiu atividade fotoeletroquímica significativamente melhorada em relação ao NtTiO₂, portanto, era razoável supor que o eletrodo autodopado apresentaria uma melhor eficiência de degradação do composto alvo devido a maior disponibilidade de h⁺ na sua superfície para desencadear a oxidação de ATZ. Por outro lado, os resultados apontam que uma maior quantidade de elétrons fotogerados e prótons provenientes da oxidação da ATZ, poderia de alguma forma reduzir a RRN na câmara catódica.

É amplamente reconhecido que tanto o processo RRN quanto a REH envolvem a transferência de prótons e elétrons, e que o REH é muito mais rápido do que o NRR em cinética (58,49). Foi apresentado no trabalho de Nørskov et al. (90) que um controle adequado da disponibilidade de H⁺ e e⁻ pode suprimir a REH cineticamente favorável, e aumentar a seletividade para RRN. Isso porque, a produção de NH₃ não está correlacionada com a concentração de H⁺ e e⁻, o que a difere da REH, que é dependente da concentração dessas espécies em relevância de primeira ordem (58,90). Dessa forma, para controlar a disponibilidade dessas espécies uma estratégia

é suprimir o REH sem afetar severamente o processo da RRN (90,58). Levando isso em consideração, foi especulado que o maior rendimento de NH_3 quando o NtTiO_2 foi utilizado está relacionado com a menor oxidação de ATZ e/ou de água sobre este fotoânodo, que resultou em uma disponibilidade de H^+ e e^- mais controlada e consequentemente uma condição mais favorável a RRN.

De acordo com a discursão anterior, Ren e colegas (58), relatam que a substituição da reação de evolução de oxigênio (REO) (geralmente empregada em conjunto com reações de redução) por reações de oxidação de pequenas moléculas pode melhorar a eficiência do processo da eletrossíntese de NH_3 e promover seletividade e atividade até certo ponto. Isso porque, a lenta cinética da REO, resulta em uma alta voltagem geral da eletrólise restringido até certo ponto o processo (58,40). Adicionalmente, os autores ressaltam que um equilíbrio da acessibilidade de H^+ no eletrólito e de e^- na superfície do catalisador deve ser levado em consideração, pois restringir excessivamente a disponibilidade dessas espécies pode prejudicar a RRN até certo grau (58). Por estes motivos, realizou-se um experimento controle sem a adição de ATZ no eletrólito da câmara anódica. O resultado de concentração de NH_3 obtido para neste experimento foi apresentado na Figura 25 juntamente com os resultados alcançados para diferentes concentrações de ATZ sob o mesmo potencial aplicado ao fotoânodo e mesma configuração de eletrodos no sistema híbrido.

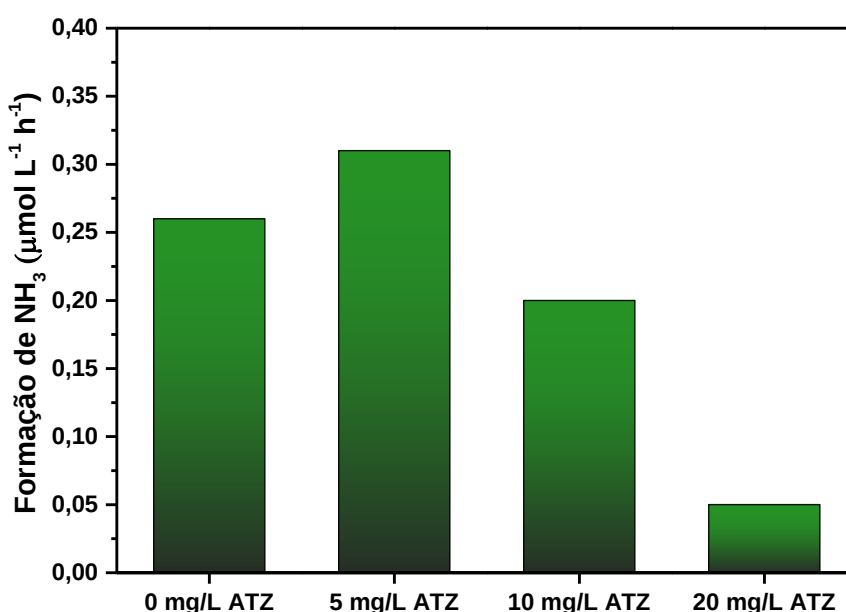


Figura 25. Taxa de rendimento de NH_3 sob o cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ quando o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ foi empregado como foânodo e a concentração de ATZ foi alterada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

De acordo com os resultados da Figura 25, nota-se que a concentração de NH_3 na câmara catódica, quando a ATZ não foi adicionada na solução anódica, foi inferior a obtida quando a concentração era de 5 mg L^{-1} , e superior quando as concentrações eram de 10 e 20 mg L^{-1} , respectivamente. Desse modo, acredita-se que o desempenho da RRN no sistema integrado possa estar relacionado com o suprimento de H^+ na câmara catódica e/ou de e^- na superfície do $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ provenientes da oxidação da ATZ e/ou da água, que para a concentração de 5 mg L^{-1} , aparentemente foi mais equilibrado e suprimiu até certo ponto a REH, sem prejudicar fortemente a RRN. Por outro lado, é racional dizer que o processo de oxidação de ATZ nas concentrações de 10 e 20 mg L^{-1} geraram uma maior quantidade de H^+ e e^- ao sistema, e que por consequência, a disponibilidade dessas espécies pode ter sido excessiva ao ponto de favorecer a REH e suprimir a RRN.

Para identificar o efeito sinérgico da PEC para o sistema integrado, experimentos de FC e EC foram conduzidos para a concentração otimizada de ATZ (5 mg L^{-1}) e estão apresentados na Figura 26.

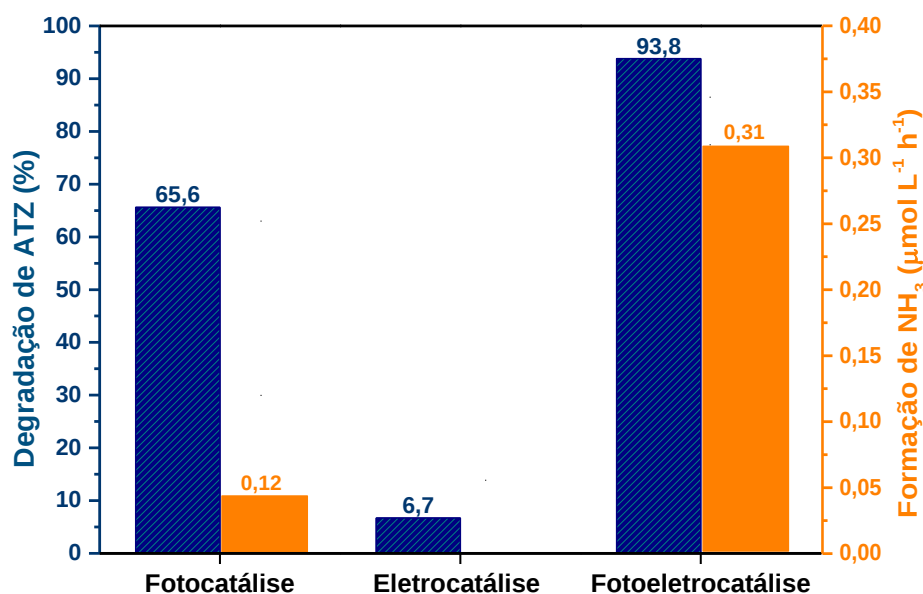


Figura 26. Eficiência de degradação de ATZ e taxas de formação de NH_3 para as técnicas FC, EC e PEC, empregando os eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ e $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ como ânodo e cátodo no sistema integrado, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os resultados indicaram que, após 2 h de reação, houve diferenças significativas tanto para degradação de ATZ quanto para formação de NH_3 entre os

três processos investigados. Uma remoção moderada de ATZ foi observada para a técnica de FC, enquanto uma degradação extremamente baixa foi observada na condição EC. A remoção obtida para FC (65,6%), pode ser explicada pelo comportamento característico do TiO_2 , que ao absorver os fótons cria pares e^-/h^+ na sua superfície, em que as h^+ fotogeradas podem atuar na oxidação direta e/ou indireta da ATZ (84,87). No entanto, em processos FC, a recombinação e^-/h no material pode ser significativamente aumentada, limitando a eficiência do processo de oxidação pela menor disponibilidade de h^+ na superfície do material (83). No caso da EC, a disponibilidade de h^+ foi ainda mais limitada, pois sem a irradiação de luz sob o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$, o baixo potencial aplicado (0,4 V) provavelmente não foi capaz de gerar quantidade significativas de espécies oxidantes, implicando na baixíssima degradação de ATZ observada (83,84).

Quando aplicado a técnica de PEC, a taxa de remoção de ATZ atingiu 93,8 %, que foi cerca de 28% e 87% maior que a FC e EC, respectivamente. Conforme explicado anteriormente, o potencial externo aplicado reduz a recombinação das cargas fotogeradas, o que aumenta consideravelmente a quantidade de h^+ na superfície do material, e promove uma maior degradação da ATZ. Esses resultados indicam que a combinação da luz e do potencial possui um efeito sinérgico significativo na oxidação da ATZ.

Quanto as taxas de formações de NH_3 sob o eletrodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$, quando o $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ foi submetido as técnicas FC, EC e PEC, observa-se que os processos de FC e PEC alcançaram uma taxa de 0,12 e 0,31 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, respectivamente, enquanto na EC nenhuma NH_3 foi formada. A baixa quantidade de NH_3 formada na FC em relação a PEC provavelmente foi causada pela baixa transferência de elétrons do $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ ao $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$, pois na ausência de aplicação do potencial, maior seria recombinação das cargas fotogeradas no ânodo. Isso, conseqüentemente implicou em uma menor quantidade de elétrons transferidos promover a RRN no eletrodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$. Com isso, podemos afirmar que à aplicação do potencial em conjunto com a irradiação de Luz UV-Vis sobre o fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$, foi benéfica também para RRN a NH_3 sob o cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ na câmara catódica.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ e $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ foram preparados e empregados como fotoânodo e cátodo em um sistema fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico para oxidação do herbicida ATZ concomitante a eletrossíntese de NH_3 via redução de N_2 , respectivamente. Os resultados de caracterização mostraram que a autodopagem eletroquímica de NtTiO_2 resultou em uma melhora significativa das propriedades fotoeletrocatalíticas, evidenciada principalmente pelo aumento da fotocorrente, maior densidade de portadores de carga e menor resistência a transferência de carga. Tais melhorias foram essenciais para o seu desempenho como fotoânodo no sistema integrado. O eletrodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$ preparado por cronoamperometria exibiu um melhor desempenho para RRN, o que justifica sua escolha como cátodo para compor o sistema híbrido.

A otimização dos parâmetros experimentais, como a concentração do contaminante na câmara anódica e potencial aplicado ao fotoânodo, resultou em um aumento na de degradação de ATZ e na taxa de formação de NH_3 , indicando que a eficiência das reações pode ser significativamente melhorada em condições adequadas. Sob condição otimizada o sistema fotoeletrocatalítico/eletrocatalítico foi capaz de remover aproximadamente 94% de ATZ e ao mesmo tempo produzir $0,31 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ de NH_3 via RRN sob os eletrodos de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ e $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2$, respectivamente. Foi sugerido, que o desempenho da RRN no cátodo dependia também da performance do fotoânodo, não só pelo fornecimento de prótons e elétrons, mas que uma transferência mais adequada dessas espécies para câmara catódica poderia suprimir o REH e aumentar a RRN. Além disso, ao comparar a PEC com as técnicas de FC e EC no mesmo sistema, a PEC apresentou um desempenho bastante superior, tanto para degradação de ATZ quanto para formação de NH_3 .

Por fim, os resultados mostram que é possível oxidar o herbicida ATZ e produzir simultaneamente NH_3 por meio da redução do N_2 , utilizando um reator híbrido equipado com um fotoânodo de $\text{NtTiO}_2\text{-AD}$ e um cátodo de $\text{NtTiO}_2/\text{MoS}_2\text{-CA}$ separados espacialmente por uma membrana trocadora de prótons. Portanto, o uso de um reator híbrido para atingir de forma eficiente as reações de oxidação e redução de interesse é um método embrionário, mas promissor para lidar com os problemas relacionados a poluição ambiental e produção de energia limpa.

REFERÊNCIAS

- [1] BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. **Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level.** *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química, 1 mar. 2018.
- [2] SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
- [3] GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. **Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* Elsevier B.V., 1 jun. 2017.
- [4] DE BRITO, J. F. et al. **NH Synthesis by Electrochemical Process Under Ambient Condition.** In: TAFT, C. A.; DE LAZARO, S. R. (Eds.). Research topics in bioactivity, environment, and energy. Engineering Materials. Cham: Springer, 2022. p. 123-145.
- [5] AUGUGLIARO, V. et al. **Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals.** *Journal of Physical Chemistry Letters* American Chemical Society, , 21 maio 2015.
- [6] RAJESHWAR, K. **Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry**, 2002.
- [7] YANG, J. et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 20 ago. 2013.
- [8] BESSEGATO, G. G. **Eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com B e Sb₂S₃ e desenvolvimento de novos.** 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.

- [9] BESSEGATO, G. G. et al. **Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. Electrocatalysis** Springer New York LLC, , 27 set. 2015.
- [10] PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. **Photoelectrocatalysis: Fundamentals and Applications** Photoelectrocatalysis: Fundamentals and Applications. 1^a ed. [S.l.]: Elsevier, 2022. 512 p. ISBN 9780128239896.
- [11] ZANONI, M. V. B. et al. **Recent achievements in photoelectrocatalytic degradation of pesticides. Current Opinion in Electrochemistry** Elsevier B.V., 1 out. 2022.
- [12] MARTINS, A. S. **Síntese e caracterização de eletrodos de TiO₂/WO₃, nanotubos de TiO₂/WO₃ e nanotubos de TiO₂/titanato para aplicação no tratamento fotoeletrocatalítico dos interferentes endócrinos bisfenol-A e 72 propilparabeno.** 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [13] BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today**, v. 240, n. PA, p. 100–106, 1 fev. 2015.
- [14] BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Recent progress of applied TiO₂ photoelectrocatalysis for the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, 1 jun. 2023.
- [15] MEDINA, M. et al. **Electrocatalytic contributions from Brazilian research groups for clean energy conversion and environmental remediation. Journal of Solid State Electrochemistry** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2024.
- [16] BROVINI, E. M. et al. **Water treatment technologies for removing priority pesticides. Journal of Water Process Engineering** Elsevier Ltd, 1 jul. 2023.

- [17] JAEGERMANN, W. et al. Interface engineering of semiconductor electrodes for photoelectrochemical water splitting: Application of surface characterization with photoelectron spectroscopy. Em: **Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices**. [s.l.] Springer International Publishing, 2016. p. 199–280.
- [18] FUJISHIMA A, H. K. FUJISHIMA e HONDA. **Nature**. 1972 Jul 7;238(5358):37-8. doi: 10.1038/238037a0. PMID: 12635268.
- [19] FENG, Y. et al. **Applications of anodized TiO₂ nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: A review**. **Water Research** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.
- [20] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications**. **Angewandte Chemie - International Edition**, 21 mar. 2011.
- [21] HONG, S. P. et al. **A short review on electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays: Synthesis and applications**. **Korean Journal of Chemical Engineering** Springer New York LLC, , 1 nov. 2019.
- [22] HUDARI, F. F. Hudari 2019 Tese. 2019. **Sensores voltamétricos baseados em eletrodos compósitos e carbono vítreo modificados com grafeno, nanotubos de carbono e partículas magnéticas e eletrodo de TiO₂NT autodopado para determinação de diuréticos em fluídos biológicos**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
- [23] PELEYEJU, M. G.; AROTIBA, O. A. **Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater**. **Environmental Science: Water Research and Technology** Royal Society of Chemistry, , 1 out. 2018.

- [24] LIAO, W. et al. Electrochemically self-doped TiO_2 nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 310–317, 1 ago. 2014.
- [25] SONG, J. et al. Electrochemically induced Ti^{3+} self-doping of TiO_2 nanotube arrays for improved photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 6976–6986, 1 jun. 2017.
- [26] BESSEGATO, G. G.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B. Self-doped TiO_2 nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 527–533, 1 maio 2017.
- [27] BESSEGATO, G. G. et al. Evidences of the Electrochemical Production of Sulfate Radicals at Cathodically Polarized TiO_2 Nanotubes Electrodes. **Electrocatalysis**, v. 10, n. 3, p. 272–276, 15 maio 2019.
- [28] XIU, Z. et al. **Recent advances in Ti^{3+} self-doped nanostructured TiO_2 visible light photocatalysts for environmental and energy applications.** **Chemical Engineering Journal** Elsevier B.V., , 15 fev. 2020.
- [29] BEZERRA, C. A. G. et al. Photo- and electro-oxidation of tetracycline hydrochloride on self-doped titanium dioxide nanotubes modified by Pt sub-monolayers. **Electrochimica Acta**, v. 404, 1 fev. 2022.
- [30] YANG, Y.; HOFFMANN, M. R. Synthesis and Stabilization of Blue-Black TiO_2 Nanotube Arrays for Electrochemical Oxidant Generation and Wastewater Treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 11888–11894, 1 nov. 2016.
- [31] ZHANG, Z. et al. Electrochemical reduction induced self-doping of Ti^{3+} for efficient water splitting performance on TiO_2 based photoelectrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 37, p. 15637–15644, 7 out. 2013.

- [32] RAJPUT, H. et al. **Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production.** *Chemical Engineering Journal* Elsevier B.V., , 15 maio 2021.
- [33] BRITO, J. F. DE. **Sistemas Fotoeletrocatalíticos Baseados em Eletrodos de Ti/TiO₂-CuO, NtTiO₂-NsCuO, NtTiO₂ ZrO₂ e GDL-Cu₂O Aplicados de Forma Isolada e Concomitantemente à Oxidação da Água, Redução de CO₂ Dissolvido e Oxidação de Compostos Orgânicos da Água Residual de Petróleo.** 2018. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.
- [34] AMPELI, C. C. G. P. R. P. **Synthesis of solar fuels by a novel photoelectrocatalytic approach.** *Energy and Environmental Science* Royal Society of Chemistry, , 2010.
- [35] WANG, Z. et al. **Overall Utilization of Photoexcited Charges for Simultaneous Photocatalytic Redox Reactions.** *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica* Chinese Chemical Society, , 15 jun. 2023.
- [36] NASERI, A. et al. **Recent advances on dual-functional photocatalytic systems for combined removal of hazardous water pollutants and energy generation.** *Research on Chemical Intermediates* Springer Science and Business Media B.V., , 1 mar. 2022.
- [37] SUN, J. et al. Photoelectrocatalytic degradation of wastewater and simultaneous synthesis of NH₃ on Fe-CNTs-supported octahedral Cu₂O composite nanocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 51, p. 104–118, 2 jan. 2024.
- [38] BRITO, J. F. DE et al. Turning carbon dioxide into fuel concomitantly to the photoanode-driven process of organic pollutant degradation by photoelectrocatalysis. *Electrochimica Acta*, v. 306, p. 277–284, 20 maio 2019.

- [39] MAGESH, G. et al. A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2044–2049, 21 fev. 2014.
- [40] ZHANG, J. et al. Sustainable nitrogen fixation over Ru single atoms decorated Cu₂O using electrons produced from photoelectrocatalytic organics degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 15 jan. 2022.
- [41] MADEIRA, C. L. et al. Uncovering the impact of agricultural activities and urbanization on rivers from the Piracicaba, Capivari, and Jundiaí basin in São Paulo, Brazil: A survey of pesticides, hormones, pharmaceuticals, industrial chemicals, and PFAS. **Chemosphere**, v. 341, 1 nov. 2023.
- [42] SANTACRUZ, W. et al. Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA®-Cl₂ in methanol media: Keys to understand the process. **Chemosphere**, v. 307, 1 nov. 2022.
- [43] BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília: MS, 2018.
- [44] BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos: relatório dos resultados das análises de amostras monitoradas no ciclo 2023**. Brasília: ANVISA, 2023.
- [45] BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Painel de informações de agrotóxicos**. Brasília: IBAMA, 2023.
- [46] FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. et al. Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO₃ nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 1114–1124, 15 out. 2018.

- [47] ROSTAMI, S. et al. **Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: A review.** *Environmental Technology and Innovation* Elsevier B.V., , 1 nov. 2021.
- [48] LIANOS, P. **Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen.** *Applied Catalysis B: Environmental* Elsevier B.V., , 2017.
- [49] ZHAO, X. et al. **Comprehensive Understanding of the Thriving Ambient Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction.** *Advanced Materials* John Wiley and Sons Inc, , 1 ago. 2021.
- [50] WANG, L. et al. **Photoelectrochemical nitrogen reduction: A step toward achieving sustainable ammonia synthesis.** *Chinese Journal of Catalysis* Science Press, , 1 jul. 2022.
- [51] YAO, D. et al. **Electrocatalytic green ammonia production beyond ambient aqueous nitrogen reduction.** *Chemical Engineering Science* Elsevier Ltd, , 10 ago. 2022.
- [52] CHEN, J. et al. **Recent advances of structure-performance relationship and improvement methods of catalysts for photochemical and electrochemical reduction of nitrogen to green ammonia.** *Fuel* Elsevier Ltd, , 1 set. 2024.
- [53] DE BRITO, J. F. et al. Ammonia production from nitrogen under simulated solar irradiation, low overpotential, and mild conditions. **Electrochimica Acta**, v. 421, 20 jul. 2022.
- [54] TINOCO, M. V. DE L. et al. Photoelectrodeposition of Pt nanoparticles on Sb₂Se₃ photocathodes for enhanced water splitting. **Electrochimica Acta**, v. 382, 20 jun. 2021.

- [55] SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. **Catalysis Today**, v. 286, p. 57–68, 2017.
- [56] ITHISUPHALAP, K. et al. **Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Methods of Nitrogen Reduction for Sustainable Ammonia Synthesis. Small Methods** John Wiley and Sons Inc., , 1 jun. 2019.
- [57] KIM, H. S. et al. Regenerative Electrocatalytic Redox Cycle of Copper Sulfide for Sustainable NH₃ Production under Ambient Conditions. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 1, p. 435–445, 1 jan. 2021.
- [58] REN, Y. et al. **Strategies to suppress hydrogen evolution for highly selective electrocatalytic nitrogen reduction: Challenges and perspectives. Energy and Environmental Science.** Royal Society of Chemistry, 1 mar. 2021.
- [59] CHU, K. et al. Amorphous MoS₃ enriched with sulfur vacancies for efficient electrocatalytic nitrogen reduction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 53, p. 132–138, 1 fev. 2020.
- [60] YE, W. et al. Efficient Photoelectrochemical Route for the Ambient Reduction of N₂ to NH₃ Based on Nanojunctions Assembled from MoS₂ Nanosheets and TiO₂. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 32, p. 28809–28817, 14 ago. 2019.
- [61] SWAIN, G.; SULTANA, S.; PARIDA, K. **A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D-MoS₂ with other 2D materials: A feasible perspective for energy conversion. Nanoscale** Royal Society of Chemistry, , 14 jun. 2021.
- [62] XU, X. et al. High-Performance Electrocatalytic Conversion of N₂ to NH₃ Using 1T-MoS₂ Anchored on Ti₃C₂MXene under Ambient Conditions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 23, p. 26060–26067, 10 jun. 2020.

- [63] FEI, H. et al. Unveiling the competitive behavior by the orientated regulation of S-vacancy over MoS₂ for highly effective N₂ fixation. **Chemical Engineering Journal**, v. 476, 15 nov. 2023.
- [64] LIU, Z. et al. Amorphous MoS_x-Coated TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 24, p. 12589–12597, 21 jun. 2018.
- [65] SILVA, M. M. da. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores de sulfeto de molibdênio para produção de hidrogênio via eletrólise da água**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Carlos, 2023
- [66] ESCALERA-LÓPEZ, D.; LOU, Z.; REES, N. V. Benchmarking the Activity, Stability, and Inherent Electrochemistry of Amorphous Molybdenum Sulfide for Hydrogen Production. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 8, 21 fev. 2019.
- [67] MEDINA, M. et al. The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 2, p. 026519, 1 fev. 2022.
- [68] ALMEIDA, C. V. S.; MASCARO, L. H. Enhancing electrochemical N₂ reduction at mild conditions with Fe_xO_y co-deposited on amorphous MoS₂. **Electrochimica Acta**, v. 476, 1 fev. 2024.
- [69] TENGA, W. et al. Desempenho fotoeletroquímico aprimorado de matrizes de nanotubos de TiO₂ carregadas com nanobelts de MoS por eletrodeposição fotoassistida. 2017.
- [70] ZHENG, Q. et al. Electrochromic titania nanotube arrays for the enhanced photocatalytic degradation of phenol and pharmaceutical compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 285–292, 1 ago. 2014.

- [71] ZHAO, H. et al. Enhanced photoelectrocatalytic activity and stability of Z-scheme heterojunction Black Ti³⁺ self-doping TNT/Ag/WO₃ nanosheet under visible light. **Optical Materials**, v. 123, 1 jan. 2022.
- [72] MIR, A. et al. Photoelectrochemical study of Ti³⁺ self-doped Titania nanotubes arrays: A comparative study between chemical and electrochemical reduction. **Chemical Physics Letters**, v. 811, 16 jan. 2023.
- [73] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. **How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra**. **Journal of Physical Chemistry Letters**American Chemical Society, , 6 dez. 2018.
- [74] SOTO, P. C. et al. Synthesis, characterization, and mechanistic study involved in the self-doping of TiO₂ nanotubes simultaneously to the impedimetric detection of methylene blue. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2024.
- [75] SHANKAR, K. et al. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: Use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 18, n. 6, 14 fev. 2007.
- [76] PAN, H. et al. A novel electric-assisted photocatalytic technique using self-doped TiO₂ nanotube films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 307, 15 jun. 2022.
- [77] MERKI, D. et al. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. **Chemical Science**, v. 2, n. 7, p. 1262–1267, jul. 2011.
- [78] HOSSAIN, M. A. et al. Electrochemical deposition of bulk MoS₂ thin films for photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 186, p. 165–174, 1 nov. 2018.

- [79] ZHANG, L. et al. **Electrodeposition of amorphous molybdenum sulfide thin film for electrochemical hydrogen evolution reaction.** **BMC Chemistry** BioMed Central Ltd, , 2019.
- [80] UTOMO, W. P.; WU, H.; NG, Y. H. **Quantification Methodology of Ammonia Produced from Electrocatalytic and Photocatalytic Nitrogen/Nitrate Reduction.** **Energies** MDPI, , 1 jan. 2023.
- [81] XIE, S. et al. Highly efficient photoelectrochemical removal of atrazine and the mechanism investigation: Bias potential effect and reactive species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, 5 ago. 2021.
- [82] LU, N. et al. Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 3, p. 668–673, 22 set. 2008.
- [83] KOMTCHOU, S. et al. Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO₂-x photoanode. **Chemosphere**, v. 157, p. 79–88, 1 ago. 2016.
- [84] KOO, M. S. et al. Photoelectrochemical Degradation of Organic Compounds Coupled with Molecular Hydrogen Generation Using Electrochromic TiO₂ Nanotube Arrays. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 11, p. 6590–6598, 6 jun. 2017.
- [85] WU, Z. et al. Simultaneous photoelectrocatalytic aromatic organic pollutants oxidation for hydrogen production promotion with a self-biasing photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 254, p. 140–147, 10 nov. 2017.
- [86] GUO, C. et al. Electrochemical CO₂ Reduction Using Electrons Generated from Photoelectrocatalytic Phenol Oxidation. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 18, 9 maio 2019.

- [87] WANG, W. et al. Photoelectrocatalytic hydrogen generation and simultaneous degradation of organic pollutant via CdSe/TiO₂ nanotube arrays. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 490–497, 30 jan. 2016.
- [88] XU, H. et al. **Electrochemical ammonia synthesis through N₂ and H₂O under ambient conditions: Theory, practices, and challenges for catalysts and electrolytes.** **Nano Energy** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2020.
- [89] ZHOU, Y. et al. MoS₂ nanosheets supported gold nanoparticles for electrochemical nitrogen fixation at various pH value. **Electrochimica Acta**, v. 317, p. 34–41, 10 set. 2019.
- [90] SINGH, A. R. et al. **Electrochemical Ammonia Synthesis - The Selectivity Challenge.** **ACS Catalysis** American Chemical Society, , 6 jan. 2017.

APENDICE A

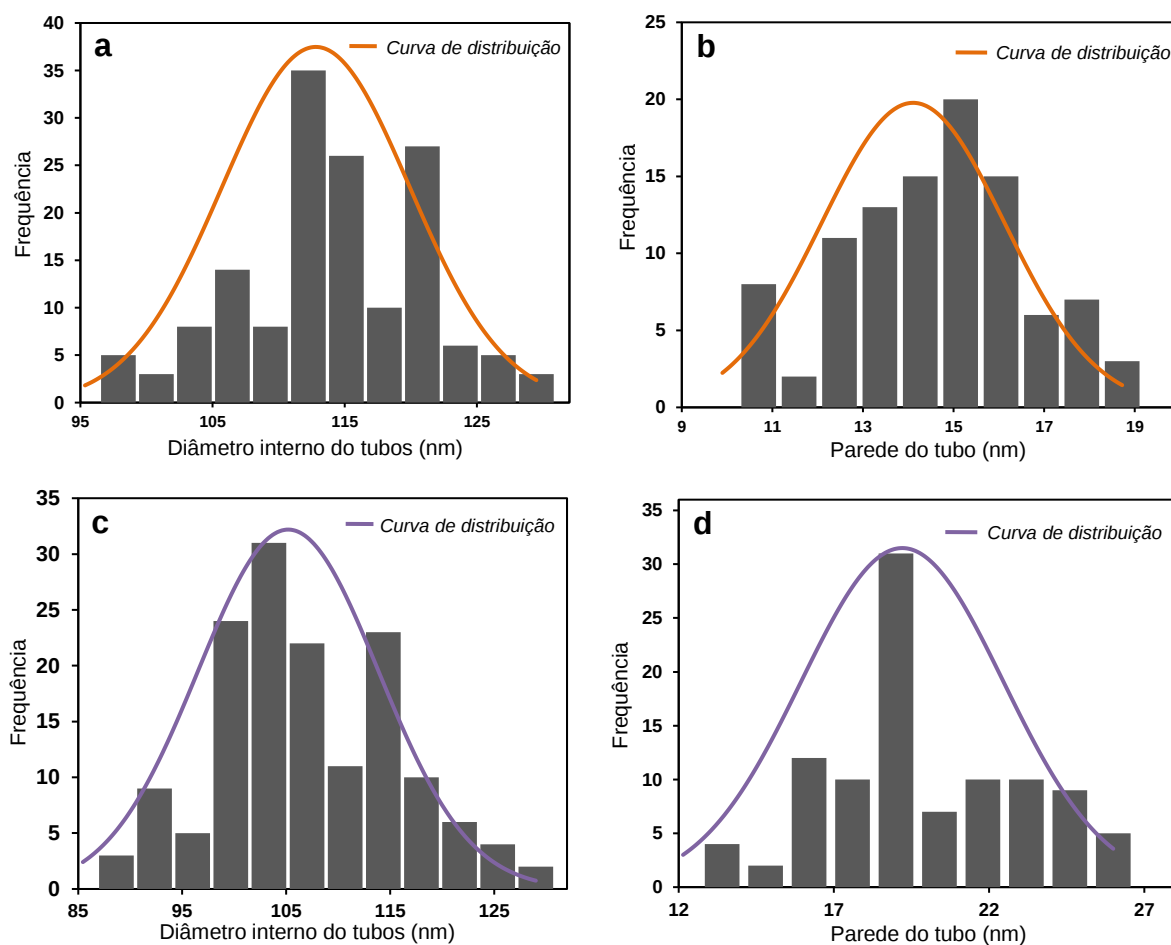


Figura 27. Variação do diâmetro interno dos eletrodos de NtTiO₂ (a) e NtTiO₂-AD (c), e variação da espessura de parede dos NtTiO₂ (b) e NtTiO₂-AD (d).
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

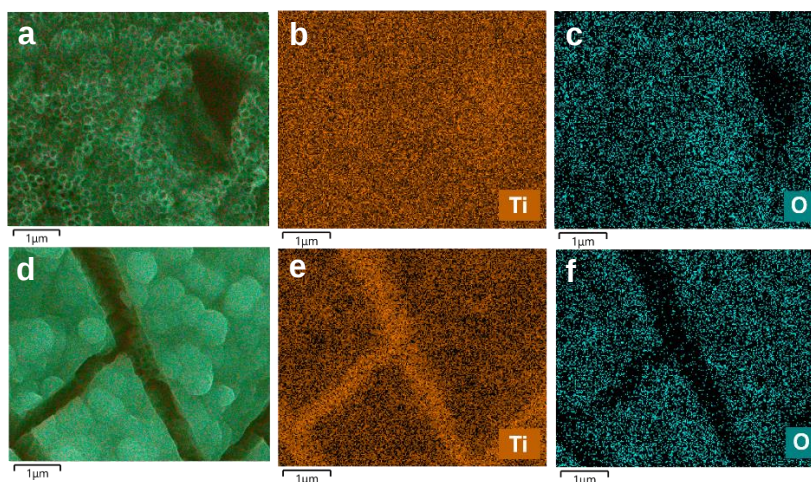


Figura 28. Mapeamento elemental por EDS para área delimitada para NtTiO₂/MoS₂-VC (a), com a distribuição de Ti em (b) e O em (c); e área delimitada para NtTiO₂/MoS₂-CA (d), com a distribuição de Ti em (e) e O em (f).
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

APENDICE B

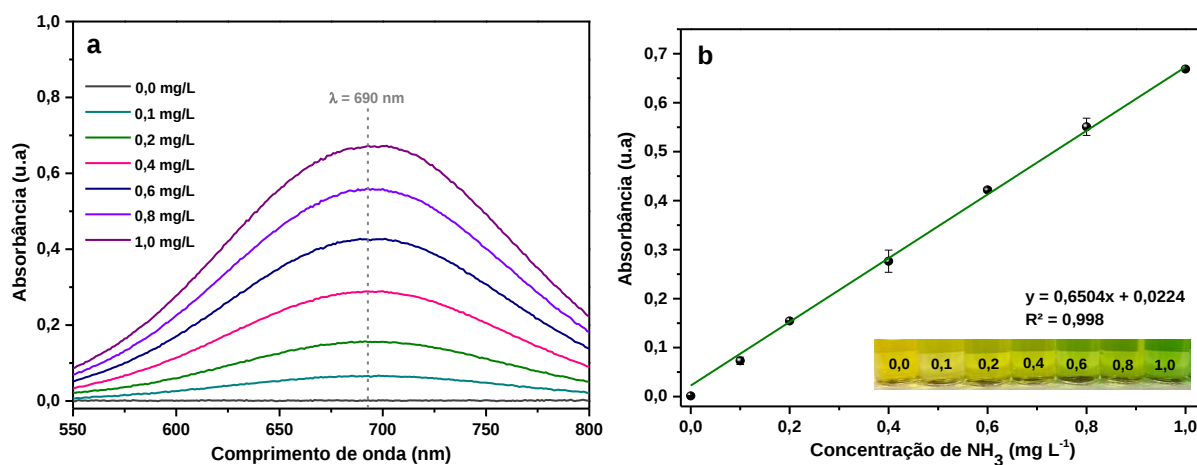


Figura 29. (a) Espectros de absorvância da (b) curva de calibração para NH_3 construída em triplicata com solução padrões de NH_4Cl em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

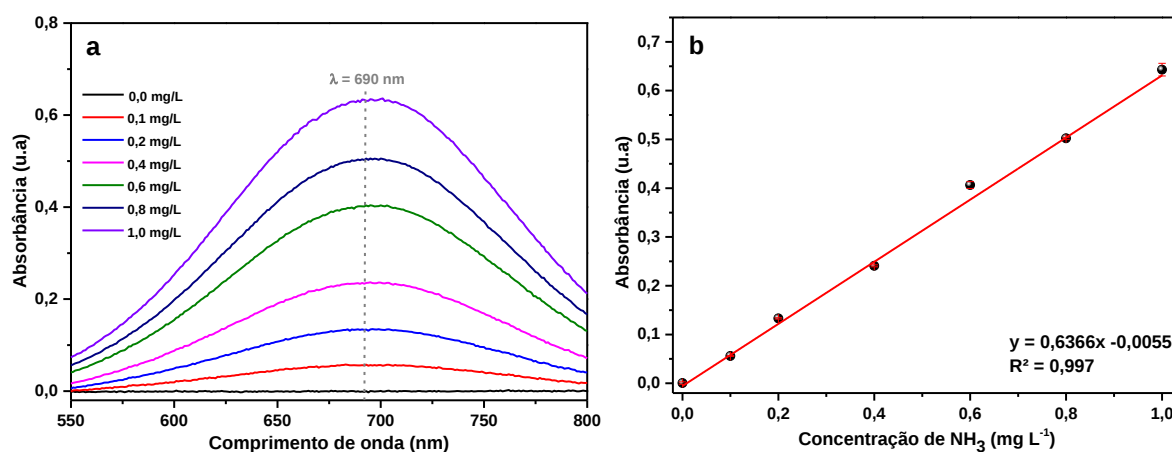


Figura 30. (a) Espectros de absorvância da (b) curva de calibração para NH_3 construída em triplicata com solução padrões de NH_4Cl em H_3BO_3 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

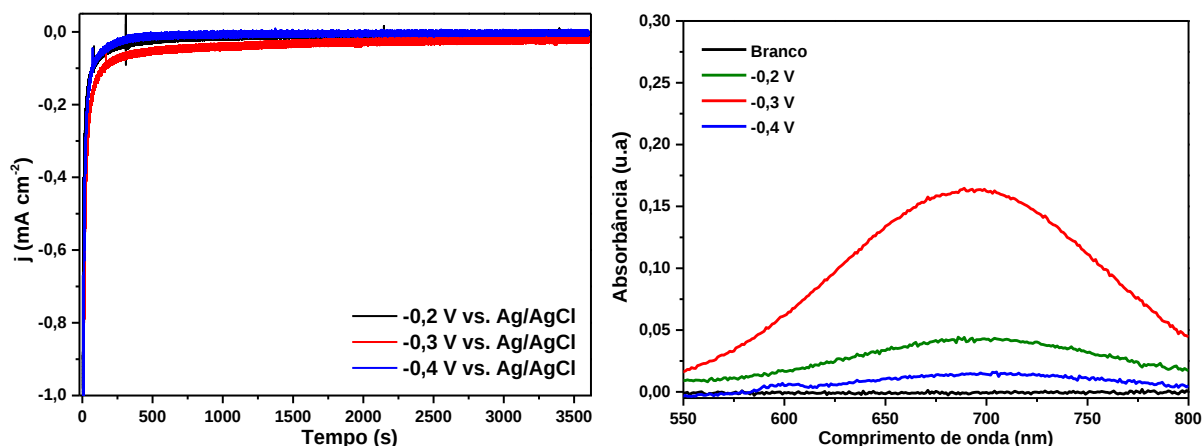


Figura 31. (a) Densidade de corrente dependente do tempo e (b) espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito em diferentes potenciais para RRN em NtTiO₂/MoS₂ preparado por CA.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

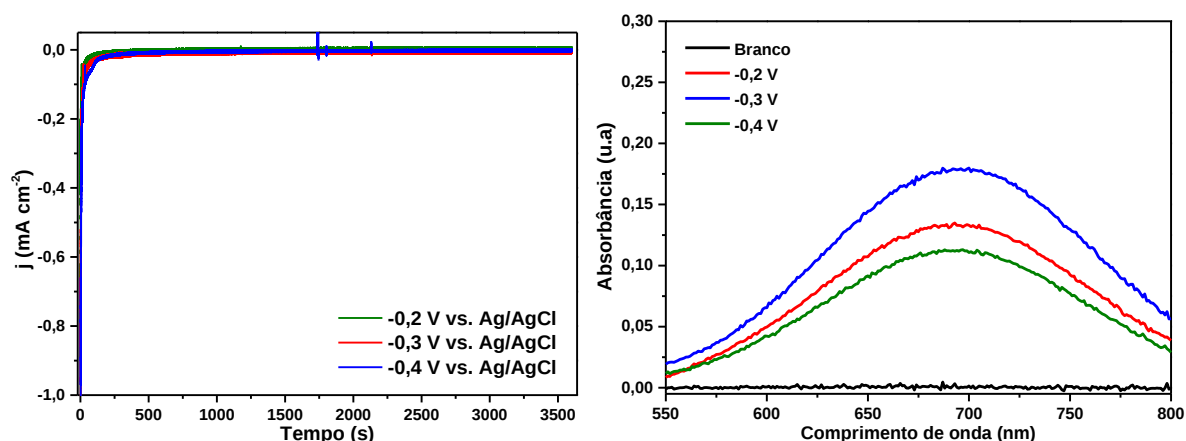


Figura 32. (a) Densidade de corrente dependente do tempo e (b) espectros de absorção UV-Vis de amostras do eletrólito em diferentes potenciais para RRN em NtTiO₂/MoS₂ preparado por VC.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

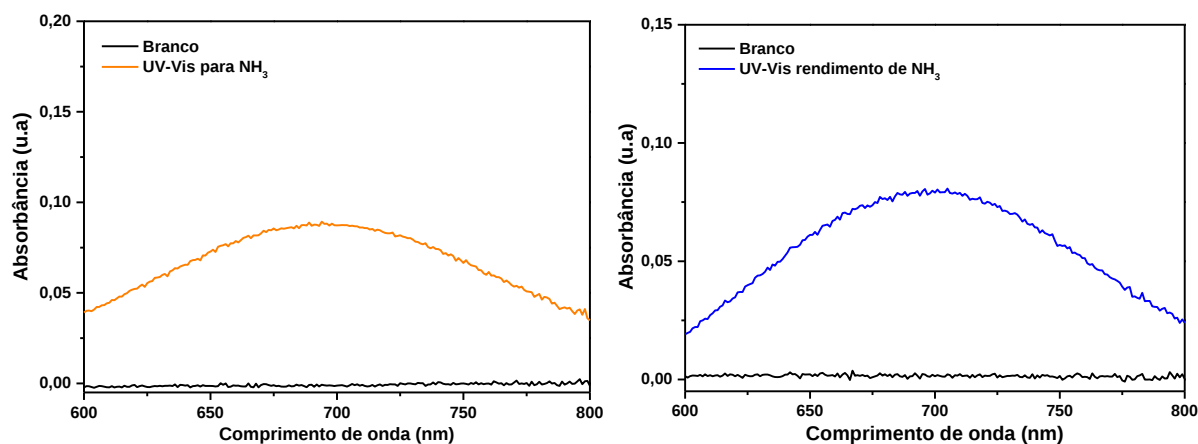


Figura 33. Espectros UV-Vis obtidos para amostras do reator (a) e da armadilha ácida (b) do sistema híbrido sem a presença de ATZ no compartimento anódico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

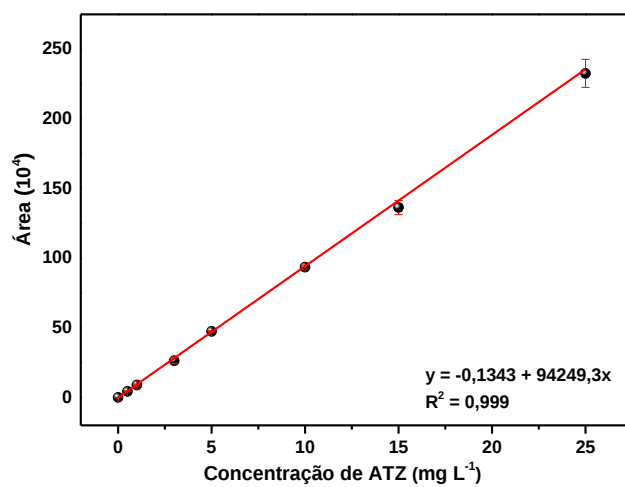


Figura 34. Curva de calibração para o composto atrazina construída em triplicata com solução padrões de atrazina em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).