



Nanofolhas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopadas com metais para a produção fotocatalítica de amônia

Jennefer V. M. Oliveira (G)^{1*}, Dalila A. Faria (PG)¹, Eudes Lorençon (PQ)¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Departamento de Química, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 30421-040

* jennefermendes07@gmail.com

RESUMO

A amônia é um produto químico indispensável na indústria e agricultura, sendo produzida pelo processo Haber-Bosch (HB) sob condições severas de reação, com elevados gastos energéticos. A síntese fotocatalítica de amônia representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento sustentável em comparação ao processo HB. Neste trabalho, foram preparados materiais à base de nitreto de carbono grafítico dopado com metais, os quais foram avaliados quanto à sua atividade fotocatalítica na produção de amônia. Os resultados indicam que os materiais dopados apresentaram desempenho significativamente superior ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$, destacando-se o sistema dopado com nióbio (Nb), que exibiu a maior atividade entre os catalisadores testados.

Palavras-chave: fotocatalise, nitreto de carbono grafítico, amônia e metais.

Introdução

A amônia (NH_3) é um composto essencial para a indústria, amplamente utilizado como precursor de fertilizantes e diversos produtos químicos. Tradicionalmente, sua produção é realizada por meio do processo Haber-Bosch, que requer altas temperaturas e pressões, resultando em elevado consumo energético e forte dependência de combustíveis fósseis, o que contribui significativamente para as emissões globais de CO_2 . Diante desse cenário, torna-se fundamental o desenvolvimento de rotas alternativas mais sustentáveis para a síntese de amônia (1-3).

A fotocatalise tem se destacado como uma abordagem promissora, ao permitir a produção de amônia diretamente a partir do nitrogênio atmosférico (N_2), utilizando semicondutores como catalisadores, água como solvente e energia solar como força motriz, sob condições reacionais brandas. No entanto, a eficiência dessa rota ainda é limitada pelo baixo desempenho dos fotocatalisadores disponíveis para a fixação de nitrogênio sob luz visível (4-5). Dessa forma, o desenvolvimento de materiais mais eficientes é essencial para o avanço dessa tecnologia.

Entre os materiais promissores, o nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) tem ganhado destaque devido às suas propriedades eletrônicas favoráveis, abundância, baixo custo e boa estabilidade térmica e química. A modificação estrutural do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por dopagem com metais tem se mostrado eficaz na melhoria da atividade fotocatalítica, favorecendo a separação de cargas, a absorção de luz visível e a ativação do N_2 (6-7).

Neste trabalho, foram preparados materiais à base de nitreto de carbono grafítico dopados com metais — nióbio, cério, molibdênio, silício, alumínio, cobre, ferro e manganês — e foi investigada sua eficiência na produção fotocatalítica de amônia.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Os átomos dos metais foram dispersos em escala atômica na estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ através da polimerização térmica dos precursores moleculares (sal do metal e melamina). Para isso foram utilizados 100 mL de água destilada e 5 mL de HCl concentrado para dissolver 5 mmol do sal, em aquecimento e agitação e, após a dissolução total, adicionou-se 6,3 g de melamina. As soluções formadas foram secas em estufa a 110 °C durante 12 horas, os sólidos obtidos foram macerados e por último calcinados a 550 °C por 2 horas em mufla. Os materiais produzidos foram nominados como Nb/ C_3N_4 , Ce/ C_3N_4 , Mo/ C_3N_4 , Si/ C_3N_4 , Al/ C_3N_4 , Cu/ C_3N_4 , Fe/ C_3N_4 , Mn/ C_3N_4 , além do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro.

Estudo da produção fotocatalítica de amônia

Para analisar o potencial catalítico dos materiais sintetizados fez-se o estudo da produção fotocatalítica de amônia a partir de uma solução saturada de gás nitrogênio com 10% de metanol e 100 mg do catalisador (1:1).

A reação foi feita em um reator sob iluminação artificial (lâmpada LED UV) à 25 °C. Para melhor desempenho dos catalisadores

Fez-se a dispersão e a adsorção do material antes de ligar a lâmpada.

A produção de NH_3 foi avaliada colorimetricamente pela absorbância da solução em 420 nm usando o reagente de Nessler,



após 60 minutos da reação, com 1 mL da solução, 1 mL do reagente de Nessler e 2 mL de água destilada.

Resultados e Discussão

A Figura 1(a) apresenta o esquema de síntese dos materiais, além de imagens dos fotocatalisadores obtidos. Foram sintetizados $g-C_3N_4$ puro e dopado com 10% atômico de diferentes metais: nióbio (Nb), molibdênio (Mo), silício (Si), alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn).

A produção fotocatalítica de amônia para os diferentes sistemas está ilustrada na Figura 1(b). O $g-C_3N_4$ puro apresentou rendimento de aproximadamente $450 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Por outro lado, os catalisadores dopados com Mo, Si e Cu apresentaram menor desempenho em comparação ao material não modificado. Já os sistemas dopados com Nb, Ce, Al, Fe e Mn mostraram um aumento significativo na produção de amônia, sendo o material dopado com Nb o mais eficiente, com uma atividade aproximadamente 4 vezes superior ao $g-C_3N_4$ puro.

A Figura 1(c) exibe imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do $g-C_3N_4$ dopado com Nb, evidenciando morfologia lamelar com folhas de dimensões nanométricas. Não foram observadas nanopartículas segregadas de Nb_2O_5 , sugerindo que os íons Nb^{5+} estejam atômica e dispersos nas cavidades piridínicas da matriz de $g-C_3N_4$.

Os resultados demonstram que a dopagem do $g-C_3N_4$ contribui significativamente para o aumento da eficiência na produção fotocatalítica de amônia, em especial no caso do nióbio. Acredita-se que a presença de Nb na estrutura promova a formação de novos sítios ativos para a adsorção de N_2 , além de conferir propriedades redox que favorecem sua redução a NH_3 , conforme ilustrado na Figura 1(d).

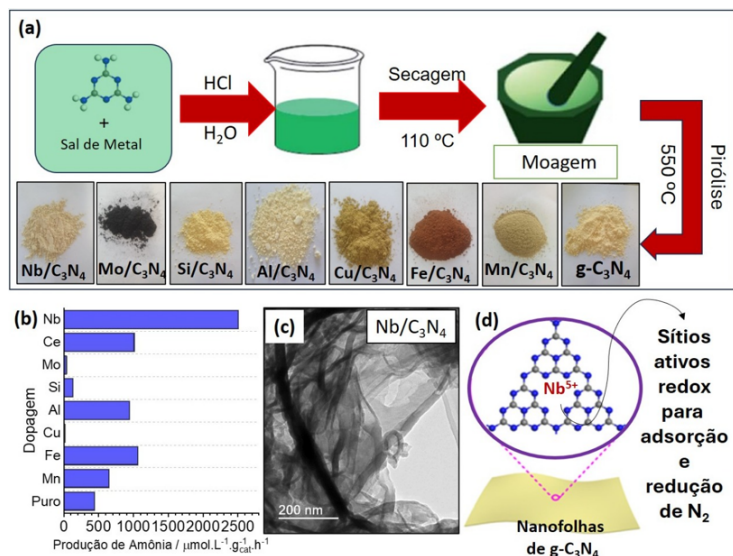


Figura 1. (a) Rota de síntese do $g-C_3N_4$ dopado com metais. (b) Efeito do metal na produção fotocatalítica de NH_3 . (c) Imagem de MET do Nb/C₃N₄. (d) Sítios de adsorção.

Conclusões

O nitreto de carbono grafitico, especialmente quando modificado por dopagem, mostra-se um material promissor para a síntese sustentável de amônia via rota fotocatalítica. Os resultados obtidos indicam que a dopagem, em especial com Nb, potencializa a atividade catalítica do $g-C_3N_4$. Avanços nessa linha de pesquisa podem contribuir significativamente para o desenvolvimento de alternativas mais limpas e eficientes ao processo de Haber-Bosch, permitindo a produção de amônia em condições ambientais brandas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG (APQ-03705-23)/(APQ-01722-24), DPPG/CEFET-MG.

Referências

- LI, W. Q. et al. Enabling Sustainable Ammonia Synthesis: From Nitrogen Activation Strategies to Emerging Materials. **Advanced Materials**, v. 2408434, p. 1–37, 2024.
- MAGNINO, A. et al. Economic viability and CO₂ emissions of hydrogen production for ammonia synthesis: A comparative analysis across Europe. **Advances in Applied Energy**, v. 17, n. December 2024, p. 100204, 2025.
- CHAHROUR, M.; WULF, C.; ZAPP, P. Assessing climate change impact of blue ammonia via carbon capture and utilization in life cycle modelling. **Journal of Environmental Management**, v. 383, n. December 2024, p. 125438, 2025.
- HIRAKAWA, H. et al. Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 31, p. 10929–10936, 2017.
- SUN, B. et al. Recent progress in research and design concepts for the characterization, testing, and photocatalysts for nitrogen reduction reaction. **Carbon Energy**, v. 5, n. 3, 2023.
- ZHANG, Lei et al. Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for photocatalytic nitrogen fixation. **Small**, v. 18, n. 28, p. 2202252, 2022.
- MO, Zhao et al. Activation of Fe species on graphitic carbon nitride nanotubes for efficient photocatalytic ammonia synthesis. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 10, p. 13453–13462, 2022.