

## Produção de amônia a partir da redução fotocatalítica do nitrogênio molecular

R. P. de Oliveira<sup>1</sup>, Y. S. Casseb<sup>1</sup>, P.H. Palharim<sup>2</sup>, B. Ramos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Engenharia Microfluídica e Fotoeletrocatalítica ( $\mu$ -FECat).  
Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do  
Campo, Brasil (brunoramos@fei.edu.br);

<sup>2</sup>Photoactive Nanomaterials Group. Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil.

O nitrogênio, elemento essencial para os seres vivos, é encontrado abundantemente na forma de N<sub>2</sub>; contudo é quimicamente inerte. Para ser aproveitado da melhor maneira, é preciso sua conversão para compostos como amônia e nitratos. O recorrente aumento da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera trouxe um desafio de estruturar novas rotas para processos químicos, e, com isso, a produção da amônia é um dos processos de maior impacto ambiental e que exige alto consumo energético a nível mundial. Este trabalho introduz o assunto da produção da amônia a partir da fotocatalise do nitrogênio, revisitando alguns conceitos-chave para a compreensão do processo.

*Palavras-chave:* Fotocatálise; Amônia; Fotocatalisador; Nitrogênio

### INTRODUÇÃO

Depois de décadas de utilização de fontes não renováveis de energia como carvão e petróleo, a humanidade está em uma era onde opções alternativas desses combustíveis são continuamente discutidas. Fatores como a inovação tecnológica e incentivo das políticas públicas (Santos, 2019), bem como o uso crescente e necessidade aumentada de energia fazem com que esse setor seja um dos focos principais de pesquisas atualmente (Frigo; Caneppele; Godinho, 2023). Encontrar meios de utilizar a energia de forma sustentável ajudará o meio ambiente, levando em consideração a situação crítica em que o planeta se encontra no quesito das mudanças climáticas.

Estudos recentes mostram que, na ausência de mudanças significativas e imediatas no cenário atual, as mudanças climáticas devem desencadear cada vez mais eventos extremos (Frigo; Caneppele; Godinho, 2023). O consenso da comunidade científica aponta que as emissões de gases de efeito estufa decorrentes de atividades humanas iniciadas na primeira revolução industrial foram a principal força-motriz para essas ocorrências climatológicas, e que infelizmente afetarão as próximas gerações. Conforme Arruda *et al.* (2024), o aumento constante nos níveis de CO<sub>2</sub> atmosférico afetará 2,59 milhões de km<sup>2</sup> da vegetação brasileira até 2070, área essa maior que a combinação entre México e América Central, isso sem mencionar o efeito de outras regiões e biomas.

Por conta dessa ligação entre transições energéticas e mudanças climáticas, encontrar alternativas de combustíveis de baixo carbono são de extrema importância. É de responsabilidade humana rearranjar as possíveis alternativas para ao menos mitigar danos anteriores, e consequentemente colaborar com os anos futuros, para que sejam a referência em tecnologia e inovação no quesito de combustíveis sustentáveis. Neste sentido, a transição energética visa desenvolver estratégias para a redução de gases de efeito estufa utilizando fontes de energia limpas e renováveis para não prejudicar o meio ambiente em escala global.

Diversas substâncias importantes que precisam ser produzidas para servirem de matérias-primas em determinados setores acabam sendo prejudiciais ao ambiente durante sua produção. A amônia é uma delas, sendo extremamente importante em algumas áreas, como em fertilizantes agrícolas, fibras, plásticos, explosivos, entre outros. A amônia vem sendo proposta como uma das principais alternativas de compostos utilizados como combustíveis sem carbono, e também como veículo de transporte e armazenamento de hidrogênio.

Atualmente, a maior parte da produção de amônia ocorre pelo processo de Haber-Bosch (HB). Embora tal processo seja extremamente eficiente, resultando em uma produção global de aproximadamente 150 milhões de toneladas métricas, é um dos processos com maior consumo de energia. Desta forma, o

processo de Haber-Bosch é responsável por 1,2% das emissões globais de CO<sub>2</sub>, e destes, grande parte é oriunda da etapa de geração de hidrogênio (Rouwenhorst *et al.*, 2020).

Com isso, uma das soluções para essa redução dos gases de efeito estufa é a produção da amônia por uma rota alternativa. A fotocatalise, que se apresenta como uma solução atrativa, é baseada no uso de catalisador ativado pela luz para acelerar a velocidade da reação. Neste processo, a reação é exotérmica é favorecida em altas pressões e baixas temperaturas, possibilitando a produção da amônia e de outros combustíveis, mantendo a sustentabilidade ambiental (Deng; Zhao, 2015).

Considerando esse contexto, esta revisão de literatura discutirá o desenvolvimento de reatores com o propósito de transformar N<sub>2</sub> em amônia utilizando um processo limpo, sem emissões de gases de efeito estufa, e, assim, ser utilizado como fonte de alimentação, ajudando o meio ambiente e colaborando com a diminuição da necessidade de combustíveis fósseis.

## DISCUSSÃO

### Processos de síntese de amônia

A amônia teve sua composição química definida em 1785 por Claude Berthollet (Humphreys; Lan; Tao, 2021), como NH<sub>3</sub>. Atualmente, é o segundo produto químico mais produzido do mundo (Giddey; Badwal; Kulkarni, 2013). Ela é descrita como sendo um gás incolor, e é comumente usada em fertilizantes e aplicações tanto industriais quanto residenciais (principalmente na forma de componentes de produtos de limpeza).

A obtenção da amônia, de forma sintética e industrial, seguiu uma lenta caminhada de evoluções e pesquisas até 1909, quando Fritz Haber desenvolveu a primeira versão do processo que seria posteriormente aperfeiçoado por Carl Bosch e se tornaria a forma principal de síntese de NH<sub>3</sub>, o processo Haber-Bosch. O desenvolvimento do processo Haber-Bosch é considerado por muitos o nascimento da Engenharia Química (Hager, 2009); e um dos responsáveis pela possibilidade de dobrar a expectativa de vida, de cerca de 32 anos em 1900 para 66 anos em 2000 (Dattani *et al.*, 2023).

Em suma, esse processo consiste em produzir a amônia a partir dos gases hidrogênio (H<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) em altas pressões e temperaturas moderadas, conforme a Eq 1 (Rouwenhorst *et al.*, 2020).



Para que essa reação ocorra, é necessária uma alimentação significativa de energia devido à considerável diferença de energia de dissociação entre N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, exigindo um valor de 230 a 420 kJ por mol de amônia formada (Ullmann, 2005). Esta forma de produção gera mais de 200 milhões de toneladas métricas de NH<sub>3</sub> por ano no mundo todo (Giddey; Badwal; Kulkarni, 2013), evidenciando sua importância que permanece desde a primeira metade do século XX.

Nota-se que essa reação é exotérmica ( $\Delta H = -92,2$  kJ/mol) e, também, que requer um catalisador. O catalisador mais comumente utilizado é um material a base de ferro (Giddey; Badwal; Kulkarni, 2013). Por se tratar de um processo em equilíbrio, exotérmico e que envolve gases em uma estequiometria desfavorável, é fundamental controlar as condições de processo: nem uma temperatura muito alta nem muito baixa, para assim não afetar seu rendimento.

Por outro lado, diferentes formas de obtenção da amônia estão sendo pesquisadas e aprofundadas como alternativas ao processo Haber-Bosch, com o objetivo de corrigir as suas deficiências.

A amônia produzida pelo processo HB convencional – no qual o hidrogênio é gerado a partir de fontes fósseis – é denominada *amônia marrom*. Caso sejam adotadas estratégias para minimizar a produção de CO<sub>2</sub>, como por exemplo o acoplamento com estruturas de captura de carbono, o produto gerado tem a denominação de *amônia azul*.

O processo eletroquímico é uma aposta mais econômica (em mais de 20%) (Giddey; Badwal; Kulkarni, 2013), e promete equilibrar o custo da planta de uma forma mais acessível para a empresa (e também focando no equilíbrio químico da reação). Nesse caso, há quatro categorias principais de eletrólitos utilizados, sendo eles: eletrólitos líquidos próximos à temperatura ambiente, eletrólitos de sal fundido operando em temperaturas intermediárias (300 a 500 °C), eletrólitos compósitos constituídos por um eletrólito sólido tradicional misturado com um sal de baixo ponto de fusão (300 a 700 °C) e eletrólitos sólidos com ampla faixa de temperatura operacional (Giddey; Badwal; Kulkarni, 2013).

Já no processo fotoquímico, o conhecimento sobre a termodinâmica da reação global e semirreações redox é de extrema importância (Medford; Hatzell, 2017a), pois é com elas que se define a viabilidade termodinâmica do processo. Sua funcionalidade atrativa é o fato de se poder utilizar a radiação solar como uma fonte de energia, se valendo da interação entre luz e matéria (Wayne, 2005) para executar o processo. Nesse método, estados eletronicamente excitados são produzidos pela absorção de radiação nas regiões UV e visível (Wayne, 2005). Os destinos

dessas moléculas excitadas são, justamente, os aspectos particulares dos processos fotoquímicos.

Tendo conhecimento dos três processos, é de suma relevância se fazer o estudo dos impactos ambientais, econômicos e sociais de cada um. Em relação ao processo Haber-Bosch, por conta da sua forma de funcionamento, é possível determinar que a maneira em que o  $H_2$  é obtido resulta em grande parte da emissão de  $CO_2$  e do alto consumo energético na produção industrial (Defrein, 2021). Ou seja, sua obtenção através da reforma de gás natural não é considerada uma forma sustentável de produção (Fernandes, 2022). Com isso, o custo para purificar o  $H_2$  necessário e promover a captura de carbono (essencial para minimizar as emissões de  $CO_2$  no processo) é considerado elevado e inviável para as empresas interessadas.

Em contrapartida, o processo eletroquímico não necessita de uma geração prévia de  $H_2$ . A amônia é sintetizada diretamente a partir do hidrogênio contido na água ( $H_2O$ ) o nitrogênio do ar, sem etapas intermediárias (Cardoso, 2020). Assim, pontua-se seu diferencial ecológico. Economicamente falando, o custo na preparação e purificação de gases reagentes é superior ao processo Haber-Bosch (Cardoso, 2020).

O processo fotoquímico é o mais ambientalmente benéfico dos três processos mencionados. Atualmente são desenvolvidas várias pesquisas voltadas ao potencial de descontaminação ambiental da fotoquímica e da fotocatalise, através da sua ação oxidante em contaminantes orgânicos a partir da ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (Nogueira; Jardim, 1998a), mas pouco se publicou sobre seu uso na fabricação de amônia. Entretanto, esse desempenho na área de descontaminação traz evidências de sua eficiência em termos de sustentabilidade, movida em grande parte pela possibilidade de uso da energia solar.

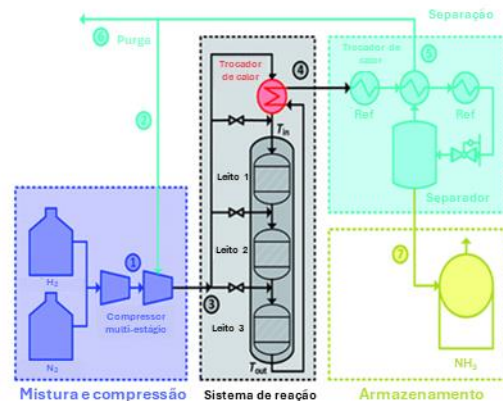
Em termos econômicos, a fotoquímica depende de energia solar para seu funcionamento, uma energia sustentável e de fácil acesso às indústrias, sendo também viável por superar problemas ambientais como poluição do ar e água (Alkaabi *et al.*, 2022).

### Reatores convencionais para síntese de amônia

Como dito anteriormente, o processo Haber-Bosch (HB) pode ser considerado o principal método de síntese de amônia desde o século XX. De uma perspectiva de Engenharia, portanto, a análise dos reatores desse processo é essencial.

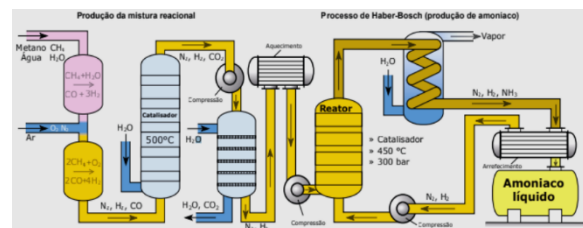
Os reatores HB são minuciosamente projetados para atender os requisitos do processo de alta temperatura de entrada e, simultaneamente, uma baixa temperatura

de saída para alcançar uma conversão de equilíbrio elevada, além do tipo de catalisador presente (Cheema; Krewer, 2018). Além disso, é recomendado uma alta conversão de reagentes por conta da conversão de equilíbrio citada anteriormente (Cheema; Krewer, 2018). A Figura 1 traz um exemplo dos equipamentos do processo HB, enquanto que a Figura 2 exemplifica o processo de amônia combinado com o processo de produção de  $H_2$ .



**Figura 1** – Síntese de amônia pelo processo Haber-Bosch (De Cheema; Krewer, 2018).

De acordo com a Figura 1, os reagentes que não reagiram são reciclados no processo por conta da sua baixa conversão (25 a 35%) (Cheema; Krewer, 2018), explicitando a taxa de reciclo (linha verde) maior do que a alimentada. Nesse sistema, há trocadores de calor para o controle das temperaturas de entrada e saída, além de não haver a necessidade de injeção de calor extra, já que a reação é exotérmica e por si só já produz calor o suficiente para manter o reator, ou seja, trabalhar de forma autotérmica (Cheema; Krewer, 2018).



**Figura 2** – Processo de produção de amônia com o processo de obtenção de  $H_2$  (De Fernandes, 2022).

No Processo HB, o  $H_2$  é o reagente limitante da reação de conversão da amônia, com mais de 90% da energia consumida durante a reação (Cheema; Krewer, 2018). Assim, é de extrema importância a flexibilidade operacional, eliminando as chances de escassez de energia e não havendo a possibilidade de redução da produção de  $H_2$ , tão importante para esse processo.

Em relação aos catalisadores, o mais utilizado são os catalisadores de ferro. Eles são essenciais para

amenizar as condições obrigatórias do reator (baixa temperatura e alta pressão), garantindo uma reação mais rápida, eficaz e também um processo mais eficiente em termos energéticos (Humphreys; Lan; Tao, 2021).

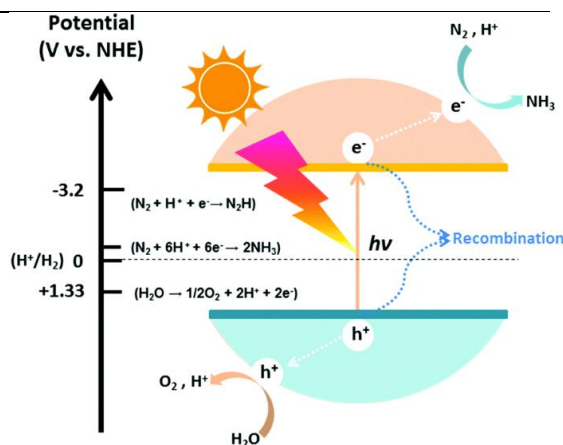
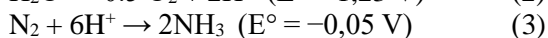
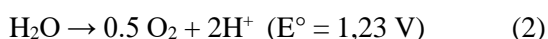
Devido à constante evolução das indústrias, a amônia verde é cogitada e pesquisada arduamente, assim como um catalisador para ela, oferecendo um processo ainda mais conveniente. Como exemplo, catalisadores comuns são de ferro, cobalto, nitreto e níquel, podendo ser usada tanto na síntese da amônia quanto na amônia verde.

Assim, é comprovado o trabalho árduo e analítico da construção do reator de Haber-Bosch, inspirando os futuros trabalhadores a pesquisarem a fundo cada possibilidade de produção e desvios de planos.

### Rota fotocatalítica

Na rota fotoquímica de produção de amônia, é utilizado um material semiconductor que possui uma banda de valência e uma de condução, e entre elas tem uma região chamada de *bandgap*. Ao receber energia de uma luz solar ou artificial, esse semiconductor é ativado absorvendo fótons com energia superior à de *bandgap* e promovendo um elétron da banda de valência para a de condução. Como consequência, uma lacuna de carga positiva na banda de valência é gerada, que apresenta potencial para oxidar as moléculas de água formando radicais  $\cdot\text{OH}$ , e reduzindo metais dissolvidos. Essa energia necessária para a ativação do catalisador varia de acordo com o material (Nogueira; Jardim, 1998b).

A fotoredução do  $\text{N}_2$  ocorre na natureza sobre minerais, em particular óxidos de ferro e de titânio (Ferreira; Daniel, 2004). A partir dessa descoberta, na década de 1960, foram conduzidas milhares de pesquisas acerca da fixação do nitrogênio utilizando a luz como força motriz. Essa fixação sob a forma de amônia ocorre quando os elétrons formados após a iluminação migram para a superfície do catalisador e passam a participar de reações redox, reduzindo  $\text{N}_2$  a  $\text{NH}_3$ ; enquanto as lacunas positivas oxidam as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas a  $\text{O}_2$ , como ilustra a Figura 3. Para isso acontecer, a posição da banda de condução deve ser maior que o potencial de redução do  $\text{N}_2$ , e a posição da banda de valência menor que o potencial de evolução do  $\text{O}_2$  (Chen *et al.*, 2018). Essa reação global é descrita pelas Eqs. 2 e 3.



**Figura 3** – Esquema da partícula de um semiconductor para a formação de  $\text{NH}_3$  (Chen *et al.*, 2018).

Diversos fatores podem influenciar a eficiência fotocatalítica, como (i) a radiação (quanto maior a intensidade da luz, maior a eficiência); (ii) o pH do meio (a produção de radicais hidroxila é mais eficiente em meios básicos por causa dos íons de hidróxido); (iii) a concentração de nitrogênio (quando maior, mais eficiente, já que a probabilidade de reagirem aumenta); (iv) a temperatura (a absorção diminui com o aumento da temperatura); (v) a concentração do semiconductor (a quantidade ideal garante absorção integral dos fótons e uma alta eficiência); (vi) a vazão (maiores vazões tem mais contato com moléculas do poluente com o catalisador, aumentando a taxa de degradação); (vii) a umidade relativa do ar (valores elevados atrapalham a reação, já que o catalisador absorve essas moléculas ao invés das moléculas do poluente); (viii) o comprimento de onda da fonte radiante (deve ser compatível com a energia de *bandgap* do semiconductor) (Bica, 2019).

### Materiais para a síntese fotocatalítica de amônia

Diversos materiais podem ser utilizados como catalisadores na síntese fotocatalítica de amônia, como por exemplo, o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BiO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A Tabela 1 apresenta as energias de *bandgap* de alguns semicondutores:

**Tabela 1-** Energia de *bandgap* de semicondutores selecionados e os respectivos comprimentos de onda de excitação. (Hernández *et al.*, 2009)

Semicondutor	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
$\text{TiO}_2$	3,2	388 (UV)
$\text{ZnO}$	3,2	388 (UV)
$\text{ZnS}$	3,6	344 (UV)
$\text{CdS}$	2,4	517 (Vis)
$\text{WO}_3$	2,7	459 (Vis)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,3	539 (Vis)

Dentre estes, o dióxido de titânio é o mais usado e amplamente estudado, visto que possui um baixo

custo, é insolúvel em água, estável em uma ampla faixa de pH e pode ser ativado pela radiação UV. A energia que o TiO<sub>2</sub> precisa para ser ativado é igual a 3,2 eV, correspondente a um comprimento de onda inferior a 387 nm (Ferreira; Daniel, 2004). Este semicondutor possui três formas alotrópicas, sendo as mais estudadas a anatase e rutilo, conhecidas pela sua alta fotoatividade. No entanto, o seu ótimo rendimento é afetado por conta da alta recombinação de cargas elétron/lacuna. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas para minimizar essa recombinação, envolvendo por exemplo a incorporação de metais e ametais à sua superfície (Nogueira; Jardim, 1998b).

O uso de óxidos de ferro como catalisadores tem mostrado uma melhora no desempenho da atividade, devido ao seu tamanho mesoscópico e sua composição química. Os principais e mais estudados óxidos de ferro são: goetita, magnetita e a hematita. Para serem ativados, os óxidos de ferro necessitam de luz com energia próxima a 2,2 eV, menor do que a necessária para promover a ativação do TiO<sub>2</sub>. Portanto, os óxidos de ferro são capazes de absorver energias em maiores comprimentos de onda – já dentro da faixa da luz visível. Estes óxidos tem sido amplamente estudados já que são biodegradáveis, podem possuir propriedade magnética, indicando facilidade de separação, são resistentes à corrosão e possuem um baixo custo. Se produzidos com as propriedades determinadas e controladas, como área específica e morfologia, podem ser utilizados como um catalisador de alto desempenho (Nogueira; Jardim, 1998a).

O óxido de zinco é um semicondutor que também vem sendo mais estudado como fotocatalisador por apresentar baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de síntese. Sua desvantagem é a perda de massa pela liberação de seus íons na solução aquosa; entretanto, já existem estudos que conseguem eliminar esse problema. Em uma pesquisa feita por Khodja *et al.* (2001), os resultados de eficiência fotocatalítica de ZnO foram superiores aos do TiO<sub>2</sub>.

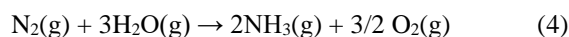
#### Mecanismo da síntese fotocatalítica de amônia

A fixação fotocatalítica de nitrogênio é uma rota que foi proposta por causa da necessidade de uma tecnologia para obter amônia, nitratos e outras formas de N<sub>2</sub> fixo de maneira sustentável. Os primeiros estudos para esse processo foram feitos com fotocatalisadores naturalmente abundantes (solo), comandado por N. R. Dhar (1944), que após suas pesquisas determinou que a fixação de N<sub>2</sub> em solo na presença de luz solar é maior do que no escuro. Tempos depois, foram levantadas hipóteses de que óxidos nos solos ajudaram a aumentar essa fixação, e que este processo poderia ocorrer por caminhos oxidativos e redutivos. Após esse impulsionamento

para tal pesquisa, Schrauzer e Guth (1977) fizeram mais descobertas. Eles estudaram areias do deserto de vários lugares do mundo, concluindo que a fixação do N<sub>2</sub> é promovida por fótons, e que a cristalinidade da areia tem um efeito na atividade.

Catalisadores de titânio foram os primeiros a serem testados para esse processo. Tanto Dhar quanto Schrauzer, fizeram experimentos em óxidos metálicos, concluindo que o titânio fornecia o maior rendimento de fixação, pois poderia ajudar na separação de cargas elétrons/lacunas. Juntamente com as pesquisas feitas com areias, foram realizadas diversas descobertas a respeito deste tema, como o aumento da eficiência na fotofixação ao aumentar a concentração de rutilo. Dentre outros fatores analisados, notou-se que era necessária uma alta temperatura, e que pequenas quantidades de ferro aumentavam a conversão.

Posteriormente, conseguiram concluir a reação global descrita pela Eq. 4



Estudos posteriores caracterizaram os Fe<sup>3+</sup> no TiO<sub>2</sub>, mostrando que, sob luz UV, a presença de um baixo volume desses íons, reduziam a Fe<sup>2+</sup>, o que permitia que lacunas fotogeradas alcançassem o catalisador. Essas lacunas oxidavam as hidroxilas presentes na superfície e assim, ativando o nitrogênio adsorvido. Pesquisas mais recentes apontam a importância de íons de ferro, de grupos hidroxila, de temperaturas elevadas e a presença de água para aumentar seu rendimento (Medford; Hatzell, 2017b). Em outras pesquisas sobre catalisadores de outros óxidos, observou-se que os óxidos de ferro parcialmente reduzidos e hidratados podem resultar em um alto rendimento na fotocatalise, podendo até superar o TiO<sub>2</sub>.

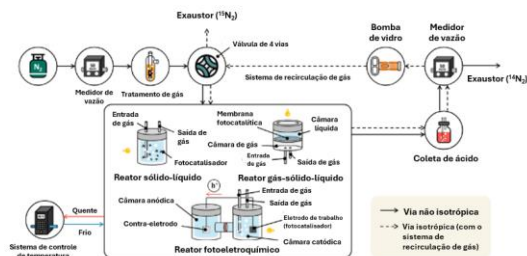
#### Reatores fotocatalíticos

Os processos fotoquímicos atraíram especial atenção na época da COVID-19, quando foram propostos como um processo de desinfecção viral. A estratégia usada para a criação de novos equipamentos adotava a tecnologia de descontaminação UV-C. Metolina *et al.* (2022), por exemplo, estudaram o projeto de um reator UV-C para promover a descontaminação de máscaras cirúrgicas e de tecido de algodão, visando o descarte seguro desses materiais no meio ambiente.

Outro uso corrente desses processos é a descontaminação de efluentes e águas de abastecimento. Nesses processos, a luz é utilizada como fonte de energia para ativar processos catalíticos homogêneos ou heterogêneos, que geram espécies altamente reativas, capaz de promover uma oxidação

rápida dos contaminantes orgânicos (Deng; Zhao, 2015).

Mesmo sendo um método revolucionário e inovador, as demonstrações desse método ainda são restritas a escalas laboratoriais; além da escassez de materiais fotocatalisadores adequados para aplicações em larga escala (Yang; Wang, 2018). A Figura 4 apresenta alguns tipos de reatores fotocatalíticos para a produção de amônia a partir de  $N_2$ .



**Figura 4** – Alguns tipos de reatores fotocatalíticos e esquematização do sistema fotocatalítico “Nitrogen Reduction Reaction”, responsável pela produção de  $NH_3$  a partir de  $N_2$  (Adaptado de Huang; Hatzell, 2022).

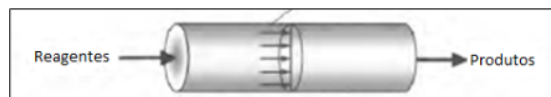
Uma das limitações da aplicação em larga escala desses processos está no projeto do reator. Um reator fotoquímico é especialmente pensado por conta de todos os recursos necessários para haver sua eficiência. Desde fontes de luz até seleção de materiais e restrições de solventes são tópicos discutidos, levando à construção/escolha do reator adequado para o objetivo proposto.

Por conta desses detalhes citados, reatores desse processo são complexos e vão além dos balanços de momento, massa e energia (Su *et al.*, 2014). Alguns dos requisitos primordiais no quesito de materiais para esse reator são materiais facilitadores para o transporte de fótons, com foco em otimização do fluxo dos mesmos e sem perdas e alto aquecimento (demandados da luz). O solvente utilizado também deve permitir que a luz seja absorvida somente pelas espécies que de fato participarão do processo fotocatalítico.

Pensando em processos de larga escala, reatores térmicos são mais simples de serem manuseados do que os fotocatalíticos, uma vez que não é possível negligenciar o transporte e absorção de fótons, e as geometrias e posições das fontes de luz (Su *et al.*, 2014).

A maior parte dos reatores fotocatalíticos para síntese de amônia trabalha com reatores tubulares (Figura 5) por sua comumente utilização a reações que se processam em fase gasosa (Ishida, 2017). Esses reatores são de forma cilíndrica, e operam em estado estacionário (onde no interior circula o meio

reacional), movimentando o meio reacional de uma forma uniforme. No caso da fotocatalise, o reator é equipado com lâmpadas também cilíndricas de arranjo coaxial.



**Figura 5** – Desenho esquemático de um reator tubular (Ishida, 2017).

Já os reatores de placa plana funcionam com seu meio de reação fluindo entre duas placas paralelas, e seu foco principal é o aproveitamento da energia irradiada e disponibilidade de fótons ao longo da reação (Ramos *et al.*, 2021). Com isso, é possível definir que há outras formas de se criar reatores fotoquímicos eficientes e focados no objetivo de cada indústria.

Dentre os trabalhos existentes sobre reatores fotocatalíticos para síntese de amônia, os mais relevantes são os de Su *et al.* (2014), Zhang *et al.*, (2019) e Huang e Hatzell (2022).

Su *et al.* (2014) apresentam principalmente a atuação de microrreatores fotoquímicos (Figura 6) utilizados por pesquisadores acadêmicos e indústrias, assim como seus aspectos tecnológicos e químicos.



**Figura 6** – Reator de fluxo contínuo (Su *et al.*, 2014).

Já Zhang *et al.* (2019) abordam a importância da amônia como *commodity* química e comentam os avanços nas pesquisas de fixação fotocatalítica de  $N_2$  em  $NH_3$ , além de sugestões de métodos de detecção de amônia e desempenho.

Finalmente, Huang e Hatzell (2022) evidenciam os motivos dos quais a conversão fotocatalítica gera resultados não reproduzíveis e falsos positivos no quesito desenvolvimento de fotocatalisadores, além de destacar os desafios para a fixação fotocatalítica de nitrogênio.

## CONCLUSÃO

Diante das informações obtidas, observadas e ditas neste artigo, é comprovado que reatores fotocatalíticos destinados a síntese de amônia são efetivos, contudo,

apenas em pequena escala para controle de luz, fótons, catalisadores, entre outros aspectos.

Também é estudado que essa forma de produção de amônia é altamente sustentável, em comparação a outros processos conhecidos nesse meio, podendo contribuir para uma menor emissão de gases prejudiciais ao planeta e colaborando financeiramente com aqueles interessados no ramo.

## REFERÊNCIAS

- ALKAABI, Mariam *et al.* Design of a Microfluidic Photocatalytic Reactor for Removal of Volatile Organic Components: Process Simulation and Techno-Economic Assessment. *ACS Omega*, v. 7, n. 10, p. 8306–8313, 2022.
- ARRUDA, Daniel M. *et al.* Vegetações amazônicas e terras indígenas ameaçadas pelas próximas mudanças climáticas: Previsão de impacto nos biomas brasileiros. *Austral Ecology*, v. 49, n. 1, p. e13394, 2024.
- BRUNO OLIVEIRA BICA. **Análise da eficiência fotocatalítica e do desempenho mecânico de peças pré-moldadas de concreto para pavimentação nanomodificadas com óxido de zinco e dióxido de titânio.** Mestrado em Engenharia Civil - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- CARDOSO, Fernando Henrique. **Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia.** 2020. Mestrado em Engenharia Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.
- CHEEMA, Izzat Iqbal; KREWER, Ulrike. Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia. *RSC Advances*, v. 8, n. 61, p. 34926–34936, 2018.
- CHEN, Xingzhu *et al.* Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia: state-of-the-art advancements and future prospects. *Materials Horizons*, v. 5, n. 1, p. 9–27, 2018.
- DATTANI, Saloni *et al.* **Life Expectancy.** 2023. Disponível em: <https://ourworldindata.org/life-expectancy>. Acesso em: 17 abr. 2024.
- DEFREIN, Bruna. **Uso de processos industriais alternativos para promover a economia circular na indústria química: estudo de caso na indústria de fertilizantes.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.
- DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.
- DHAR, N. R.; PANT, N. N. Nitrogen Loss from Soils and Oxide Surfaces. *Nature*, v. 153, p. 115–116, 1944.
- FERNANDES, Mariana Cristina Santos. **Estudo da Indústria de Fertilizantes Nitrogenados: Fontes, Produção, Mercado e Impacto Ambiental.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.
- FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes; DANIEL, Luiz Antonio. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004.
- FRIGO, Murilo Miceno; CANEPPELE, Fernando De Lima; GODINHO, Emmanuel Zullo. A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA SOB UMA PERSPECTIVA CRÍTICA. *Revista Eletrônica Multidisciplinar de Investigação Científica*, v. 2, n. 1, 2023.
- GIDDEY, S.; BADWAL, S.P.S.; KULKARNI, A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 34, p. 14576–14594, 2013.
- HAGER, T. **The Alchemy of Air: A Jewish Genius, a Doomed Tycoon, and the Scientific Discovery That Fed the World But Fueled the Rise of Hitler.** Crown Publishing Group, 2009.
- HUANG, Po-Wei; HATZELL, Marta C. Prospects and good experimental practices for photocatalytic ammonia synthesis. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, p. 7908, 2022.
- HUMPHREYS, John; LAN, Rong; TAO, Shanwen. Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process. *Advanced Energy and Sustainability Research*, v. 2, n. 1, p. 2000043, 2021.
- ISHIDA, Sabrina Pereira. **Análise da eficiência de um reator tubular (PFR) submetido a diferentes modos de alimentação.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.
- KHODJA, Amina Amine *et al.* Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, n. 2–3, p. 231–239, 2001.
- MEDFORD, Andrew J.; HATZELL, Marta C. Photon-Driven Nitrogen Fixation: Current Progress, Thermodynamic Considerations, and Future Outlook. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 4, p. 2624–2643, 2017a.
- METOLINA, Patrícia *et al.* Evaluation of the effectiveness of UV-C dose for photoinactivation of SARS-CoV-2 in contaminated N95 respirator, surgical and cotton fabric masks. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 21, n. 11, p. 1915–1929, 2022.

---

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A. fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998a.

RAMOS, Bruno *et al.* Development of intensified flat-plate packed-bed solar reactors for heterogeneous photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 24023–24033, 2021.

ROUWENHORST, Kevin H. R. *et al.* Ammonia, 4. Green Ammonia Production. *In*: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (org.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 1. ed. : Wiley, 2020. p. 1–20.

SANTOS, Filipe Matias. Transição energética: enquadramento e desafios. **Revista Videre**, v. 11, n. 22, p. 143–153, 2019.

SCHRAUZER, G. N. e GUTH, T. D. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 7189-7193, 1977.

SU, Yuanhai *et al.* Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 20, n. 34, p. 10562–10589, 2014.

ULLMANN, Fritz; ULLMANN, Fritz; ULLMANN, Fritz. **Ullmann's chemical engineering and plant design**. Weinheim; Wiley-VCH, 2005.

WAYNE, R. P. Basic Concepts of Photochemical Transformations. *In*: BOULE, P.; BAHNEMANN, D. W.; ROBERTSON, P. K. J. (org.). **Environmental Photochemistry Part II**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. (The Handbook of Environmental Chemistry). v. 2M, p. 1–47.

YANG, Xiaogang; WANG, Dunwei. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 12, p. 6657–6693, 2018.

ZHANG, Shuai *et al.* Photocatalytic ammonia synthesis: Recent progress and future. **EnergyChem**, v. 1, n. 2, p. 100013, 2019.