

# Fotocatálise com M-TiO<sub>2</sub> para Produção Sustentável de Amônia a partir de Nitrato e Água

Hamilton S. Junior<sup>1\*</sup>, Ivo F. Teixeira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

## Resumo/Abstract

**RESUMO** - Este trabalho investiga a redução fotocatalítica de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a amônia (NH<sub>3</sub>) utilizando catalisadores de TiO<sub>2</sub> dopado com metais de transição M-TiO<sub>2</sub> (M = Pd, Fe, Ag, Ni). A proposta visa uma alternativa verde ao processo Haber-Bosch, aliando produção de amônia ao tratamento de efluentes. Os catalisadores foram sintetizados por impregnação incipiente e calcinados a 400 °C. A caracterização por DRX confirmou a preservação da fase anatase, indicando boa dispersão dos dopantes, possivelmente na forma de átomos isolados. Os ensaios foram conduzidos sob radiação UV (LED 372 nm) em solução de NaNO<sub>3</sub> 1 mol/L, com quantificação da amônia utilizando o teste Spectroquant®. O Ni-TiO<sub>2</sub> foi o mais eficiente, alcançando 26,23 µM/L de NH<sub>3</sub> em 24 h e 12,54 µM/L em 2 h. As taxas foram expressas em µmol/h. O mecanismo proposto envolve excitação do TiO<sub>2</sub>, com redução do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e oxidação da água. Os resultados reforçam o potencial da estratégia para síntese sustentável de amônia.

*Palavras-chave: Fotocatálise, Amônia, Remediação Ambiental*

**ABSTRACT** - This study investigates the photocatalytic reduction of nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) to ammonia (NH<sub>3</sub>) using titanium dioxide catalysts doped with transition metals M-TiO<sub>2</sub> (M = Pd, Fe, Ag, Ni). The approach offers a green alternative to the Haber-Bosch process by coupling ammonia production with nitrogen pollutant remediation. Catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation and calcined at 400 °C. XRD analysis confirmed the preservation of the anatase phase, suggesting high dispersion of dopants. Experiments were performed under UV light (LED 372 nm) in 1 mol/L NaNO<sub>3</sub> solution, and ammonia was quantified using the Spectroquant® colorimetric test. Ni-TiO<sub>2</sub> showed the best performance, reaching 26.23 µM/L of NH<sub>3</sub> in 24 h and 12.54 µM/L in 2 h. Production rates were expressed in µmol/h. The proposed mechanism involves TiO<sub>2</sub> photoexcitation, with electron-mediated NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reduction and water oxidation by holes. The results highlight the potential of this strategy for sustainable ammonia synthesis.

*Keywords: Photocatalysis, Ammonia, Environmental Remediation.*

## Introdução

A crescente demanda por rotas sustentáveis para a produção de amônia (NH<sub>3</sub>) tem incentivado a busca por alternativas ao processo Haber-Bosch, o qual consome grandes quantidades de energia e emite CO<sub>2</sub> devido ao uso de combustíveis fósseis (1). Nesse contexto, a redução fotocatalítica de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), um poluente comum em efluentes agrícolas e industriais, desponta como alternativa promissora, ao unir remediação ambiental e síntese verde de NH<sub>3</sub> (2).

Este trabalho explora o uso de catalisadores de dióxido de titânio dopado com metais de transição (M-TiO<sub>2</sub>, com M = Pd, Fe, Ag, Ni) para promover a conversão de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NH<sub>3</sub> sob irradiação UV, utilizando os prótons gerados pela fotólise da água.

## Experimental

### *Síntese de M-TiO<sub>2</sub>*

Os catalisadores M-TiO<sub>2</sub> foram preparados por impregnação incipiente, utilizando TiO<sub>2</sub> anatase comercial e precursores metálicos (Pd, Fe, Ag, Ni). Após secagem, os sólidos foram calcinados a 400 °C por 3 h. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX).

### *Testes Fotocatalíticos*

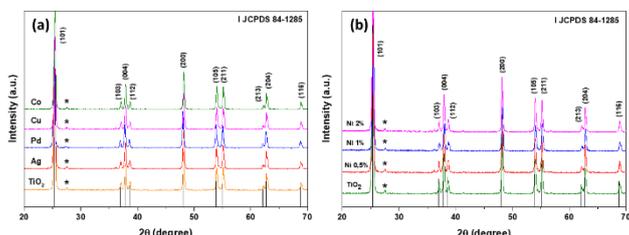
Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em reator de vidro selado, com 20 mg de catalisador dispersos em 20 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 1 mol/L, sob atmosfera de argônio. A irradiação foi feita com LEDs UV (372 nm, 100 W) por 2, 5 e 24 horas. A quantificação da amônia foi realizada por espectrofotometria com reagente Spectroquant®.

## Resultados e Discussão

### *Caracterização dos catalisadores por DRX*

A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) confirmou a preservação da fase anatase do TiO<sub>2</sub> após a dopagem com metais de transição, sem surgimento de novas

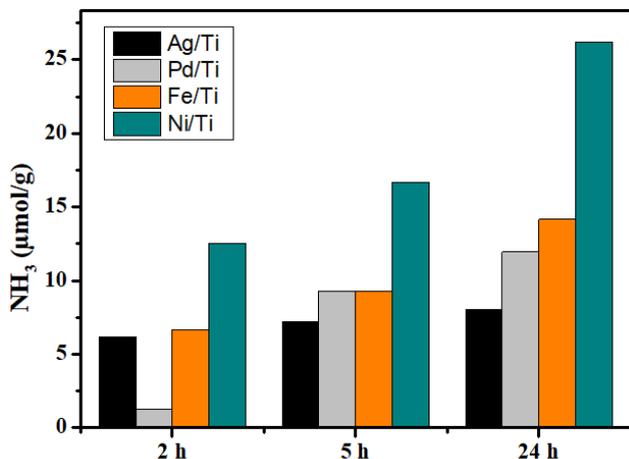
fases ou óxidos segregados. A ausência de picos adicionais sugere alta dispersão dos dopantes, possivelmente na forma de átomos isolados, o que contribui para maior eficiência catalítica.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X dos catalisadores M-TiO<sub>2</sub>.

#### Testes Fotocatalíticos

O catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o Ni-TiO<sub>2</sub>, alcançando 12,54 μM/L de NH<sub>3</sub> em 2 horas de reação. Após 24 horas de irradiação, a produção total foi de 26,23 μM/L, indicando que a maior fração do produto foi formada nas primeiras horas. Essa tendência também foi observada para os demais catalisadores, com os seguintes valores em 2 horas de reação: Fe-TiO<sub>2</sub>: 6,67 μM/L; Ag-TiO<sub>2</sub>: 3,10 μM/L; Pd-TiO<sub>2</sub>: 0,13 μM/L.



**Figura 2.** Quantificação da produção de amônia (NH<sub>3</sub>) em diferentes tempos de reação (2 h, 5 h e 24 h) para os catalisadores M-TiO<sub>2</sub>

Esses dados indicam que a taxa inicial de reação (refletida pela produção nas primeiras 2 horas) é um parâmetro mais representativo da atividade dos catalisadores.

Esses resultados demonstram que catalisadores M-TiO<sub>2</sub>, em especial o sistema dopado com níquel, são capazes de promover a redução de nitrato a amônia de forma eficiente, sob condições amenas de operação.

## Conclusões

Os catalisadores baseados em M-TiO<sub>2</sub>, em especial com níquel, mostra-se eficaz na redução fotocatalítica de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NH<sub>3</sub>. Os resultados destacam a viabilidade da técnica como rota sustentável para síntese de amônia e remediação de resíduos nitrogenados. Trabalhos futuros devem focar na otimização da carga metálica, avaliação da estabilidade e aplicação em condições ambientais reais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e institucional.

## Referências

- Chatterjee, S., R.K. Parsapur, and K.-W. Huang. Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector. *ACS Energy Letters*, 2021. 6(12): p. 4390-4394.
- Gao, Y.; Chen, Y.; Chen, J.; He, H.; Liu, L.; Zhang, X.; Wang, W. Recent advances in the development of photocatalytic technology for nitrate-to-ammonia conversion: A comprehensive review. *Environmental Advances*, v. 13, 100338, 2023.