

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA E
HETEROGÊNEA NA OXIDAÇÃO DE LIGAÇÕES C(SP³)-H**

Carla da Silva Cunha*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Ivo Freitas Teixeira

***bolsista FAPESP (Processo: 2023/06070-2)**

**São Carlos – SP
2025**

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Carla da Silva Cunha**, realizada em **26/02/2026**.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (DQ/UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Henrique Vieira (IQSC/USP)

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (DEQ/UFSCar)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a oportunidade de beber da fonte da educação, ela mudou minha forma de ver o mundo.

Agradeço imensamente também a minha mãe. Cada vez que seus olhos brilhavam ao ler comigo, a chama da vontade de saber cada vez mais acendia no meu coração. Se hoje sou quem sou, devo isso tudo a você.

Estendo esses agradecimentos aos demais familiares, pai, tia, vó, Bibi. Vocês me dão forças de uma forma que não conseguem imaginar e eu nem ousaria tentar explicar. Estendo o agradecimento à minha amiga Lídia, sua amizade me faz melhor.

À Maria Eduarda, o amor da minha vida, devo minha gratidão infinita. Esse processo teria sido mais vazio e difícil sem você, assim como minha vida. Tudo que faço tem uma parte sua.

Agradeço também ao LabIvo, especialmente ao professor Ivo Teixeira, pelos momentos de orientação, mas também pelos momentos de descontração. Fico feliz por ter iniciado minha carreira científica sob sua tutoria. Aos colegas de trabalho, todo o companheirismo, as risadas e os sufocos que passamos juntos nessa jornada sempre vou guardar com carinho, vocês faziam o trabalho ficar mais leve. Agradeço especialmente à Pietra, ao Gui e ao Marcos, vocês, além de ótimos cientistas são pessoas que quero levar para a vida.

Meus sinceros agradecimentos também à Universidade Federal de São Carlos, minha *alma mater*. Aqui passei momentos inesquecíveis da minha vida. Serei sempre grata por ter começado tudo aqui. Estendo esses agradecimentos a cada um dos funcionários da instituição e aproveito para ressaltar minha gratidão àqueles que nem sempre são lembrados: secretárias, assistentes de limpeza, pessoal da segurança, a universidade existe porque vocês existem.

Gostaria de agradecer ao professor Sergio Navalón da Universitat Politècnica de València por ter me recebido de portas abertas e ampliado meus

conhecimentos sobre pesquisa. E também aos colegas do laboratório, em especial ao Vitor Almeida, por ter sido um amigo nesse tempo que passei tão longe de casa.

Agradeço também às agências de fomento, FAPESP, CAPES, CNPq, por viabilizarem essa pesquisa.

Finalmente, agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui. Sozinha, eu jamais daria sequer o primeiro passo.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC-HAADF-STEM	<i>Aberration-corrected High-angle Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
DRX	Difração de Raios-X
FT-IR ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-BID	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Plasma
GC-FID	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
GC-MS	Cromatografia a Gás com Detector de Espectroscopia de Massas
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MSR	<i>Methane Steam Reforming</i>
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
PCN	Nitreto de Carbono Polimérico
PHI	Poli(heptazina imida)
PTI	Poli(triazina imida)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre propriedades de catalisadores homogêneos, heterogêneos e com single-atoms.....	11
--	----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Algumas vantagens e desvantagens das reações de oxidação de C-H.	2
FIGURA 2. Esquema de caminho reacional com e sem catalisador. (adaptado) ¹⁴³	
FIGURA 3. Estrutura dos compostos sintetizados por Liebig em 1834 (adaptado). ⁴⁰	8
FIGURA 4. a) Visão superior e lateral do nitreto de carbono cristalino, b) Visão superior e lateral do nitreto de carbono amorfo.	9
FIGURA 5. Estruturas e padrões de difração de a) nitreto de carbono polimérico, b) poli(heptiazina imida), c) poli(heptazina imida). ⁶¹	10
FIGURA 6. Esquema reacional industrial de oxidação do ciclohexano.	13
FIGURA 7. Foto reator empregado nas reações de oxidação do ciclohexano. ..	16
FIGURA 8. Síntese e modificação do nitreto de carbono: a) síntese do Na-PHI, b) troca catiônica, c) protonação.	18
FIGURA 9. Difratogramas de DRX: a) Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI-12, b) Na-PHI, Mn-PHI 0,5%, Mn-PHI 4%, Co-PHI 0,5% e Co-PHI 4%.	20
FIGURA 10. a) Espectro de UV-Vis do Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI-12 e diferença de coloração entre eles, b) Valores de band -gap para Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI- 12.	21
FIGURA 11. a) Espectro de infravermelho do Na-PHI, Mn-PHI-0,5% e Co-PHI 0,5%; b) Corte no espectro na região de 700 a 1500 cm ⁻¹ , c) Espectro de infravermelho do Na-PHI, H-PHI-2, H-PHI-12.	22
FIGURA 12. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para diferentes PHIs: a,b) Imagem de MET para Na-PHI e H-PHI-2; c,d) Imagem de HAADF-STEM de Mn-PHI 0,5% e Co-PHI 0,5%.	23
FIGURA 13. Valores de conversão e seletividade para a oxidação do ciclohexano a óleo KA com diferentes catalisadores. Condições reacionais: 25mg de	

catalisador, 10 μ L de ciclohexano (92,6 μ mol), 2 mL de acetonitrila, 24 horas de reação, 65°C.....	24
FIGURA 14. Comparação de atividade entre: a) Diferentes porcentagens de manganês, b) Diferentes graus de protonação.	25
FIGURA 15. Estudo cinético da foto-oxidação de ciclohexano com: a) Mn-PHI 0,5%, b) H-PHI-12.....	26
FIGURA 16. Características da molécula de metano: a) Representação da molécula e suas propriedades, b) diagrama orbitalar, ⁹¹ c) hibridização. ⁹³	28
FIGURA 17. Porcentagem de geração de metano por área. ⁹⁶	29
FIGURA 18. a) Produção mundial de gás natural por países (2023), b) Consumo mundial de gás natural por países (2023). ⁹⁸	29
FIGURA 19. Esquema de reações industriais associadas ao metano.	30
FIGURA 20. Preços em USD por tonelada dos produtos mais comuns da oxidação do metano. ¹¹⁷	31
FIGURA 21. Mecanismo de fotogeração \cdot Cl via FeCl_3/HCl . ¹²¹	32
FIGURA 22. Sistema reacional empregado nas reações de foto-oxidação do metano.	34
FIGURA 23. a) Adição de diferentes quantidades de H_2O_2 (30%), b) Variação do tempo reacional. Condições: 10 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 bar de metano, 25°C, LED 400 nm.	35
FIGURA 24. Estudo da influência de: a) Mudança de estado de oxidação do ferro e contraíon, b) Influência da adição de ácidos orgânicos.	37
FIGURA 25. Representação do sistema foto-Fenton. ¹²⁴	37
FIGURA 26. Otimização de condições reacionais: a) pressão de O_2 e b) tempo reacional. Condições: 10 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25°C, LED 400 nm.	38
FIGURA 27. Avaliação da performance catalítica de: a) diferentes cloretos metálicos, b) diferente estado de oxidação e contraíons para o ferro.	39
FIGURA 28. a) Desempenho reacional da foto-oxidação do metano com adição de capturadores e b) Captura do radical cloro pelo DPPH.	40

FIGURA 29. a) Formação de ácido fórmico com adição de HCl e H ₂ SO ₄ , b) Reação controle na ausência de metano em diferentes lâmpadas.....	42
FIGURA 30. Espectro de ¹³ C RMN para a reação de oxidação do metano (¹² CH ₄ e ¹³ CH ₄). Condições reacionais: CH ₄ : 1 bar, O ₂ : 2 bar, ACN: 0,58 mL, FeCl ₃ .6H ₂ O: 1,16 mg, Kessil 400 nm, 4-horas.	43
FIGURA 31. a) Mecanismo proposto para a foto-oxidação do propano a acetona mediada por FeCl ₃ ¹²² e b) Mecanismo proposto de ativação da ligação C-H em sistema FeCl ₃ /HCl. ¹²¹	44

RESUMO

APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA NA OXIDAÇÃO DE LIGAÇÕES C(SP³)-H. A funcionalização de ligações C(sp³)-H representa um desafio central para a indústria química contemporânea. Processos catalíticos, tanto homogêneos quanto heterogêneos, são amplamente empregados para modular a energia de ativação dessas reações, visando a obtenção de derivados de alto valor agregado. Dentre as rotas de transformação, destaca-se a oxidação, que gera produtos como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. Para viabilizar tais processos, estratégias fotocatalíticas têm sido desenvolvidas com o intuito de reduzir custos e operar em condições brandas, buscando elevados índices de conversão e seletividade. Nesse contexto, os nitretos de carbono ganham relevância devido ao seu expressivo potencial fotocatalítico. No presente trabalho, sintetizaram-se nitretos de carbono iônicos altamente cristalinos, na forma de poli(heptazina imida) (PHI), submetidos a modificações estruturais específicas: a estabilização de *single-atoms* metálicos via troca catiônica e a protonação de sítios negativos com HCl. Esses materiais foram aplicados na foto-oxidação do ciclohexano, resultando na formação do óleo KA (mistura de ciclohexanona e ciclohexanol) sob condições brandas com boa conversão e seletividade. A fotocatalise homogênea foi explorada para a conversão seletiva de metano em ácido fórmico, utilizando um composto simples, barato e abundante como fotocatalisador, o cloreto de ferro (III). Essa abordagem reacional opera sob irradiação de luz visível e temperatura ambiente consolidando um sistema simples e eficaz.

ABSTRACT

APPLICATION OF HOMOGENEOUS AND HETERONEGEOUS PHOTOCATALYSIS IN THE OXIDATION OF C(SP³)-H BONDS. The functionalization of C(sp³)-H bonds represents a central challenge for the contemporary chemical industry. Both homogeneous and heterogeneous catalytic processes are widely employed to modulate the activation energy of these reactions, aiming to obtain high-value-added derivatives. Among the transformation routes, oxidation stands out for generating products such as alcohols, ketones, and carboxylic acids. To make such processes viable, photocatalytic strategies have been developed to reduce costs and operate under mild conditions, seeking high conversion and selectivity rates. In this context, carbon nitrides have gained prominence due to their significant photocatalytic potential. In the present work, highly crystalline ionic carbon nitrides in the form of poly(heptazine imide) (PHI) were synthesized and subjected to specific structural modifications: the stabilization of metallic single-atoms via cation exchange and the protonation of negative sites using HCl. These materials were applied in the photo-oxidation of cyclohexane, resulting in the formation of KA oil (a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol) under mild conditions with good conversion and selectivity. Furthermore, homogeneous photocatalysis was explored for the selective conversion of methane to formic acid, utilizing iron (III) chloride, a simple, inexpensive, and abundant compound, as a photocatalyst. This reaction approach operated under visible light irradiation and at room temperature, consolidating a simple and effective system.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. CAPÍTULO 1 – FOTO-OXIDAÇÃO DO CICLOHEXANO	7
2.1. Introdução	7
2.1.1. <i>Nitretos de carbono</i>	7
2.1.2. <i>Catalisadores modificados com single-atoms.....</i>	11
2.1.3. <i>Oxidação do ciclohexano</i>	12
2.2. Objetivos	13
2.3. Materiais e Métodos.....	13
2.3.1. <i>Síntese do Catalisador</i>	13
2.3.2. <i>Caracterização</i>	15
2.3.3. <i>Testes fotocatalíticos</i>	16
2.4. Resultados e Discussão.....	17
2.4.1. <i>Caracterizações.....</i>	18
2.4.2. <i>Testes Fotocatalíticos</i>	23
2.5. Conclusão	26
3. CAPÍTULO 2 – FOTO-OXIDAÇÃO DO METANO.....	27
3.1. Introdução	27
3.2. Objetivos	33
3.3. Materiais e Métodos.....	33
3.3.1. <i>Testes fotocatalíticos</i>	33
3.4. Resultados e Discussão.....	34
3.4.1. <i>Testes fotocatalíticos</i>	34
3.4.2. <i>Proposta de mecanismo</i>	43
3.5. Conclusão	44

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
5. REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

1.1. OXIDAÇÃO DA LIGAÇÃO C-H

As ligações C(sp³)-H compõem os hidrocarbonetos, moléculas comumente obtidas do gás natural e petróleo. Esses compostos de carbono e hidrogênio são de grande importância na indústria química devido a seu papel como moléculas plataforma, responsáveis por gerar produtos de alto valor agregado como *commodities* e produtos de química fina. Entretanto, sua aplicação em processos industriais e na síntese orgânica, segue sendo um desafio devido a sua difícil ativação em condições brandas, haja vista a alta energia de dissociação dessa ligação, com valores variando entre 330-500 kJ.mol⁻¹.¹⁻⁵

A inércia desse tipo de ligação já era evidenciada em seu nome utilizado antigamente, parafinas, que vem do latim *parum affinis*, que significa sem afinidade. Entretanto, sabe-se que essas ligações podem ser ativadas, com o oxigênio (O₂), quando aplicada uma fonte de calor, fazendo com que a molécula se decomponha formando dióxido de carbono (CO₂) e água, entretanto, esse tipo de processo não é atrativo do ponto de vista sintético, uma vez que resulta apenas na mineralização do substrato, sem a formação de produtos de interesse químico.⁶

Nesse contexto, tornou-se necessário o desenvolvimento de estratégias que permitissem não apenas a ativação seletiva das ligações C(sp³)-H, mas também sua funcionalização controlada. Dentre essas abordagens, destacam-se as reações de oxidação, que figuram entre as mais estudadas e exploradas para a ativação desse tipo de ligação. Os primeiros estudos relacionados a esse tipo de reação remontam ao final do século XIX, quando Fenton reportou a oxidação do ácido tartárico utilizando ferro como catalisador.^{7,8} E nos últimos anos, esses processos vêm sendo cada vez mais estudados, tendo em vista que estão muito presentes na indústria química e têm grande potencial para contribuir com a transição energética e mitigação dos prejuízos causados ao meio ambiente, uma vez que seus produtos são de grande interesse e valor monetário.

Industrialmente, há uma demanda de produção expressiva para produtos advindos da oxidação C-H, chegando a valores superiores a 1000 toneladas ao ano.⁹ De forma geral, para a realização de reações de oxidação são necessárias condições drásticas, como o emprego de altas pressões e temperaturas para que a ligação seja rompida, sendo esse o “gargalo” nesses processos. Conseqüentemente, tem-se custos atrelados a construção de plantas adequadas para essas reações, bem como perda de energia relacionada a esses sistemas complexos.^{10, 11}

Outra questão que permeia a oxidação de ligações C-H é a seletividade, uma vez que as condições reacionais necessitam de um complexo refinamento para que apenas o produto desejado seja obtido, tendo em vista que essas reações são bastante suscetíveis a superoxidação.¹² Atrelado a isso, a seletividade também é comprometida pelo fato de que normalmente acontecem por via radicalar e devido à grande reatividade dessas espécies, subprodutos facilmente podem ser gerados.⁶ A **Figura 1**, esquematiza as principais vantagens e desvantagens das reações de oxidação C-H da forma que são realizadas na indústria atualmente.

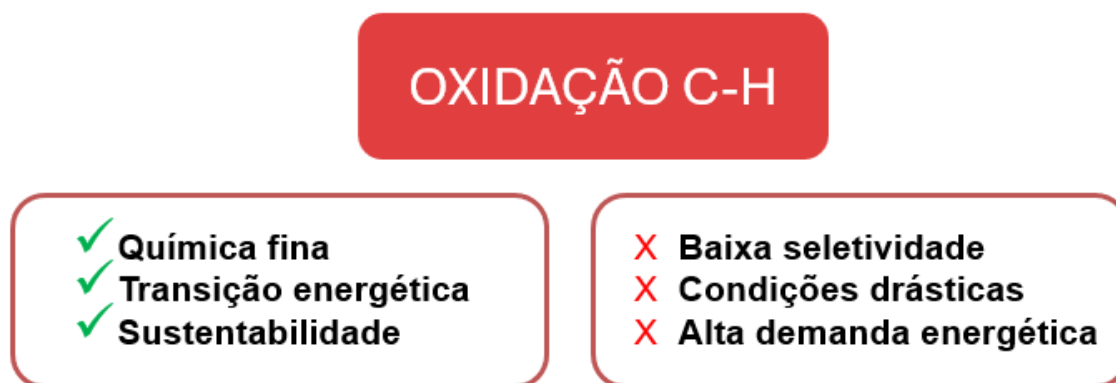


FIGURA 1. Algumas vantagens e desvantagens das reações de oxidação de C-H.

Nesse contexto, a busca pela viabilização dessas reações oxidativas de forma a superar os desafios supracitados é um tópico que recebe bastante foco na pesquisa química. E para tal, a catálise vem sendo largamente aplicada e cada vez novas estratégias mais robustas e eficientes são desenvolvidas.

Catálise é o ramo da química responsável por desenvolver e aplicar em processos espécies que não são consumidas durante a reação química, os chamados catalisadores. Aumentando a taxa da reação, por meio da diminuição da energia de ativação (E_A) e oferecendo um novo caminho reacional, mas sem modificar a termodinâmica envolvida na reação, como por exemplo a energia livre de Gibbs (Δ_G) envolvida (**Figura 2**).^{13, 14}

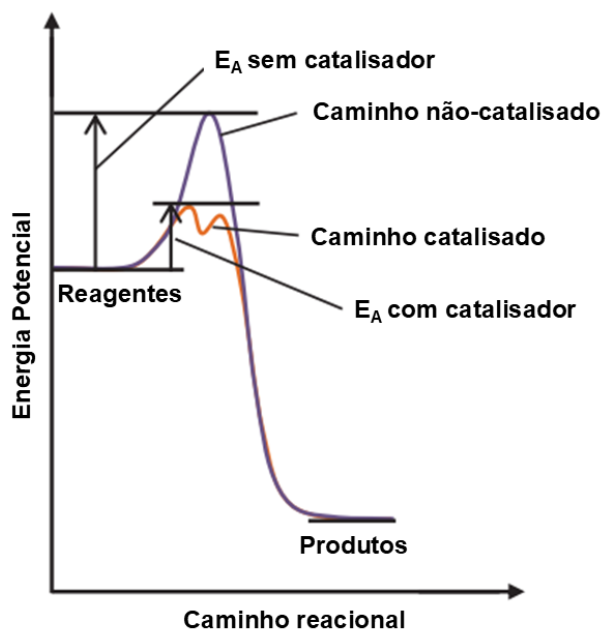


FIGURA 2. Esquema de caminho reacional com e sem catalisador. (adaptado)¹⁴

Esses processos catalíticos podem ser divididos em dois grandes grupos, catálise homogênea e catálise heterogênea, que se diferenciam essencialmente pela fase dos reagentes e catalisador. Em reações de catálise homogênea, tanto os reagentes quanto o catalisador utilizado se encontram na mesma fase, por exemplo ambos líquidos. Por sua vez, na catálise heterogênea tem-se o oposto, os reagentes e catalisador se encontram em diferentes estados físicos, como catalisador em estado sólido e reagentes líquidos.^{14, 15}

Ambos os tipos de catálise possuem vantagens e desvantagens em relação um ao outro. Pode-se citar a dificuldade de recuperação dos catalisadores homogêneos, problema que é sanado em catalisadores heterogêneos. Em contrapartida, a atividade e seletividade dos catalisadores homogêneos são comumente superiores às aquelas apresentadas pelos heterogêneos.¹⁴

Além disso, tanto a catálise homogênea, quanto a heterogênea podem utilizar diferentes estratégias para ativar o catalisador, além daquela realizada na catálise clássica. Como por exemplo a eletrocatalise, a fotocatalise e a foto-eletrocatalise.

Dentre esses, a fotocatalise se mostra bastante promissora, uma vez que não requer aparelhagem muito rebuscada, o que diminui custos agregados ao processo. Essa vertente da catálise consiste na utilização de um catalisador que é ativado após ser irradiado por luz, absorvendo fótons e gerando espécies excitadas que aceleram a velocidade da reação.^{4, 16}

Ademais, essa abordagem permite utilizar a luz solar que é abundante, barata e renovável, entretanto não tão aproveitada.¹⁷ Dados de 2001 apontam que toda a energia que a Terra consome em um ano ($4,1 \times 10^8$ TJ) é superada pela energia solar que atinge o planeta no período de uma hora ($4,3 \times 10^8$ TJ).¹⁸ E dessa energia irradiada pelo Sol, 70% é absorvida pela Terra, pela atmosfera, oceanos ou pela terra, sendo os outros 30% refletido de volta para o espaço.^{19, 20} Além disso, as perspectivas são de que o consumo energético aumente significativamente a cada ano devido à expansão populacional, bem como ao desenvolvimento tecnológico que demanda cada vez mais energia.²¹

Nesse sentido, a utilização da fotocatalise se mostra como uma poderosa ferramenta para o aproveitamento dessa energia ainda subaproveitada, favorecendo a superação da dependência dos combustíveis fósseis e a favorecendo a transição energética para fontes limpas e eficientes.²²

Historicamente, sua utilização inicial era principalmente para a degradação de contaminantes e purificação ambiental, devido ao potencial desse tipo de catálise de mineralizar compostos, processo que degrada completamente a molécula alvo, gerando CO_2 e água.²³

Com o passar do tempo e desenvolvimento dessa técnica, ela passou a ser empregada para outros tipos de reações. Dentre elas estão as reações de oxidação, inclusive de ligações C-H, que começaram a ser exploradas a partir de um trabalho publicado por Fujihira e colaboradores em 1981 utilizando estratégias

fotocatalíticas para oxidação de compostos aromáticos usando óxido de titânio (TiO_2).²⁴

Essa publicação envolvia um catalisador heterogêneo e apesar de semicondutores e outros tipos de catalisadores heterogêneos serem largamente empregados e efetivos para esse tipo de reação²⁵⁻²⁸, os catalisadores homogêneos também despertam interesse e oferecem grande aplicabilidade para reações de oxidação.²⁹⁻³¹

Além disso, é importante ressaltar o papel essencial de oxidantes nas reações de oxidação, uma vez que essas espécies são diretamente responsáveis pela oxidação da ligação. Dentre os compostos que podem atuar como oxidantes, o oxigênio molecular (O_2) figura como uma das alternativas mais desejáveis, em razão de sua elevada abundância na atmosfera, baixa toxicidade e reduzido impacto ambiental. Essas características tornam seu uso especialmente atrativo sob a perspectiva da química verde, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.³²

As reações de oxidação viabilizadas por oxigênio molecular, podem obter essas espécies tanto com a adição do gás oxigênio puro no meio reacional, quanto de forma aeróbica, utilizando o ar atmosférico para a obtenção deste. A segunda forma é mais interessante, uma vez que envolve menos processos, o que a torna mais economicamente interessante.³³

Entretanto, outro oxidante bastante utilizado devido a sua maior facilidade de geração de radicais é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).³⁴ Em 2005, Dr. Ryōji Noyori propôs três chaves para a química verde e dentre elas estava o uso do peróxido de hidrogênio para oxidações sustentáveis.³⁵ Ele possui potencial para permitir a diminuição da temperatura das reações, além de ser uma boa ferramenta para melhorar a seletividade dessas reações.^{36, 37}

Assim, a oxidação de ligações $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ de forma economicamente favorável, simples, com condições brandas e alta conversão e seletividade é um desafio

dentro da indústria química que pode ser superado com o auxílio da modulação de abordagens como a fotocatalise.

Nesse sentido, esse trabalho buscou aplicar estratégias fotocatalíticas baseadas tanto em catalisadores heterogêneos: os nitretos de carbono cristalinos modificados com *single-atoms* metálicos ou modificado por protonação para a oxidação de ciclohexano a ciclohexanona/ciclohexanol (óleo KA), bem como a foto-oxidação seletiva do metano a ácido fórmico por meio de catálise homogênea, tendo como catalisador o cloreto de ferro (III).

2. CAPÍTULO 1 – FOTO-OXIDAÇÃO DO CICLOHEXANO

2.1. Introdução

2.1.1. Nitretos de carbono

Os nitretos de carbono são materiais já conhecidos há bastante tempo, foram descritos pela primeira vez em 1834, quando foi descrita por Berzelius e Liebig, a síntese compostos de carbono e nitrogênio por meio da pirólise de tiocianato de mercúrio, estruturas nomeadas como melamina, melam, melem e melon (**Figura 3**).³⁸⁻⁴⁰ Posteriormente, nos anos 1930 Pauling propôs que a estrutura do melon era formada por unidades de tri-*s*-triazinas (heptazina) conectadas em um arranjo 2D.^{38, 41}

Já no final dos anos 1980, um estudo teórico acerca desses materiais foi publicado abordando as propriedades do β -C₃N₄ e comparando-as com às do diamante, entretanto os estudos teóricos não tiveram desenvolvimento prático devido à sua complexidade.^{42, 43} Os trabalhos que se seguiram no estudo dos nitretos de carbono seguiram focaram na compreensão da estrutura destes em suas diversas formas: β -C₃N₄, C₃N₄ polimérico, C₃N₄ grafítico, etc.^{44, 45}

Foi apenas nos anos 2000 que a aplicação dessa classe de materiais para reações começou a ser efetivamente explorada, quando Goettmann *et al.* propôs o uso de nitretos de carbono como catalisador para reações de Friedel-Crafts.⁴⁶ E mais expressivamente quando Wang *et al.* utilizaram a forma grafítica dos nitretos de carbono (g-C₃N₄) para uma reação altamente desejada na química, a evolução de hidrogênio a partir da água.⁴⁷

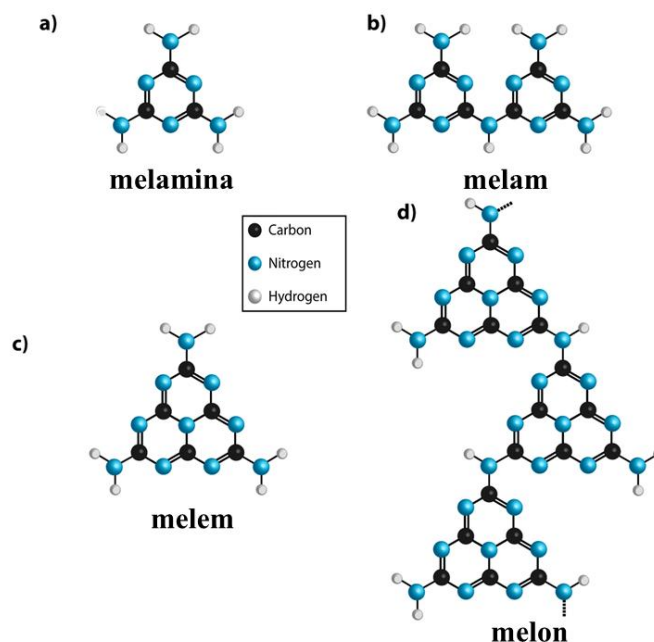


FIGURA 3. Estrutura dos compostos sintetizados por Liebig em 1834 (adaptado).⁴⁰

Atualmente, a nomenclatura nitretos de carbono se refere a uma variedade de compostos poliméricos que têm como característica geral conter carbono e nitrogênio em sua estrutura, com fórmula geral C_3N_4 . A organização estrutural desses compostos se dá por átomos de carbonos sp^3 ligados a átomos de nitrogênio de geometria sp^2 , formando uma estrutura planar 2D.^{38, 48}

De forma mais específica, existem diversas estruturas propostas teoricamente para essa classe de compostos, como α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , C_3N_4 cúbico, C_3N_4 pseudocúbico e C_3N_4 grafitico, sendo esse último, mais conhecido como g - C_3N_4 a única dessas estruturas obtidas experimentalmente e por consequência, mais estudada.^{48, 49} Apesar disso, a existência de nitretos de carbono com fórmula C_3N_4 largamente discutida devido à falta de dados experimentais que comprovassem tal estequiometria.

Outro ponto que ainda está em discussão é a existência de nitretos de carbono idealmente grafiticos, uma vez que os exemplos apontados na literatura apresentam grupos sp^3 e não apenas sp^2 , como esperado em compostos completamente grafiticos.³⁸ A forma mais reportada é a chamada de nitreto de carbono polimérico (PCN), onde a maioria das ligações é sp^2 , uma forma amorfa (Figura 4).⁵⁰

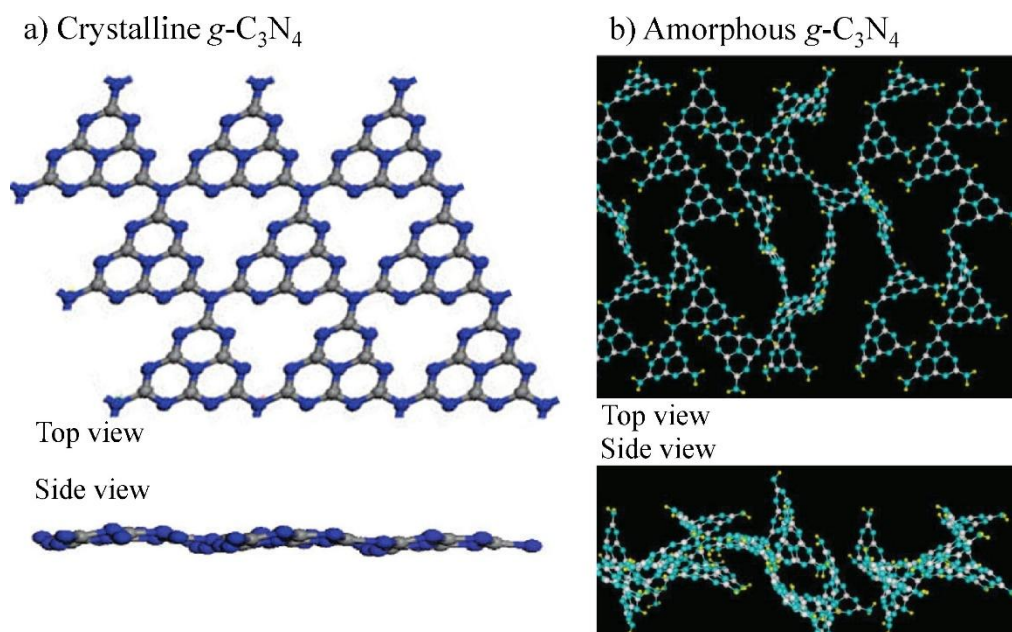


FIGURA 4. **a)** Visão superior e lateral do nitreto de carbono cristalino, **b)** Visão superior e lateral do nitreto de carbono amorfo.

A síntese desse tipo de nitreto de carbono é feita de forma simples, pela decomposição térmica de materiais precursores como, por exemplo, ureia^{51, 52}, melamina^{53, 54} e cianamida^{55, 56}. Entretanto, durante a decomposição, há a geração de amônia (NH_3) o que desloca o equilíbrio reacional, levando a geração de oligômeros, o que acarreta uma diminuição no rendimento da síntese, bem como a geração de um material bastante defeituoso, com baixa cristalinidade e extensão 2D.⁵⁷

A fim de transpassar essa situação, um novo tipo de nitreto de carbono vem sendo largamente explorado nos últimos anos, os nitretos de carbono na forma de poli(heptazina imida) e poli(triazina imida), conhecidos como PHI e PTI.

O processo mais eficiente para a síntese desses materiais é feito por uma síntese ionotérmica, que em seu método mais amplamente utilizado, descrito por Chen *et al.*, além das já citadas fontes de carbono e nitrogênio, são inseridos cloretos metálicos, levando a geração de diferentes tipos de nitretos de carbono *e.g.* KCl gera K-PHI, NaCl gera Na-PHI e CsCl gera Cs-PHI, já na adição de LiCl, há a geração de Li-PTI.⁵⁸ A reação que acontece entre esses sais é conhecida como

reação de sal fundido, onde uma mistura eutética dos precursores é submetida a altas temperaturas, se fundem e levando a geração do material em questão.^{59, 60}

Esse tipo de síntese leva a uma estrutura altamente cristalina, diferentemente daquelas reportadas anteriormente. Além disso, uma estrutura iônica é gerada, na qual os cátions do cloreto de metal utilizados no precursor estão estabilizados na estrutura. A **Figura 5** mostra as diferentes estruturas e cristalinidade entre o nitreto de carbono polimérico, denominado de g-CN, Li-PTI e K-PHI.⁶¹

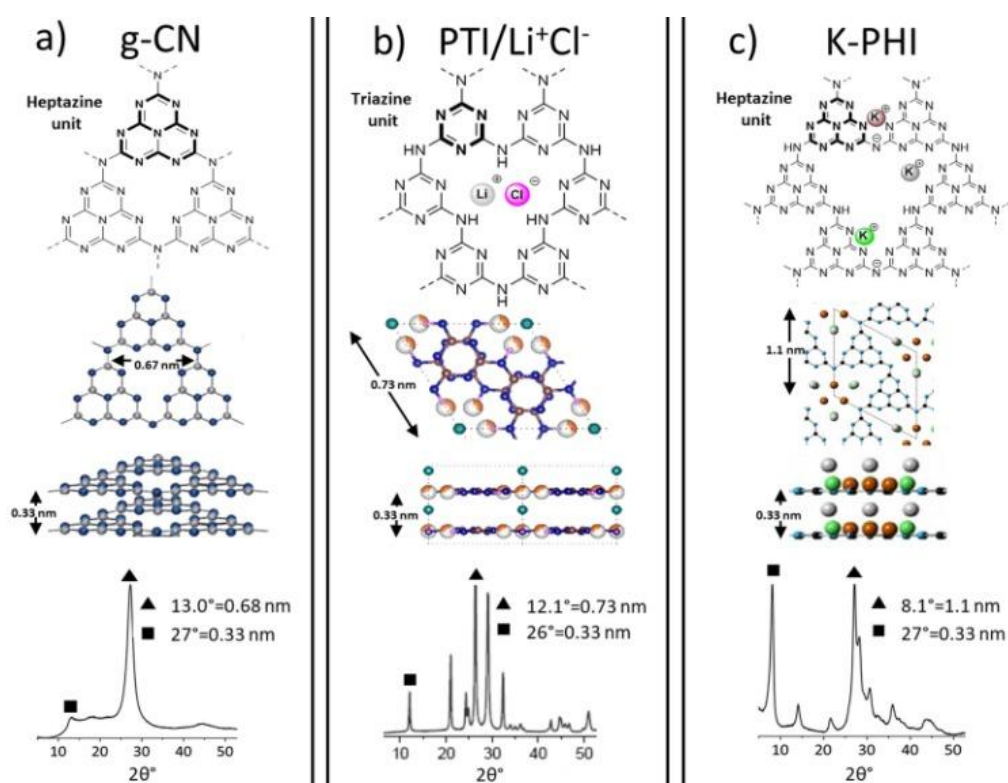


FIGURA 5. Estruturas e padrões de difração de **a)** nitreto de carbono polimérico, **b)** poli(heptiazina imida), **c)** poli(heptazina imida).⁶¹

Os nitretos de carbono cada vez mais aparecem como protagonistas como catalisadores para diversos tipos de reação, uma vez que possuem uma gama de propriedades interessantes. São compostos formados majoritariamente por carbono e nitrogênio, dois elementos abundantes e baratos, o que faz com que o custo do material também seja baixo. É não tóxico, o que abre uma gama de aplicações que podem ser exploradas, além de não comprometer o bem-estar de quem faz o manejo dele. É um material semiconductor ativo na região do visível, o que o transforma em um fotocatalisador muito promissor.³⁸ Além disso, sua característica iônica, na forma de PHI, faz com que sua modificação seja

altamente favorecida e simples, o que o torna um suporte bem sucedido para estabilização de *clusters* e *single-atoms*, por exemplo.⁶²⁻⁶⁴

Esses *single-atoms* atuam como uma ponte entre a catálise homogênea e heterogênea, reunindo características importantes de ambas.

2.1.2. Catalisadores modificados com *single-atoms*

Com as diferentes características intrínsecas aos catalisadores homogêneos e heterogêneos, como já discutido em 1.1., aplicações específicas são endereçadas aos catalisadores que melhor as atendem.

Os *single-atoms* aparecem como uma alternativa promissora para unir essas duas vertentes distintas da catálise, haja vista que eles são estabilizados em suportes heterogêneos, entretanto atuam de forma semelhante aos centros ativos bem definidos dos catalisadores homogêneos. A **Tabela 1** compara as características dos catalisadores homogêneos, heterogêneos e dos catalisadores baseados em *single-atoms*.

TABELA 1. Comparação entre propriedades de catalisadores homogêneos, heterogêneos e com *single-atoms*.⁶⁵

Propriedade	Catalisador Homogêneo	Catalisador Heterogêneo	Catalisador com <i>single-atom</i>
Recuperação	Difícil e cara	Fácil e simples	Fácil e simples
Estabilidade Térmica	Baixa	Boa	Boa
Seletividade	Excelente/boa	Boa/baixa	Moderada
Performance Catalítica	Boa	Baixa	Moderada
Sítio Ativo	Complexos metálicos	Sítios superficiais	Átomos isolados (vizinhos de átomos do suporte)
Eficiência Atômica	Alta	Baixa	Alta
Uniformidade do Sítio Ativo	Uniforme	Não uniforme	Parcialmente uniforme

Diversos materiais vêm sendo explorados como suportes para a estabilização de *single-atoms*, e.g. óxidos metálicos⁶⁶⁻⁶⁸, zeólitas⁶⁹⁻⁷¹, *metal organic frameworks* (MOFs)⁷²⁻⁷⁴ e nitretos de carbono⁷⁵⁻⁷⁷. Dentre esses últimos, as estruturas anteriormente mencionadas de nitreto de carbono na forma de PHI e PTI, altamente cristalinas, são favoráveis devido à sua característica iônica que permite a coordenação de metais.

Nesse trabalho, foram utilizadas poli(heptazina imidas), na forma de Na-PHI, sintetizadas por método de troca catiônica reportado por nosso grupo como material de partida.⁷⁸ E nele, foram feitas modificações por estabilização de *single-atoms* e protonação por ácidos.

2.1.3. Oxidação do ciclohexano

Dentre as reações de oxidação C-H, discutidas em 1.1, a oxidação do ciclohexano é de grande interesse químico. Seus produtos, ciclohexanol e ciclohexanona são uma mistura conhecida como óleo KA, que posteriormente é convertido em ácido adípico, precursor do *nylon 6.6*, um polímero de uso expressivo e ampla aplicação, aparecendo em fibras têxteis e plásticos de engenharia (**Figura 6**).⁷⁹

Industrialmente, a oxidação do ciclohexano é feita em temperatura de 160°C e 9 a 15 atm, por meio de catálise homogênea, utilizando sais de cobalto e hidróxido de sódio e usando O₂ como oxidante, a seletividade para o óleo KA é de 85%, mas o gargalo da reação reside na sua conversão, que para manter a alta seletividade, precisa ser mantido em valores próximos a 5%. Após isso, para a obtenção do ácido adípico, novamente é aplicada a catálise homogênea, dessa vez com sais de cobre e metavanadato de amônio (NH₄VO₃) em ácido nítrico, esse segundo passo possui alta conversão e seletividade.^{80, 81}

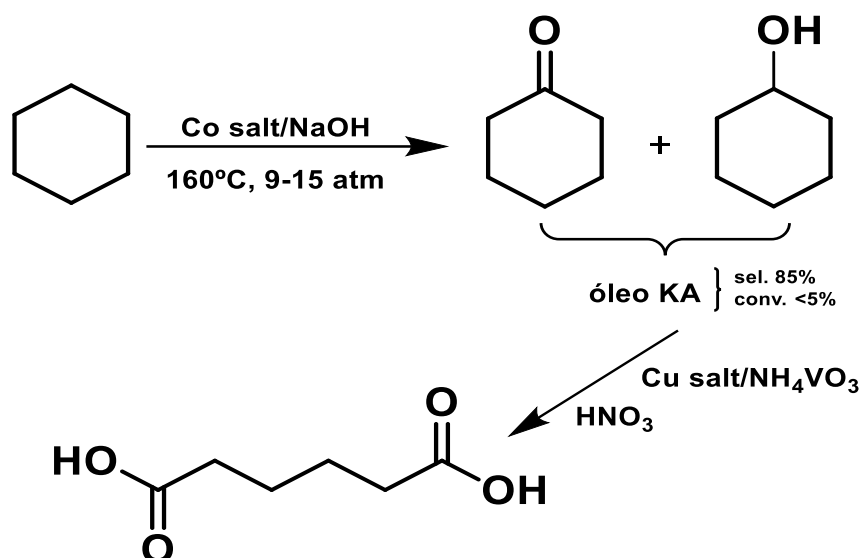


FIGURA 6. Esquema reacional industrial de oxidação do ciclohexano.

Estratégias fotocatalíticas vêm sendo desenvolvidas para viabilizar a reação de oxidação do ciclohexano de forma mais sustentável, em condições brandas e com altos valores de conversão e seletividade.⁸² Dentre elas, a aplicação de nitretos de carbono tem sido amplamente estudada, nitretos de carbono amorfos com adição de metais⁸³, dopados com decatungstato⁸⁴ e modificados com *single-atoms* metálicos⁸⁵. Abrindo assim, a possibilidade de explorar os nitretos e carbono cristalinos, na forma de PHI, para aplicação nessa reação.

2.2. Objetivos

- Síntese de nitretos de carbono cristalinos na forma de poli(heptazina imida) (PHI);
- Estabilização *single atoms* de metais de transição na estrutura do PHI;
- Protonação da estrutura do PHI;
- Caracterização dos nitretos de carbono sintetizados;
- Aplicação dos materiais em reações de foto-oxidação do ciclohexano.

2.3. Materiais e Métodos

2.3.1. Síntese do Catalisador

Os nitretos de carbono cristalinos na forma de Na-PHI foram sintetizados pelo método ionotérmico descrito por Chen, *et al.*⁵⁸ Nesse processo sintético

melamina e cloreto de sódio (NaCl) foram misturados numa proporção de 1:10 em massa e levados para moagem em moinho de bolas por 15 minutos para homogeneização, a mistura obtida nesse processo foi então depositada em um cadinho de alumina. Esse cadinho foi levado à mufla para aquecimento em uma taxa de taxa de $2,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que foi mantida por 4 horas e esse processo feito sob um fluxo de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Finalizado esse processo, o sólido obtido ainda morno foi transferido para um béquer e coberto com água deionizada, então uma primeira lavagem foi realizada, nela, o sólido suspenso na água foi transferido para tubos Falcon de 50 mL e centrifugado, então removeu-se o excesso de água. O sólido obtido nessa lavagem foi transferido de volta para o béquer e novamente coberto por água deionizada, essa amostra então foi deixada para decantação e mais três ciclos de lavagem realizados. Ao fim desse processo, o sólido obtido foi levado para a estufa por 12 horas, a 80°C .

Para o processo de estabilização de metais na estrutura do nitreto de carbono, realizou-se um método simples de troca iônica, como reportado por Silva *et al.*⁷⁸ O Na-PHI foi pesado, bem como o cloreto do metal que se desejava inserir na estrutura em quantidade percentual de massa/massa em relação a porcentagem de metal que se desejava na estrutura. O cloreto metálico foi então solubilizado em água deionizada em um eppendorf, enquanto o Na-PHI foi transferido para um tubo Falcon e coberto com água deionizada, então a solução do cloreto foi adicionada ao Falcon e este levado para o sonicador por 30 minutos. Após esse processo, três lavagens com água deionizada foram realizadas no produto obtido que posteriormente foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12h.

Para a protonação do Na-PHI, gerando o material denominado H-PHI, realizou-se o método de adição de ácido como descrito por Schlomberg *et al.*⁸⁶ Nesse sistema, para a geração de um H-PHI-12 M, 150 mg de Na-PHI foram levadas a um tubo tipo Falcon e adicionou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl) 12M, essa mistura foi levada para banho ultrassônico por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi lavada extensivamente com água, acompanhando o pH

após cada lavagem até que um pH final de 3-4 fosse obtido, a fim de remover todo o excesso de ácido presente. Finalmente, esse catalisador foi levado para a centrifuga, o sólido foi coletado e seco em estufa a 80°C por 12h. Para a síntese do H-PHI-2, seguiu-se o mesmo procedimento, mas a concentração da solução HCl adicionada foi de 2M.

2.3.2. Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas. A absorção UV-Vis foi realizada no equipamento Shimadzu UV 2600i no modo de refletância difusa. Os dados refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) advieram de um espectrômetro IR Spirit FT-IR equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante em um intervalo de 3500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Os difratogramas de DRX foram obtidos por meio de um difratômetro modelo Bruker D8 Advance equipado com um detector do tipo cintilador com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) aplicando passo 2θ de $0,05^\circ$ com intervalo de 2θ entre 5° e 60° e tempo de contagem de 3s por etapa.

Para as observações de microscopia eletrônica de varredura por transmissão, uma suspensão da amostra em etanol foi submetida a ultrassom por 10 min e, em seguida, depositada por gotejamento (*drop-casting*) em uma grade de cobre (Cu) com suporte de carbono tipo lacey, sendo seca por 10 min. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento FEI TECNAI G2 F20 a 200 kV.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) foram registradas em um microscópio Titan Cubed Themis (FEI Company) em baixa voltagem (80 kV). As imagens HAADF-STEM foram coletadas com um semi-ângulo de convergência do feixe de 25 mrad. O procedimento de 'banho de feixe' (*beam shower*) foi realizado por 30 min para reduzir a contaminação por hidrocarbonetos durante o imageamento posterior em alta magnificação

2.3.3. Testes fotocatalíticos

Os testes de atividade fotocatalítica foram conduzidos em *vials* de vidro com capacidade de 4 mL em um fotorreator equipado com LEDs (**Figura 7**) irradiando em um comprimento de onda de 410 nm a uma potência de 10 W e sob agitação magnética e temperatura de 65 °C. Um teste padrão é conduzindo com 25 mg de PHI, 2 mL de acetonitrila, 10 µL de ciclohexano, sendo realizada uma purga de oxigênio por 30 segundos antes do início da reação.



FIGURA 7. Foto reator empregado nas reações de oxidação do ciclohexano.

Os produtos gerados nas reações foram analisados e quantificados por meio de GC-FID. Após cada reação, a amostra foi levada à centrífuga e o líquido retirado e transferido para um *vial* de 2 mL para que fossem realizadas as análises.

Para o cálculo da conversão do ciclohexano aos seus produtos oxidados utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Conversão(\%)} = \left(\frac{\text{Área (ciclohexanol + ciclohexanona)}}{\text{Área (ciclohexanol + ciclohexanona + ciclohexano)}} \right) \times 100\%$$

Por sua vez, para os cálculos de seletividade de cada um dos produtos, ciclohexanona e ciclohexanol, utilizou-se, respectivamente, as seguintes equações:

$$Seletividade K(\%) = \left(\frac{\text{Área ciclohexanona}}{\text{Área (ciclohexanol + ciclohexanona)}} \right) \times 100\%$$

$$Seletividade A(\%) = \left(\frac{\text{Área ciclohexanol}}{\text{Área (ciclohexanol + ciclohexanona)}} \right) \times 100\%$$

Para reações que não foram realizadas com as quantidades típicas de reagentes expressadas anteriormente, os métodos de análise e tratamento de dados foram semelhantes.

2.4. Resultados e Discussão

A metodologia supracitada utilizada para a síntese dos nitretos de carbono cristalinos, utilizando melamina e cloreto de sódio gerou materiais na forma de poli(heptazina imida), conhecidos como PHI, onde existe na estrutura heptazinica cátions de Na⁺ estabilizados (**Figura 8a**). Esse material, foi então submetido a dois tipos de modificações diferentes: troca catiônica, onde os átomos de sódio são substituídos por cátions de outro metal, por meio do cloreto metálico do metal desejado (**Figura 8b**), nesse trabalho, os principais M-PHI utilizados foram o Mn-PHI e Co-PHI, que forma sintetizados usando MnCl₂.4H₂O e CoCl₂.H₂O, respectivamente, e o outro tipo de modificação foi a protonação por meio de ácido mineral (HCl), que acontece nos nitrogênios negativos do material de partida (**Figura 8c**).

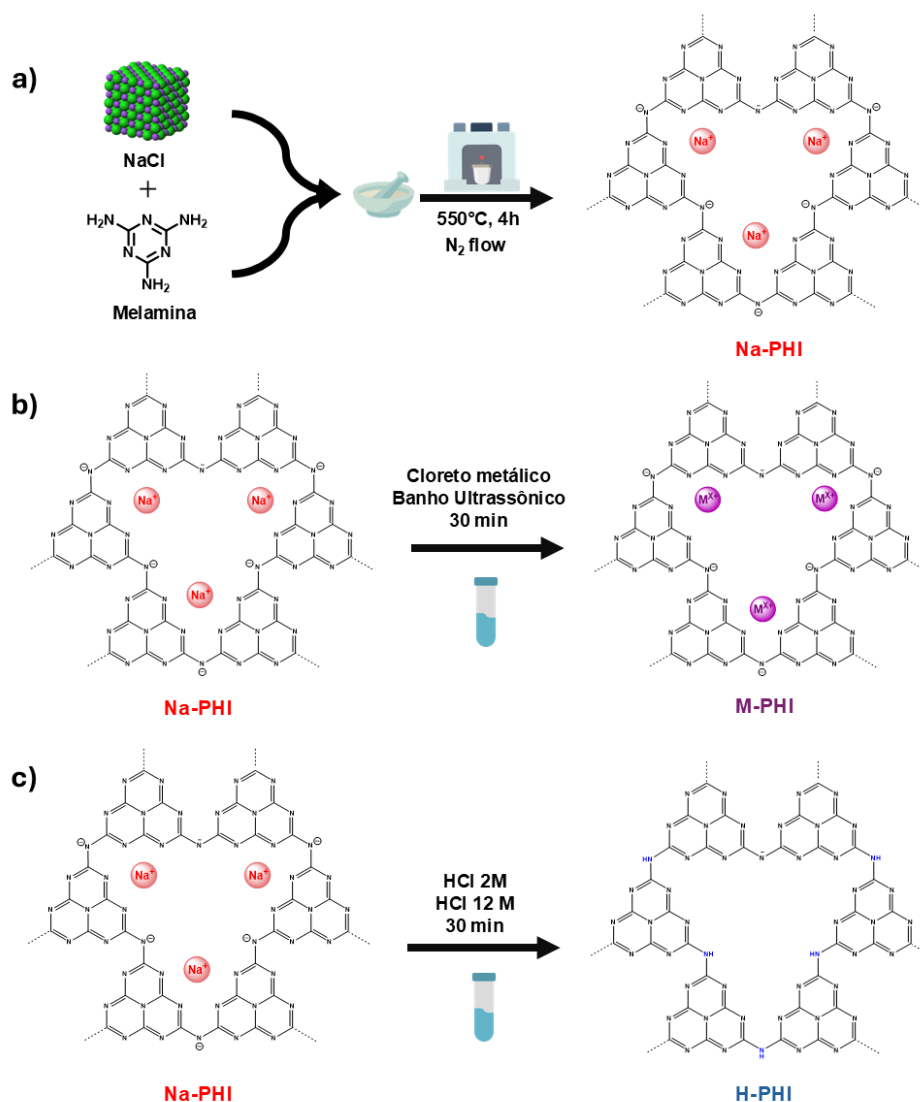


FIGURA 8. Síntese e modificação do nitreto de carbono: **a)** síntese do Na-PHI, **b)** troca catiônica, **c)** protonação.

2.4.1. Caracterizações

Os materiais obtidos por meio da metodologia descrita previamente foram extensamente caracterizados. A fim de analisar as características de sua estrutura, a difratometria de raios-X (DRX), foi empregada em todos os casos. Nos nitretos de carbono cristalinos, dois picos são característicos: em $2\theta = 8^{\circ}$, relativo à repetição das unidades de heptazina no plano 2D, correspondendo à cristalinidade do material; em $2\theta = 21\text{-}26^{\circ}$ tem-se o conjunto de picos relacionados à distância interplanar do empilhamento das folhas de nitreto. Assim, é possível notar que o Na-PHI possui uma alta cristalinidade, haja vista que a região de $2\theta = 8$ possui um pico bem definido, com alta intensidade. Por outro lado, na **Figura 9a** também

é possível perceber uma mudança no padrão do material após a protonação. Nele, vê-se a expressiva perda da cristalinidade do material com o aumento da protonação, onde nota-se que o H-PHI-2 já perde cristalinidade e o H-PHI-12 quase não demonstra sinal nessa região, se mostrando um material praticamente sem organização na extensão 2D. Isso pode ser explicado pelo fato de que a protonação dos nitrogênios negativos da estrutura do PHI muda a hibridização desses átomos de sp^2 para sp^3 , quebrando a ressonância da rede e gerando uma geometria distinta daquela que existia no Na-PHI, de modo que a cristalinidade do material fica comprometida. Além disso, é possível inferir que a protonação com o H-PHI-2 não é completa, haja vista que nessa região ainda é possível ver um pico bem definido, indicando que parte da extensão 2D do material é preservada.

Outra diferença entre as estruturas aparece na região de $2\theta = 21-26^\circ$, com a protonação é possível observar um deslocamento para a direita, conhecidamente relacionado à diminuição do espaçamento entre as folhas de nitreto. Além do fato de que no Na-PHI há uma série de picos, que nas estruturas de H-PHI convergem para um único pico. Essas características, deslocamento e convergência de picos, podem ser explicadas por três razões: a interação entre as folhas de PHI é diferente para o Na-PHI, quando comparado ao H-PHI, haja vista que os cátions de H^+ e Na^+ possuem raios diferentes; outro ponto a ressaltar é a protonação da estrutura, uma de suas consequências é a diminuição da característica iônica da estrutura, de forma que a repulsão eletrostática entre as camadas é reduzida; além disso, outro fator importante é a água, na estrutura do Na-PHI, os cátions de sódio estão solvatados por moléculas de H_2O , molécula ausente na estrutura de H-PHI, que também contribui para a diminuição da distância interplanar.

Com relação às estruturas de M-PHI (**Figura 9b**), dos mesmos picos característicos são observados: $2\theta = 8^\circ, 15^\circ, 21^\circ$ e 26° . Nesse caso, o padrão do difratograma possui apenas ligeira diferença em $2\theta = 8^\circ$ e $21-26^\circ$. Isso se dá pela troca dos átomos de Na^+ na estrutura pelos átomos de Mn^{2+} e Co^{2+} , haja vista que

para cada um desses cátions bivalentes adicionados à estrutura, dois cátions monovalentes de sódio saem, o que acarreta numa mudança tanto na extensão 2D do material ($2\theta = 8^\circ$), o que fica ainda mais evidenciado em materiais com grande porcentagem desses metais de transição onde a estrutura perde parte expressiva de sua cristalinidade. Por sua vez, há uma diferença nos picos relacionados a distância interplanar ($2\theta = 21-26^\circ$), o que é esperado quando se faz mudança de átomos com tamanhos diferentes, entretanto essa mudança não é tão expressiva. Sendo assim, nota-se que o perfil geral do difratograma se mantém, apesar de uma menor ou maior porcentagem de Mn ou Co inseridos na estrutura, o que demonstra que a cristalinidade da rede é mantida mesmo após a troca catiônica.

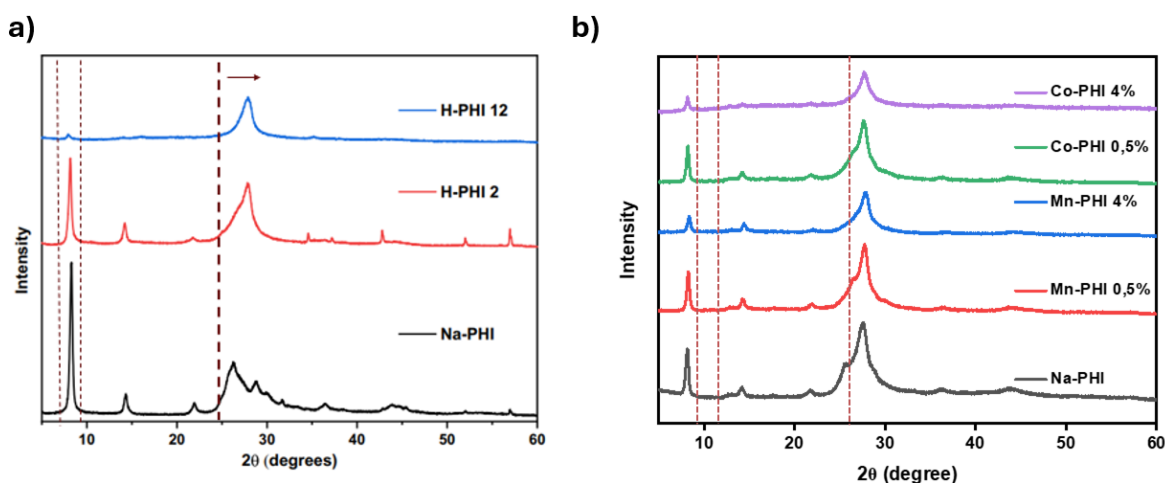


FIGURA 9. Difratomogramas de DRX: a) Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI-12, b) Na-PHI, Mn-PHI 0,5%, Mn-PHI 4%, Co-PHI 0,5% e Co-PHI 4%.

Uma das características mais marcantes do H-PHI, quando comparado ao Na-PHI, é a coloração, um resultado da quebra de ressonância que acontece quando o anel heptazínico é protonado, o Na-PHI é um sólido amarelo, que possui absorção em 461 nm, por sua vez, o H-PHI-12, por exemplo, é branco, tendo uma absorção iniciando em 435 nm. A **Figura 10a**, traz o espectro de UV-Vis, no qual é possível notar um deslocamento hipsocrômico nos materiais protonados e mostra a diferença visual na coloração do H-PHI quando comparado ao Na-PHI. Os resultados de UV-Vis foram utilizados para calcular o *band-gap* desses materiais (**Figura 10b**), foi utilizado o método de Tauc-Plot calculados seguindo o método descrito por Makuła *et al.*, obtendo 2,72; 2,84 e 2,94 eV para Na-PHI,

H-PHI-2 e H-PHI-12, respectivamente.⁸⁷ Esses dados demonstram que o nitreto de carbono protonado, com maior potencial, tem característica mais adequada para reações de oxidação.

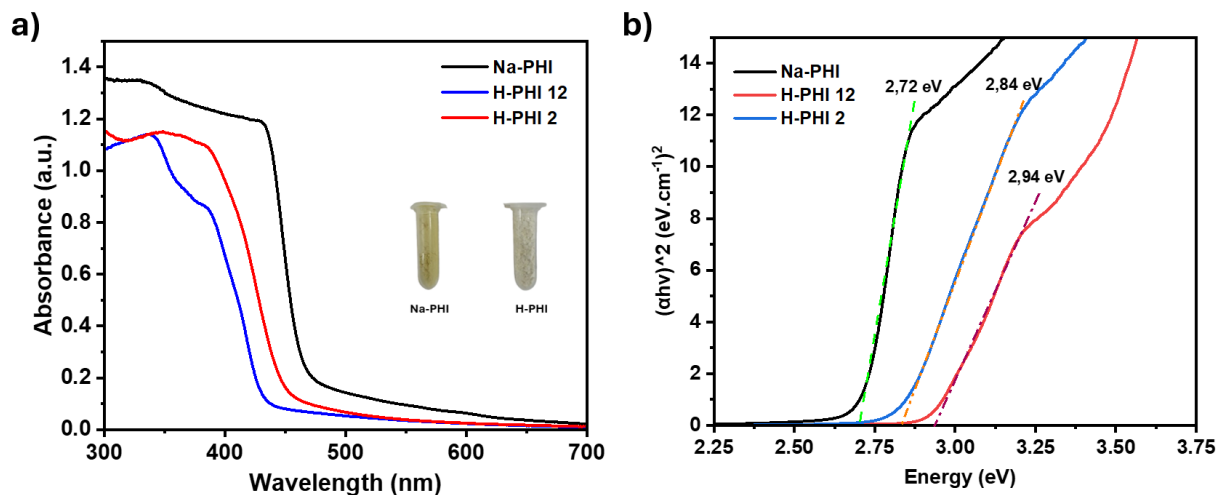


FIGURA 10. **a)** Espectro de UV-Vis do Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI-12 e diferença de coloração entre eles, **b)** Valores de *band -gap* para Na-PHI, H-PHI-2 e H-PHI-12.

O espectro de FT-IR para o Na-PHI e M-PHI com diferentes porcentagens de metais estão expostos na **Figura 11a-b**, esses espectros nos dão algumas informações valiosas sobre o catalisador e suas modificações. O Na-PHI, possui algumas bandas bastante características: em 800 cm^{-1} , é possível observar a banda relacionada ao estiramento simétrico dos anéis de heptazina para fora do plano, em 986 cm^{-1} há uma banda relacionada ao nitrogênio negativo da estrutura do PHI, na região de $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, tem-se a região de *fingerprint* do material com bandas de grupos -NH e -CN, já na região de 2100 cm^{-1} , está a banda relativa a ligações -C=N, atribuída aos grupos cianamida, defeitos bem conhecidos da estrutura do PHI. Essas bandas também estão presentes nos espectros de Mn-PHI e Co-PHI, nas diferentes porcentagens, confirmando o pressuposto de que o material mantém suas características iniciais mesmo após a troca catiônica. Por sua vez, quando comparado o Na-PHI com os diferentes H-PHI é possível notar que, na estrutura protonada, a banda correspondente aos grupos cianamida deixa de existir, bem como a banda de 986 cm^{-1} está ausente, trazendo a confirmação de

que esse material possui uma modificação na porção do nitrogênio negativo, demonstrando que a protonação foi bem-sucedida.

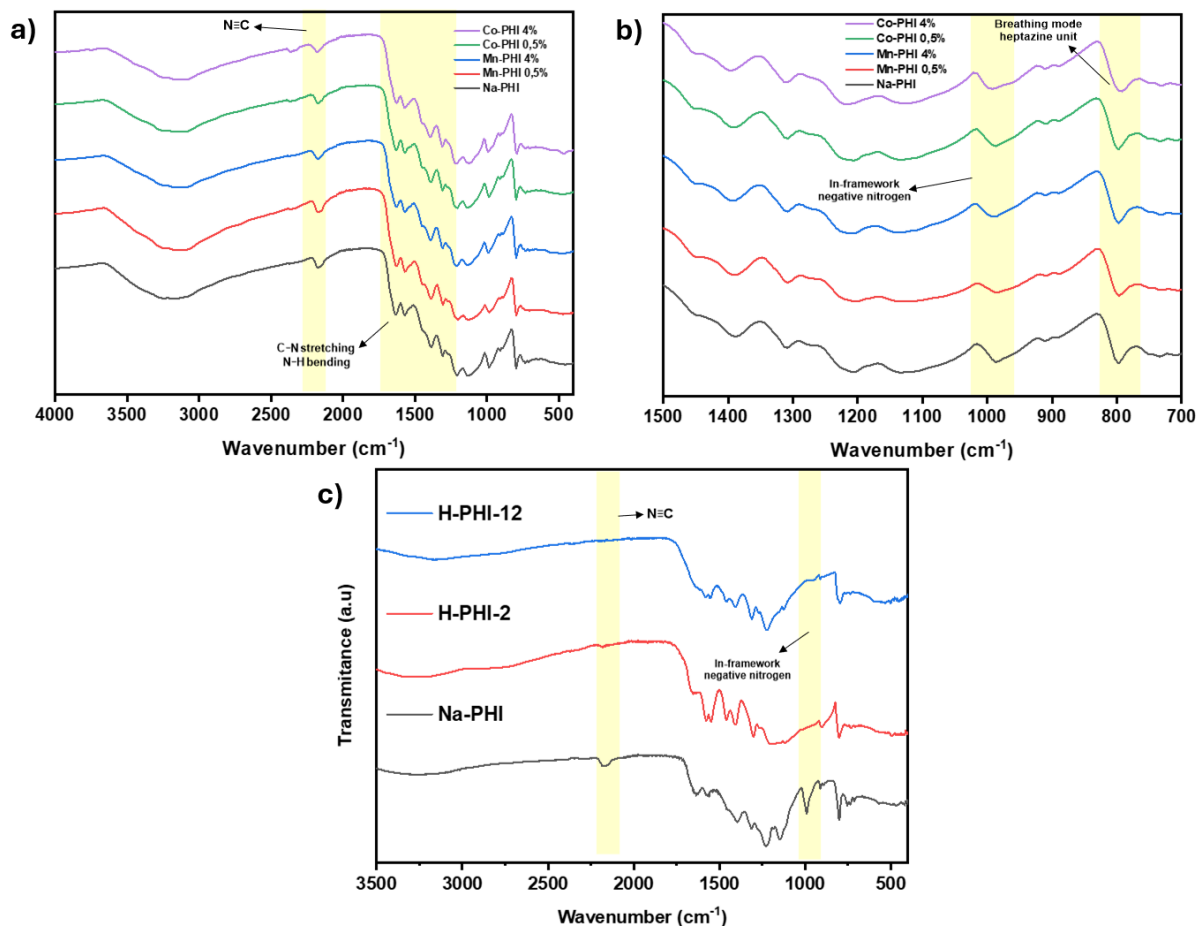


FIGURA 11. a) Espectro de infravermelho do Na-PHI, Mn-PHI-0,5% e Co-PHI 0,5%; b) Corte no espectro na região de 700 a 1500 cm^{-1} , c) Espectro de infravermelho do Na-PHI, H-PHI-2, H-PHI-12.

O perfil morfológico e estrutural dos materiais sintetizados também foi analisado. A imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) na **Figura 12a** demonstra a alta cristalinidade da estrutura do Na-PHI, nela é possível ver as franjas de espaçamento bem definidas da estrutura. Por sua vez, para o H-PHI-2 (**Figura 12b**), não há nenhum perfil que indique uma estrutura organizada, sendo possível notar que após a protonação, a estrutura não é preservada, corroborando com o exposto na difratometria de raios-X, onde o material demonstrava perder toda a sua cristalinidade. As **Figuras 12c-d** são imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo com aberração corrigida, do inglês *aberration corrected high-angle anular dark-field imaging*, AC-HAADF-STEM, técnica na qual é possível observar átomos mais pesados

como pontos brilhantes contrastando com as cores mais fracas de átomos leves, para as estruturas de Mn-PHI e Co-PHI, é possível notar a presença de *single-atoms* como pequenos pontos bastante luminosos de forma bem distribuída pelo material. Além disso, nessas imagens não é possível notar a presença de nenhum tipo de nanopartícula ou *cluster*, reforçando a ideia de que estabilizados no catalisador estão apenas *single-atoms*.

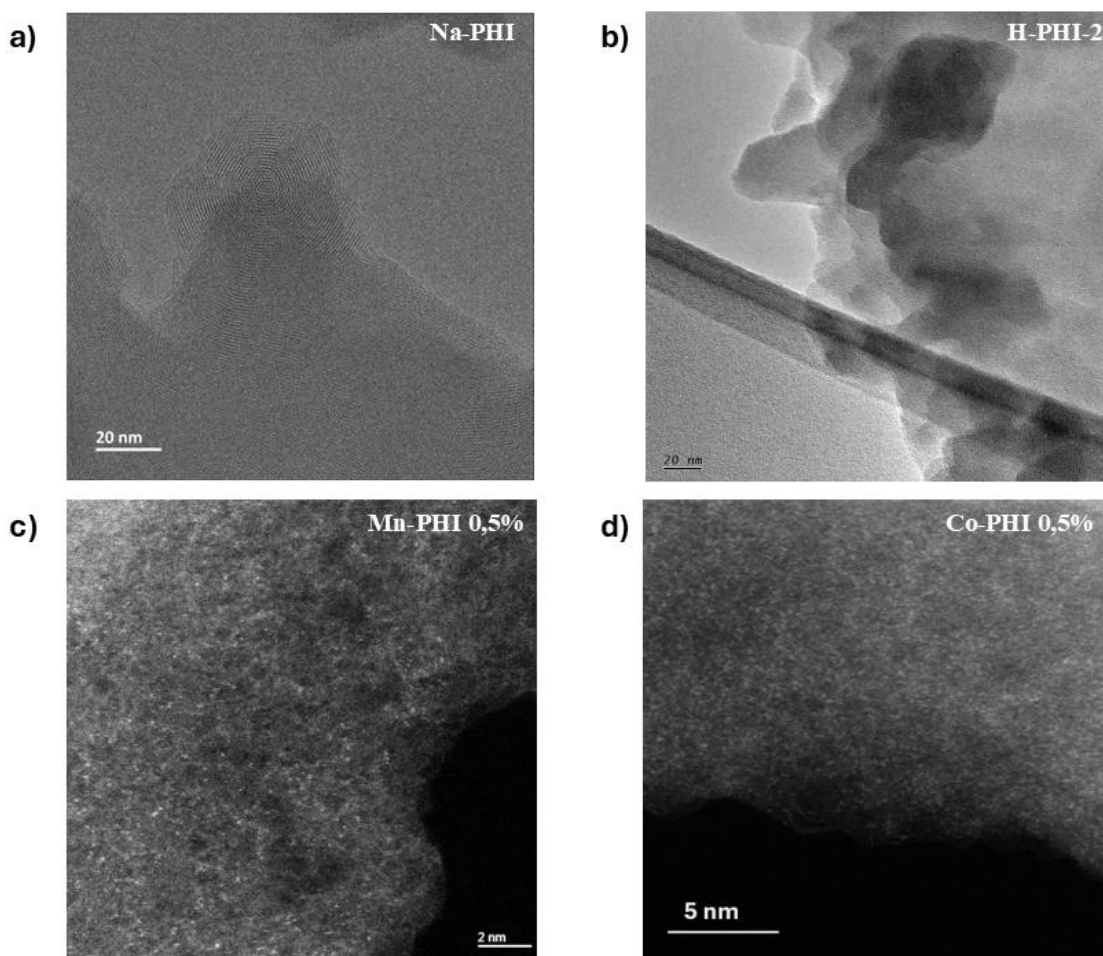


FIGURA 12. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para diferentes PHIs: **a,b)** Imagem de MET para Na-PHI e H-PHI-2; **c,d)** Imagem de HAADF-STEM de Mn-PHI 0,5% e Co-PHI 0,5%.

2.4.2. Testes Fotocatalíticos

Inicialmente foi feita uma avaliação de diversos M-PHI normalmente empregados em reações de oxidação, com porcentagem de 0,5% de metal, para avaliar qual possuía melhor resultado (**Figura 13**). Para os catalisadores com *single-atoms* metálicos, o Mn-PHI trouxe um melhor resultado, se mostrando um

catalisador promissor. Um trabalho publicado por Yuan *et al.* demonstrou o uso de Co-PHI para essa mesma reação.⁸⁵ Assim, inspirados nesse trabalho, apesar do Co-PHI não se mostrar tão efetivo em nosso sistema, buscou-se avaliar o comportamento de uma mistura do melhor catalisador que observamos para a reação (Mn-PHI) com o melhor catalisador reportado por eles. Esse teste foi feito com uma mistura simples dos catalisadores sintetizados: ao sistema reacional adicionou-se 12,5 mg de Mn-PHI e 12,5 mg de Co-PHI. Essa mistura realmente levou a um aumento tanto da seletividade quanto da conversão para o óleo KA. Esse teste leva a uma descoberta curiosa que pode ser futuramente avaliada, sobre a cooperação sinérgica entre dois catalisadores diferentes para a reação.

Posteriormente, munidos da informação de que condições ácidas são comumente descritas como favoráveis a reações de oxidação, um PHI com maior característica ácida foi testado, o H-PHI. Esse material teve desempenho superior àquele demonstrado pelos demais catalisadores testados.

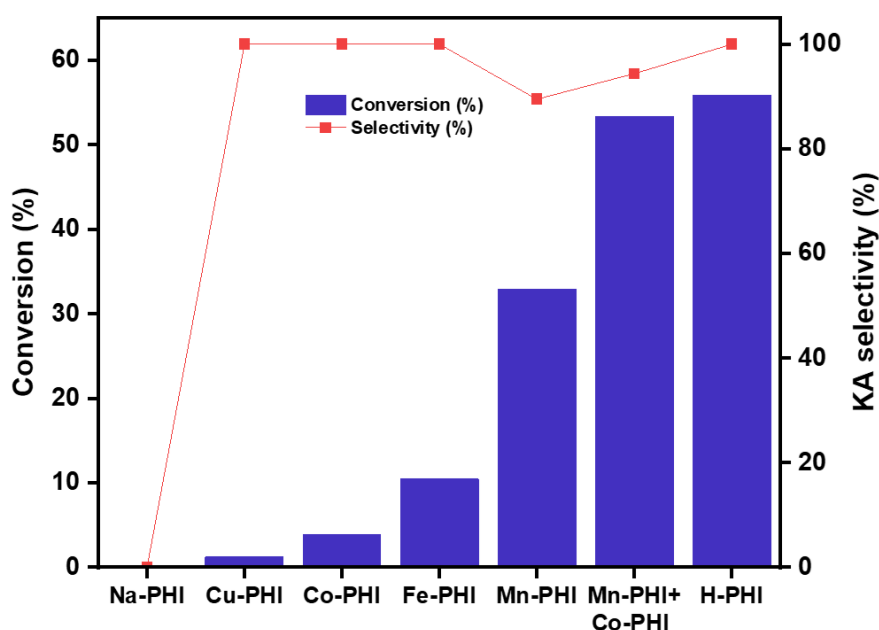


FIGURA 13. Valores de conversão e seletividade para a oxidação do ciclohexano a óleo KA com diferentes catalisadores. Condições reacionais: 25mg de catalisador, 10 μ L de ciclohexano (92,6 μ mol), 2 mL de acetonitrila, 24 horas de reação, 65°C.

Para os dois catalisadores que possuíram o melhor desempenho, não comparando a mistura de Mn-PHI/Co-PHI, seguiram-se realizando mais testes para avaliar o melhor desempenho. Nesse caso, avaliou-se a porcentagem de metal

estabilizada na estrutura para o Mn-PHI (**Figura 14a**) e o grau de protonação das estruturas de H-PHI (**Figura 14b**). Com o aumento da porcentagem de manganês na estrutura do catalisador tendeu a se obter uma conversão de ciclohexano inferior, tendência que destoou apenas do Mn-PHI 0,5% com relação ao Mn-PHI 1%. O primeiro foi definido como o catalisador ideal devido ao seu valor de seletividade superior. Por sua vez, comparando as estruturas protonadas com ácido clorídrico 2M (H-PHI-2) e 12M (H-PHI-12), a segunda demonstrou um valor mais expressivo de conversão e em ambos os casos a seletividade para o óleo KA se manteve constante em 100%. Isso pode ser justificado pela característica mais ácida do catalisador, que faz com que ele seja mais ativo.

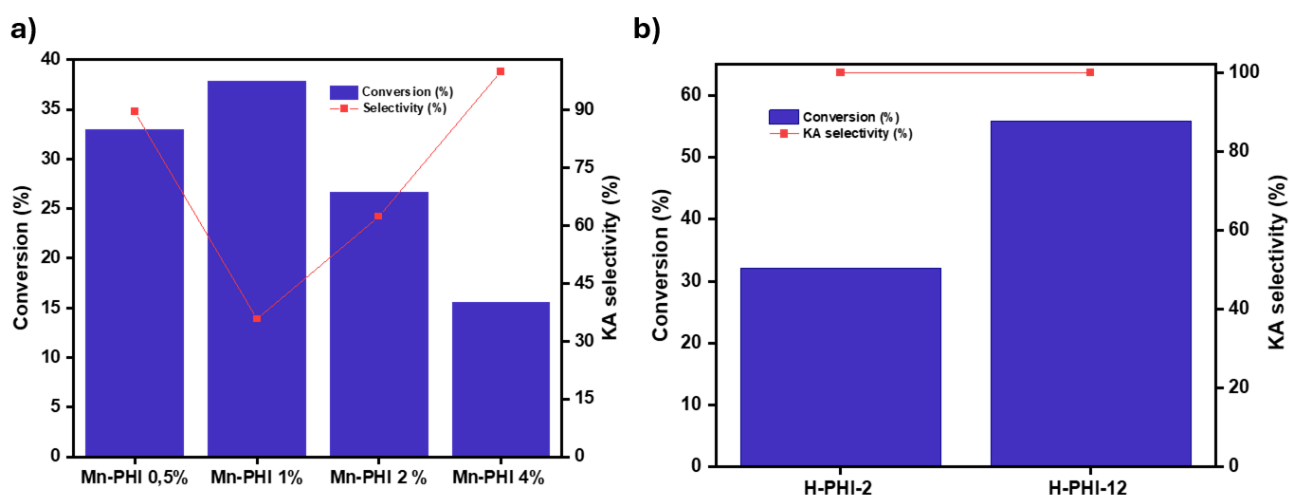


FIGURA 14. Comparação de atividade entre: **a)** Diferentes porcentagens de manganês, **b)** Diferentes graus de protonação.

Para ambos os casos foi realizado um estudo cinético, a fim de avaliar o progresso reacional. Na **Figura 15a**, nota-se que para o Mn-PHI, tanto a conversão quanto a seletividade têm valores superiores em 24 horas de reação, sendo nesse tempo reacional onde a seletividade para os produtos desejadas é próxima de 100%. Já quando a reação é realizada com H-PHI-12 (**Figura 15b**), a tendência da reação pelo tempo é bastante parecida, onde em 20 horas, há valores superiores de ciclohexanona e ciclohexanol no meio reacional entretanto bastante semelhantes aos valores obtidos em 24h, o que indica que a geração se mantém a mesma em ambos os tempos reacionais.

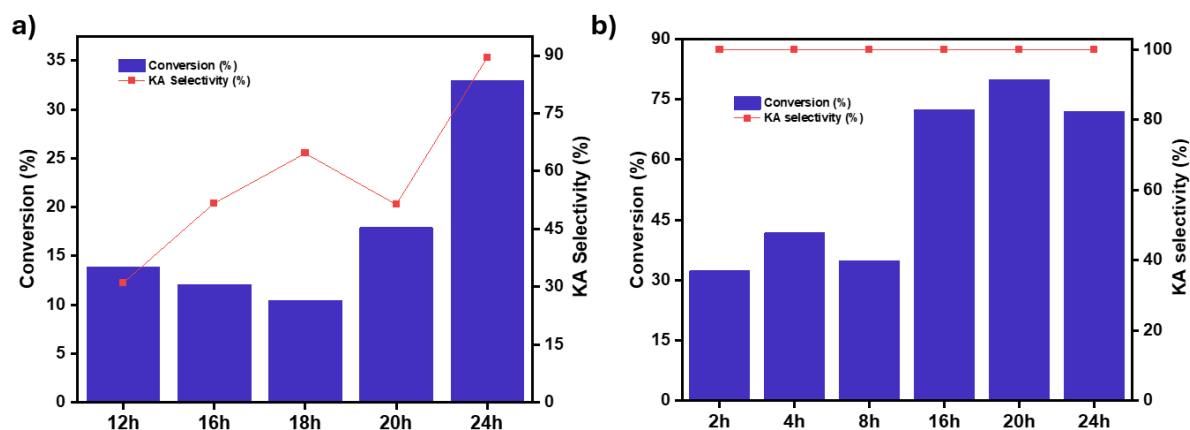


FIGURA 15. Estudo cinético da foto-oxidação de ciclohexano com: a) Mn-PHI 0,5%, b) H-PHI-12.

Como condições mais ácidas são consequentemente mais drásticas, analisou-se a fase gasosa das reações de 20 e 24 horas a 65°C, tanto para o H-PHI-2, quanto para o H-PHI-12, por meio de GC-BID. Em ambos os tempos reacionais, utilizando o H-PHI-2, gerou-se 0,02 μmol de CO_2 , 0,022% do total de ciclohexano inicial da reação. Já para a reações com H-PHI-12 também em ambos os casos, 20 e 24h, a quantidade gerada de CO_2 foi de 0,2 μmol , valor correspondente a 0,216% da quantidade de ciclohexano. Indicando que mesmo sob condições mais ácidas, a superoxidação que ocorre na molécula ainda é inexpressiva.

2.5. Conclusão

Nesse trabalho, a reação de oxidação do ciclohexano a óleo KA foi realizada de forma bem-sucedida em duas abordagens diferentes: a primeira através da aplicação de nitreto de carbono cristalino como suporte de *single-atoms* metálicos e a segunda por uma via livre de metal, utilizando o mesmo tipo de nitreto, mas protonado. A última alternativa se mostra bastante promissora, haja vista que a remoção de metais de processos catalíticos industriais é fortemente desejada. Além disso, fazê-lo a baixas pressões e temperaturas brandas, o torna um processo ainda mais interessante.

3. CAPÍTULO 2 – FOTO-OXIDAÇÃO DO METANO

3.1. Introdução

3.1.1. Química do metano

O metano (CH₄), hidrocarboneto mais simples existente, é o principal componente do gás natural, compondo aproximadamente 90% deste.⁸⁸ Esse gás também é uma das mais importantes moléculas plataforma para a obtenção de moléculas com alto valor agregado e de importância significativa para a indústria química.⁸⁹

A molécula de metano possui uma estrutura tetraédrica, com ângulo de 109,5° da ligação H-C-H e um comprimento de ligação de 1,087 Å (**Figura 16a**).⁹⁰ As ligações da molécula possuem alta simetria, com uma polarizabilidade muito baixa, $2,84 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$, o que se deve ao fato da diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente 2,55 e 2,2, ser muito baixa.⁹¹ Entretanto, apesar dessa semelhança entre os valores de eletronegatividade entre os átomos, eles são levemente carregados, o átomo de carbono negativamente ($\delta_{\text{C}} = -0.185$), por sua vez o átomo de hidrogênio positivamente ($\delta_{\text{H}} = +0.046$).⁹²

Em termos orbitales, a molécula do metano é formada sobreposição dos orbitais p do carbono e s do hidrogênio, tendo assim uma hibridização sp³. Os elétrons estão distribuídos de forma a não ocupar nenhum orbital antiligante (σ^*), o que faz com que a molécula possua ainda mais estabilidade.⁹¹ Com relação a seus orbitais de fronteira, o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) possui uma energia de -10,58 eV, menor que o a energia do LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), +1,99 eV, o que dificulta tanto a remoção quanto a doação de elétrons a estes orbitais (**Figura 17b-c**).⁹¹

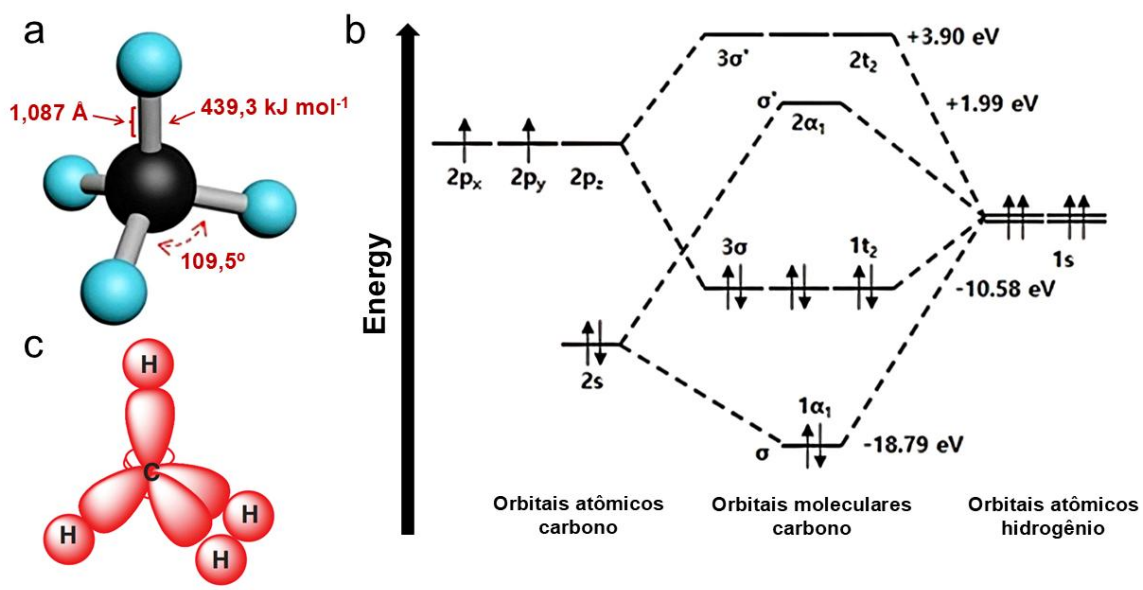


FIGURA 16. Características da molécula de metano: **a)** Representação da molécula e suas propriedades, **b)** diagrama orbitalar,⁹¹ **c)** hibridização.⁹³

3.1.2. Questões ambientais

O metano traz consigo diversos problemas ambientais, haja vista que é o segundo gás estufa mais abundante e se mostra 30 vezes mais nocivo para o meio ambiente que o primeiro gás nessa lista, o dióxido de carbono (CO_2) em um período de 1000 anos, número que aumenta para cerca de 80 vezes em um período de 20 anos.^{94, 95}

Esse gás é emitido de diferentes formas para a atmosfera, sendo agricultura (140 kT) e energia (128 kT) os mais relevantes (**Figura 17**).⁹⁶ No quesito de agricultura, que tem a maior influência antropogênica na liberação de metano, a maior produção desse gás se dá pela criação de ruminantes, por meio da fermentação entérica intestinal desses animais, seguido pela forma de condicionamento e manutenção do solo utilizado em plantações e finalmente pela plantação de arroz, devido à necessidade inundações da área onde esse cereal é cultivado.⁹⁷

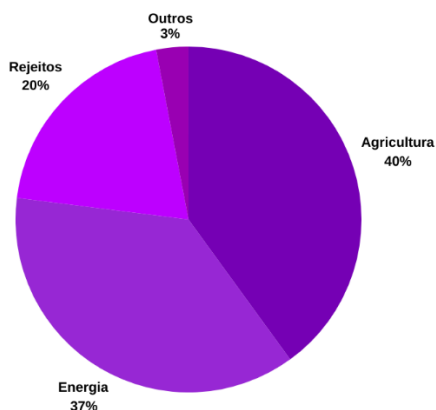


FIGURA 17. Porcentagem de geração de metano por área.⁹⁶

Por sua vez, em termos energético, a produção e consumo do gás natural se mostram em uma crescente mundialmente (**Figura 18**), o que gera uma necessidade ainda maior de soluções para diminuir sua produção e também mitigar o efeito da sua liberação.⁹⁸

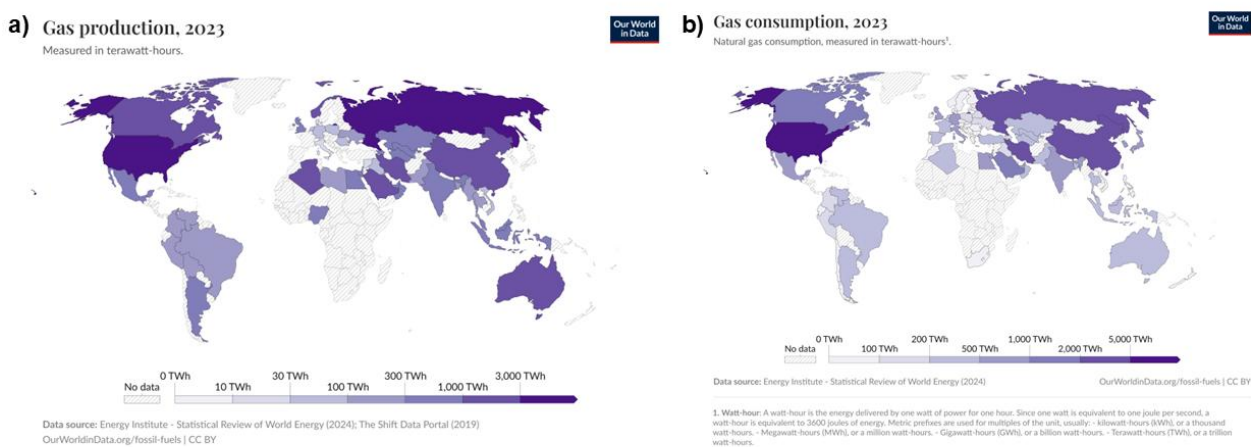


FIGURA 18. **a)** Produção mundial de gás natural por países (2023), **b)** Consumo mundial de gás natural por países (2023).⁹⁸

3.1.3. Oxidação do metano

Outra questão ambiental associada ao metano está relacionada à elevada pegada de carbono dos processos atualmente empregados para a sua oxidação.⁹⁹ Isso ocorre porque, em escala industrial, a transformação química do metano essencialmente se dá pela reforma a vapor do metano (*methane steam reforming*, MSR, do inglês), gerando gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) processo que é realizado

utilizando temperaturas de até 1000°C e catalisadores heterogêneos de níquel.^{100, 101}

A partir da geração do gás de síntese pode-se seguir com duas reações (**Figura 19**): Fischer-Tropsch que leva à obtenção de hidrocarbonetos de cadeia maior $((2n + 1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O)$, processo esse realizado em temperaturas entre 100-300°C e catalisadores heterogêneos de ferro ou cobalto, além de alta pressão, superior a 10 bar.¹⁰² E a síntese de metanol, um dos mais importantes produtos oriundos do metano ($CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$), para essa reação, as condições drásticas seguem sendo necessárias, com pressões de 50-100 bar e temperaturas na faixa de 200-250°C e catalisadores homogêneos de Cu/Zn.¹⁰³

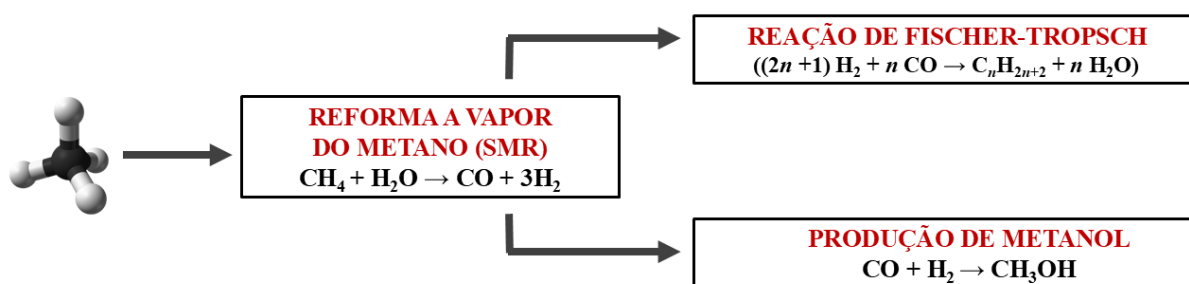


FIGURA 19. Esquema de reações industriais associadas ao metano.

Nesse sentido, a busca por alternativas mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis de funcionalização do metano vem crescendo cada vez mais. Os esforços catalíticos envolvem abordagens dos mais diversos tipos: eletroquímicas¹⁰⁴⁻¹⁰⁷, fotoquímicas¹⁰⁸⁻¹¹¹, foto-térmicas^{112, 113} e fotoeletrocatalíticas^{114, 115}. Essas publicações focam principalmente na conversão de metano em metanol, o que deixa em aberto o estudo de reações gerando diversos produtos tanto de acoplamento como de oxidação de grande interesse para a indústria química.

Além do metanol, outros produtos da oxidação parcial do metano podem ser formados; formaldeído (HCOH), ácido acético (H_3COOH), etanol (C_2H_5OH) e ácido fórmico ($HCOOH$).^{89, 95} Sendo o último um produto altamente desejado e que vem sendo cada vez mais explorado nesse tipo de reação.

3.1.4. Ácido fórmico

O ácido fórmico é o ácido orgânico mais simples existente e é amplamente utilizado na indústria química, possui desde aplicações farmacêuticas, até em processos têxteis. Além disso, devido a sua baixa complexidade química, tem vantagens comparado aos outros ácido por não gerar e liberar nitratos, fosfatos ou outros tipos iônicos nocivos ao meio ambiente em suas reações.¹¹⁶ Ademais, dados de 2020 mostram que ele é um dos produtos de oxidação do metano com maior valor agregado, superando o metanol, no qual as pesquisas mais comumente são focadas (**Figura 20**).¹¹⁷

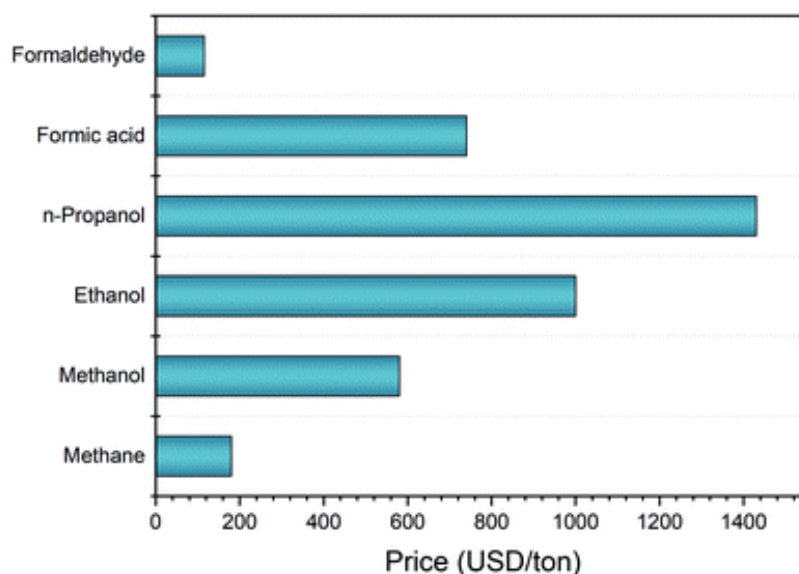


FIGURA 20. Preços em USD por tonelada dos produtos mais comuns da oxidação do metano.¹¹⁷

Outro ponto, está no fato de que o ácido fórmico pode ser utilizado como transportador de hidrogênio, gás extensamente estudado para a transição energética, haja vista que possui um rendimento de energia quase três vezes maior que os combustíveis fósseis, 122 kJ/g.¹¹⁸ Nesse sentido, é possível notar o importante papel do ácido fórmico como carregador de hidrogênio, tendo em vista que um litro de ácido fórmico em sua forma liquefeita carrega 26,5 mol de hidrogênio em condições brandas, o que contrasta com o fato de que um litro de hidrogênio leva apenas 9,8 mol sob uma pressão de 22 MPa.¹¹⁶

Atualmente, os métodos de produção industrial do ácido fórmico acontece principalmente por meio da hidrólise do metil formato, em dois passos: no

primeiro, o metanol é convertido em metil formato por meio da reação com o monóxido de carbono (CO), no segundo passo, o metil formato é hidrolisado em ácido fórmico e metanol, que volta para recomeçar o ciclo, nesse processo bases fortes são necessárias, bem como pressão da ordem de 20 bar e temperatura de 80°C.^{119, 120}

O cloreto de ferro (III), FeCl₃, é um composto que possui baixo valor agregado, abundância, além de ser não tóxico e não agressivo ao meio ambiente. Recentemente, seu potencial como um fotocatalisador foi explorado por Dai, *et al.* em um trabalho que tratava da funcionalização de ligações C(sp³)-H, no qual um sistema fotocatalítico FeCl₃/HCl gerava uma espécie tetraédrica, [Fe^{III}Cl₄]⁻, que era responsável pela fotogeração de um radical cloro (·Cl) por transferência de carga metal-ligante (LMCT, do inglês, *ligand to metal charge transfer*) sob irradiação de luz ultravioleta próxima (**Figura 21**).¹²¹

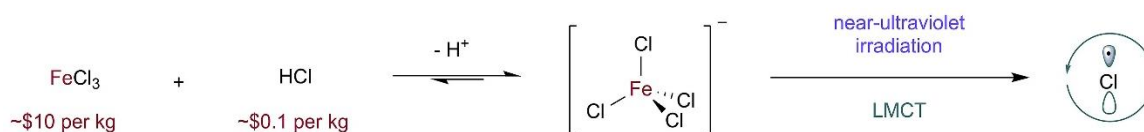


FIGURA 21. Mecanismo de fotogeração ·Cl *via* FeCl₃/HCl.¹²¹

Nosso grupo, anteriormente já havia publicado um trabalho no qual utilizava FeCl₃ para a oxidação do propano em acetona em um sistema fotocatalítico promovido por luz visível sob condições brandas, novamente observando a eficiente atividade dessa espécie como responsável pela formação de radicais cloro *via* foto, dessa vez por um mecanismo diferente da LMCT.¹²²

Assim, o FeCl₃ se mostrou uma fonte de radical cloro menos agressiva que o gás cloro (Cl₂), atingindo três pontos importantes para a viabilidade de processos: as boas condições ambientais, econômicas e de segurança, se mostrando um catalisador bastante promissor.¹²³

Tendo essas questões em vista, o desenvolvimento de um processo de oxidação do metano em ácido fórmico, em condições brandas e de baixo custo, se mostram como uma alternativa valiosa tanto para a transição energética, quanto para mitigar os efeitos danosos do efeito estufa. Esse trabalho foca na produção

de ácido fórmico por meio oxidação do metano, por via fotocatalítica usando o cloreto de ferro (III).

3.2. Objetivos

- Aplicação do cloreto de ferro (FeCl_3) na oxidação do metano;
- Teste de diferentes oxidantes;
- Ajuste das condições reacionais;
- Estudo mecanístico.

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1. Testes fotocatalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator cilíndrico de quartzo com capacidade de 75 mL, em um sistema reacional com fluxo de água para controle de temperatura (**Figura 22**) e irradiado por LEDs Kessil PR160L com comprimento de onda de 400 nm e potência de 100 W, sob agitação magnética e temperatura de 25°C, que foi controlada por meio de fluxo de água no sistema. Um teste típico para essa reação é realizado com 3 bar de metano, 2 bar de oxigênio, 5 mL de acetonitrila e 10 mg de cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



FIGURA 22. Sistema reacional empregado nas reações de foto-oxidação do metano.

Os resultados obtidos para a porção reacional líquida nesses testes são analisados e quantificados por meio de ^1H RMN utilizando ácido maleico como padrão interno em um instrumento Bruker AVANCE III 9,4 Tesla, 400 MHz. Após as reações, são adicionados a um tubo de RMN uma alíquota de 250 μL da amostra, 200 μL de uma solução 0,005 mol/L de ácido maleico e 150 μL de acetonitrila deuterada, para as análises. Para os dados relativos aos cálculos de rendimento, o metano foi considerado um gás ideal, por sua vez, a fase gasosa foi analisada por meio de CG-BID.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Testes fotocatalíticos

Para a reação de oxidação do metano a ácido fórmico catalisada por cloreto de ferro, dois oxidantes diferentes foram empregados, o peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2 30%) e o gás oxigênio (O_2). Os testes iniciaram com o emprego do

peróxido de hidrogênio, um agente oxidante conhecidamente mais forte e conseqüentemente esperado ser mais ativo para essa reação.

O primeiro teste realizado consistiu em avaliar a quantidade mais efetiva e peróxido de hidrogênio para a reação em um sistema com 3 bar de metano (8472 μmol), a 25°C. A **Figura 23a** demonstra o desempenho da reação frente a quantidades crescentes de peróxido, a produção de ácido fórmico aumenta quanto mais peróxido é adicionado ao meio reacional, com a adição de 2 mL de peróxido, atingiu-se uma produção de 1300 μmol de ácido fórmico, o que representa um rendimento de 15%. Entretanto, o sistema reacional utilizado possui limites de segurança para a utilização desse oxidante, devido à possibilidade geração de produtos gasosos e aumento da pressão além do limite do reator. Assim, 1 mL do oxidante, gerando 644 μmol do produto (rendimento de 7,5%), foi o valor utilizado como padrão para as avaliações subsequentes nesse sistema.

O estudo cinético (**Figura 23b**) foi empregado para avaliar o desempenho da reação frente a longos e curtos tempos reacionais, mantendo a pressão inicial de 3 bar e temperatura de 25°C. A reação de 4 horas teve um desempenho superior àqueles demonstrados pelos menores tempos reacionais. Por sua vez, quando avaliado um tempo reacional de 24 horas, a formação de produtos foi inferior ao observado em 4 horas de reação, o que pode ser um indicativo de superoxidação dos produtos. Nesse sentido, seguiu-se com 4h como o tempo reacional ideal.

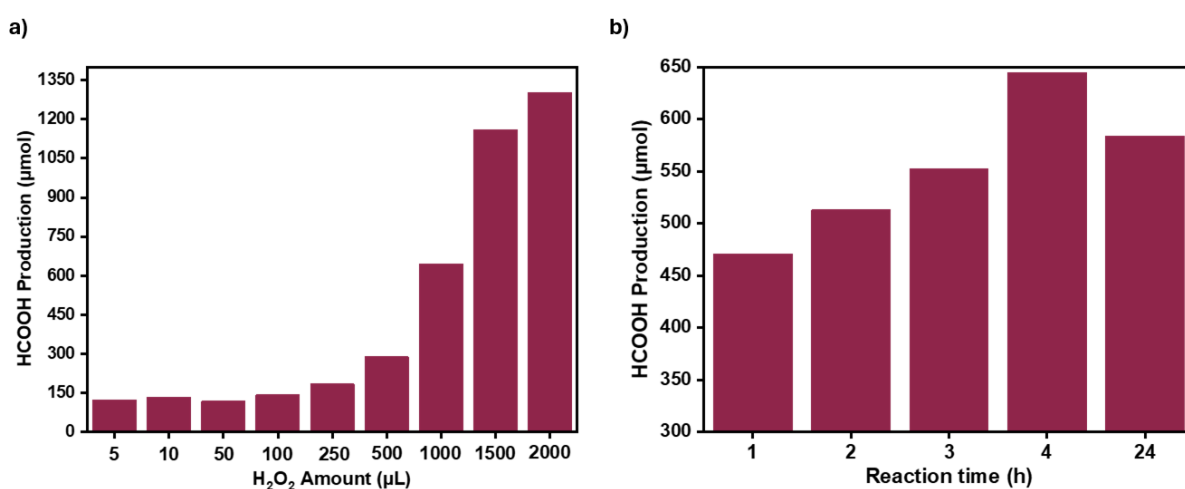


FIGURA 23. **a)** Adição de diferentes quantidades de H₂O₂ (30%), **b)** Variação do tempo reacional. Condições: 10 mg de FeCl₃.6H₂O, 3 bar de metano, 25°C, LED 400 nm.

Após a otimização dessas condições, buscou-se entender se o cloreto de ferro era o melhor catalisador para a reação. Assim, testes foram realizados mudando o contraíon ligado ao ferro, bem como alterando o estado de oxidação deste. Na **Figura 24a**, é possível observar que quando se altera o catalisador de FeCl_3 para FeCl_2 , a formação de ácido fórmico não foi consideravelmente alterada, um indicativo de que o estado de oxidação do ferro não tem um papel crucial para o mecanismo da reação. Por sua vez, quando se faz uma alteração no contraíon, mudanças mais drásticas podem ser observadas. Com a mudança de Cl^- para NO_3^{3-} , há um aumento de cerca de 25% na produção. Por sua vez, quando o contraíon é alterado para SO_4^{2-} a reação não ocorre. Desse modo, nota-se que a natureza do contraíon é fundamental para a reação, de forma que é possível inferir que o mecanismo reacional tem dependência dessas espécies, entretanto, não do cloro exclusivamente. Além disso, esse resultado abre portas para testes futuros baseados na aplicação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em sistemas reacionais parecidos.

A adição de ácido também foi estudada a fim de buscar resultados sobre a importância da presença de íons H^+ na reação (**Figura 24b**), para esse teste, dois ácidos minerais foram adicionados, H_2SO_4 e HCl , o primeiro buscava analisar principalmente o efeito do meio ácido, já o segundo analisava também o excesso de cloro no meio reacional. Em ambos os casos não houve grandes mudanças no desempenho reacional. Nesse sentido, pode-se observar que tanto o ambiente ácido quanto o excesso de cloro possuem papéis coadjuvantes para o mecanismo reacional da oxidação do metano utilizando H_2O_2 .

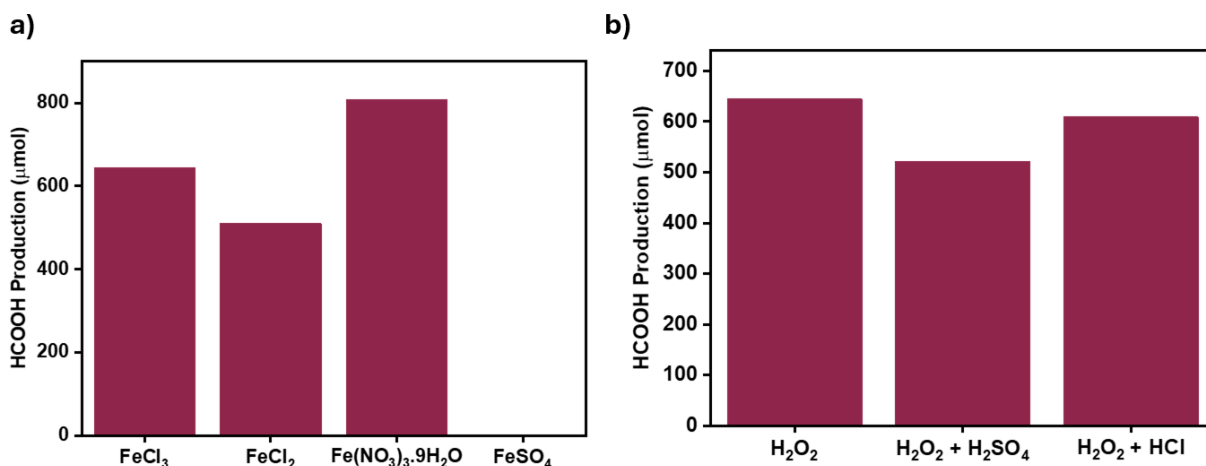


FIGURA 24. Estudo da influência de: **a)** Mudança de estado de oxidação do ferro e **contraíon,** **b)** Influência da adição de ácidos orgânicos.

Essas condições são semelhantes às encontradas em reações do tipo foto-Fenton (**Figura 25**), uma variação do mecanismo Fenton clássico, onde peróxido de hidrogênio, luz solar e uma espécie de ferro (III) interagem entre si gerando radicais hidroxila altamente reativos, o que justifica a não influência do cloro nos testes feitos para a reação de oxidação do metano, uma vez que a espécie ativa é o $\cdot\text{OH}$.^{124, 125}

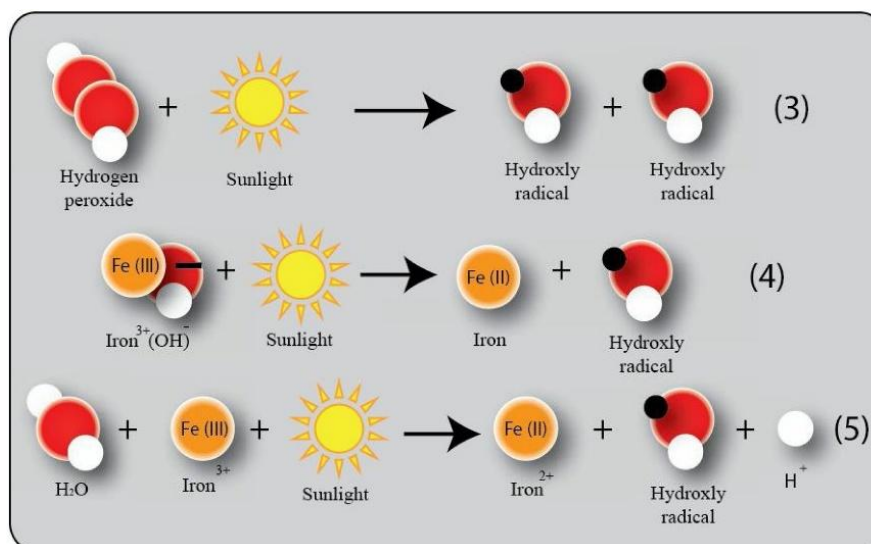


FIGURA 25. Representação do sistema foto-Fenton.¹²⁴

Após confirmar que a reação é bem-sucedida no sistema com peróxido de hidrogênio, os esforços foram concentrados em modificar o sistema utilizando O₂ como oxidante, uma vez que ele é um oxidante mais seguro e com maior

viabilidade econômica. Para tal, foram realizados testes semelhantes aos feitos para o H_2O_2 no sistema com o O_2 .

Novamente, a pressão de metano foi mantida em 3 bar, enquanto variou-se a pressão de O_2 , a **Figura 26a** demonstra que a pressão de 2 bar foi a que favoreceu a maior formação de ácido fórmico (247 μmol). Os testes seguintes, mantendo as condições de 3 bar de metano e 25°C , consistiram no estudo cinético dessas condições, (**Figura 26b**), em tempos reacionais longos, nota-se um aumento progressivo da geração de ácido fórmico. Entretanto, quando avaliado o desempenho frente a 24 horas de reação, notou-se um aumento modesto quando comparado ao obtido em 4 horas, logo, optou-se pelo tempo reacional de 4 horas como o ideal para as reações subsequentes.

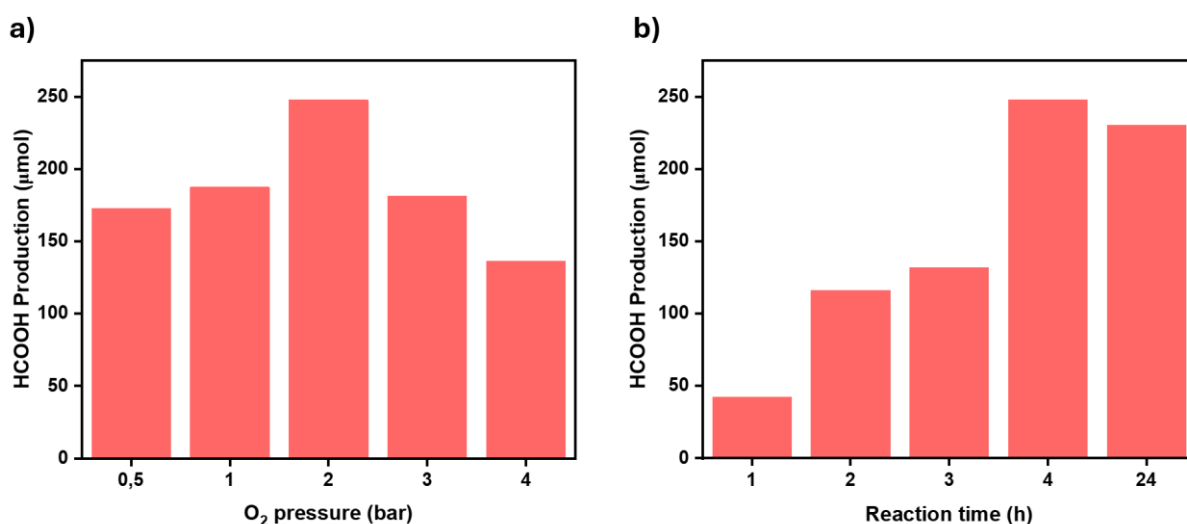


FIGURA 26. Otimização de condições reacionais: **a)** pressão de O_2 e **b)** tempo reacional. Condições: 10 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25°C , LED 400 nm.

No teste seguinte, foram feitos experimentos modificando o cloreto metálico empregado, a fim de obter informações acerca da influência do metal para o desenvolvimento da reação (**Figura 27a**). Assim, notou-se que diferentes cloretos metálicos têm reatividades diferentes frente à reação, indicando que a natureza é fundamental para a ocorrência dela. O cloreto de ferro seguiu sendo o cloreto mais bem-sucedido para essa reação. O cloreto de níquel proporcionou uma produção ínfima de ácido fórmico e o cloreto de rutênio não foi capaz de realizar a reação. Por sua vez, o cloreto de cobre teve uma geração considerável

do produto, esse metal é bastante conhecido por ter boa performance em reações de oxidação e abre oportunidades para a exploração desse cloreto em pesquisas futuras.

Por sua vez, para avaliar a contribuição do estado de oxidação do ferro e dos contraíons ligados a ele, fez-se o teste com Fe^{2+} e trocando o sal de ferro utilizado. Na **Figura 27b** é possível notar que a alteração de FeCl_3 para FeCl_2 traz uma alteração considerável na formação do produto desejado, indicando que o estado de oxidação pode ter um papel importante no mecanismo reacional. Por sua vez, quando se observa a mudança do contraíon de cloreto para nitrato ou sulfato, há uma queda drástica na atividade, chegando a não haver nenhuma formação de produto no segundo caso. O que é um bom indicativo de que o papel do cloro no mecanismo reacional não é meramente coadjuvante, mas que ele tem participação crucial neste.

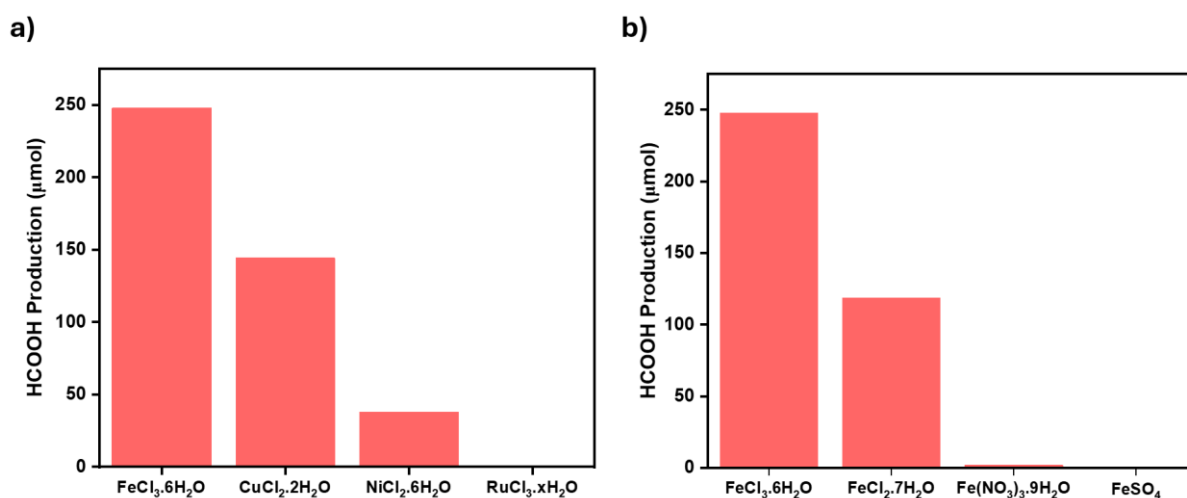


FIGURA 27. Avaliação da performance catalítica de: **a)** diferentes cloretos metálicos, **b)** diferente estado de oxidação e contraíons para o ferro.

A partir dessas observações, foi feito um estudo com a adição de capturadores de diferentes espécies a fim de obter informações acerca das espécies presentes no mecanismo reacional (**Figura 28a**), haja vista que sistemas realizados por via fotocatalítica ao sofrerem tanto a separação de cargas, quanto a formação de intermediário, são altamente afetadas pela presença de reagentes de sacrifício. O terc-butanol (t-ButOH) foi utilizado como capturador de $\cdot\text{OH}$, sua adição ao meio não causou mudanças expressivas no meio reacional, sendo um

indicativo de que essa espécie não é relevante para o mecanismo. No caso da adição de metanol, um doador de elétrons e do persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) um capturador de elétrons, a reação também não sofreu de mudanças expressivas. Esses resultados são fortes indícios de que a reação provavelmente não ocorra *via* um mecanismo Fenton, que é fortemente dependente tanto de elétrons, quanto do radical $\cdot OH$. Por sua vez, a adição de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), capturador de radicais $Cl\cdot$ (**Figura 28b**) levou a uma queda brusca no rendimento da reação, o que reforça o papel do radical cloro como uma espécie fundamental no mecanismo reacional. Além disso, no espectro de GC-MS aparecem espécies relacionadas à adição do cloro nessa porção da molécula.

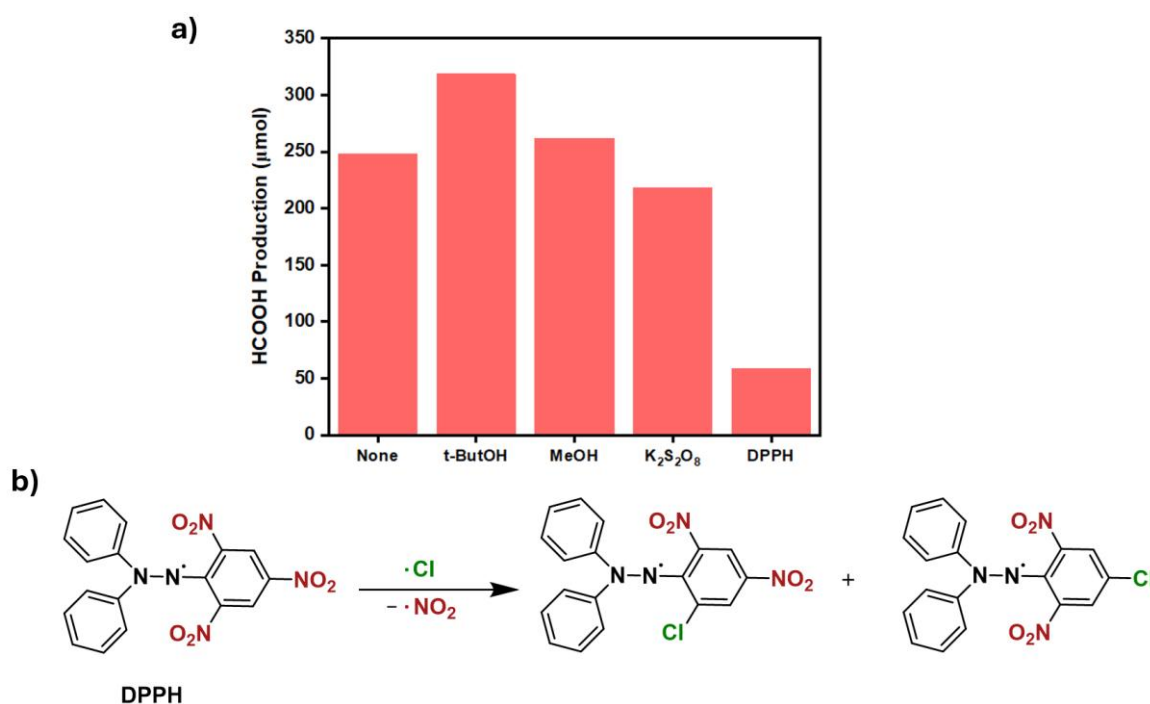


FIGURA 28. a) Desempenho reacional da foto-oxidação do metano com adição de capturadores e b) Captura do radical cloro pelo DPPH.

Dois ácidos minerais, HCl e H_2SO_4 foram adicionados em pequenas quantidades ($5\ \mu L$) no meio reacional para estudar a influência da presença de H^+ no sistema (**Figura 29a**). No caso do ácido clorídrico, além da análise do ambiente ácido, ele também forneceu informações acerca do comportamento da reação em um ambiente com excesso de cloro. Em ambos os casos o rendimento da reação aumentou de forma expressiva. Apesar da reação com HCl ter demonstrado uma produção maior, esse valor não é expressivo o suficiente para atribuí-lo à presença

de excesso de cloreto na reação, entretanto esse resultado pode contribuir com a suposição de que o mecanismo reacional passa pela formação de espécies do tipo FeCl_4^- .

Ademais, um teste controle foi realizado e nele notou-se o aparecimento de ácido fórmico mesmo sem a presença de metano no meio reacional (**Figura 29b**). Assim, após eliminar todas as possíveis fontes de contaminação que poderiam estar gerando esse resultado, postulou-se que o solvente, acetonitrila, poderia estar sendo decomposto. Além disso, observou-se que no espectro de RMN ^1H , havia um pico em cerca de 4,1 ppm, deslocamento compatível com o ácido cianídrico (HCN), um dos mais característicos produtos de oxidação da acetonitrila. Além disso, a solubilidade dessa molécula, que comumente é encontrada na forma de gás, em acetonitrila é alta, o que justifica sua visualização na porção líquida da reação. Para analisar essa suposição, foram realizados testes sem a adição de metano com lâmpadas de diferentes comprimentos de onda, partindo do UV (370 nm), com a luz roxa (400 nm) e na luz azul (440 nm), para analisar o desempenho da reação nessas condições, haja vista que o espectro de absorção do FeCl_3 demonstra que ele é majoritariamente ativo na região do ultravioleta. Em todos os casos, houve a oxidação do solvente. Em 370 nm, o valor com e sem a presença de metano no meio reacional ficaram muito próximos, o que corrobora com o comprimento de onda no qual o FeCl_3 é mais ativo. Nos demais casos, 400 e 440 nm, cerca da metade do ácido fórmico gerado advinha da decomposição do solvente. Por sua vez, quando analisada a condição mais otimizada, com a adição de H_2SO_4 , a geração de ácido fórmico a partir apenas do solvente foi minimizada, a diferença entre esses valores indica que, nesse sistema, aproximadamente 352,5 μmols de ácido fórmico advém exclusivamente da oxidação do metano.

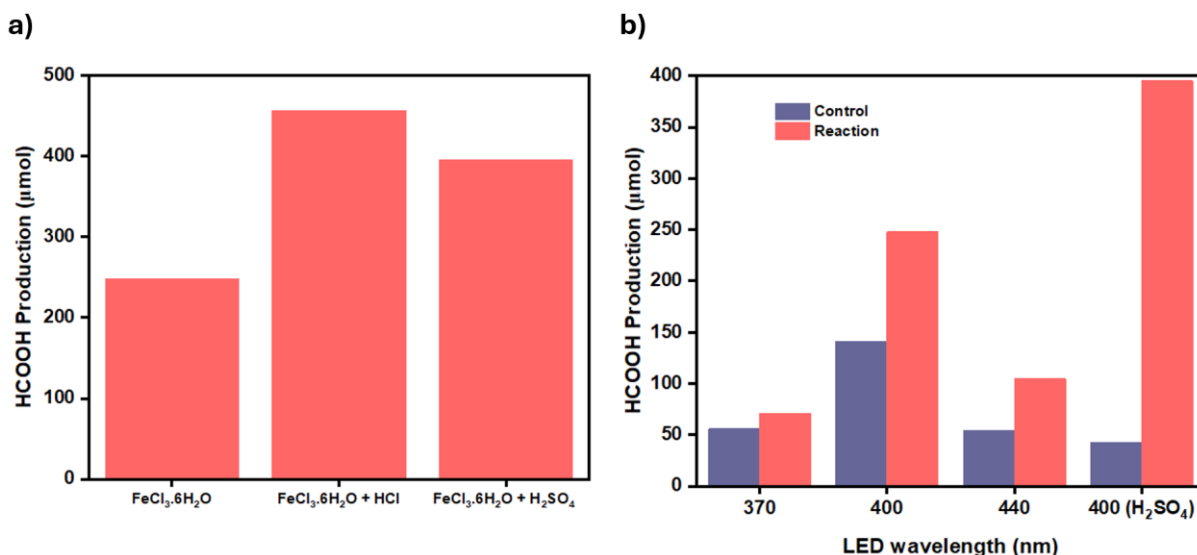


FIGURA 29. **a)** Formação de ácido fórmico com adição de HCl e H₂SO₄, **b)** Reação controle na ausência de metano em diferentes lâmpadas.

A geração de compostos de superoxidação do metano, CO e CO₂ também foi analisada para os sistemas presentes na **Figura 29b**. Os valores obtidos de CO₂ em todos os casos, tanto nas reações controle, quanto nas reações com metano, variam entre 3,2 e 4,6 µmol, sendo o menor valor encontrado no sistema com controle com a utilização do LED de 440 nm e o maior obtido também no sistema controle, mas com a adição de H₂SO₄. Por sua vez, a geração de CO obtida estava abaixo dos limites de detecção do equipamento.

Para confirmar que a maioria do ácido fórmico gerado advinha da oxidação do metano e não da decomposição da acetonitrila, um teste isotópico utilizando metano marcado com ¹³C foi feito. A porcentagem isotópica na natureza de ¹³C é de 99%, enquanto a de ¹²C é de 1%. Assim, o espectro de ¹³C RMN para a reação com ¹³CH₄ mostrou um pico em 164 ppm, correspondente ao ácido fórmico marcado (H¹³COOH), enquanto o espectro relativo à reação com ¹²CH₄ não demonstrou nenhum pico (**Figura 30**). Esse resultado corrobora com os dados anteriores de que a maior parte do ácido fórmico produzido vem do metano e não da decomposição da acetonitrila.

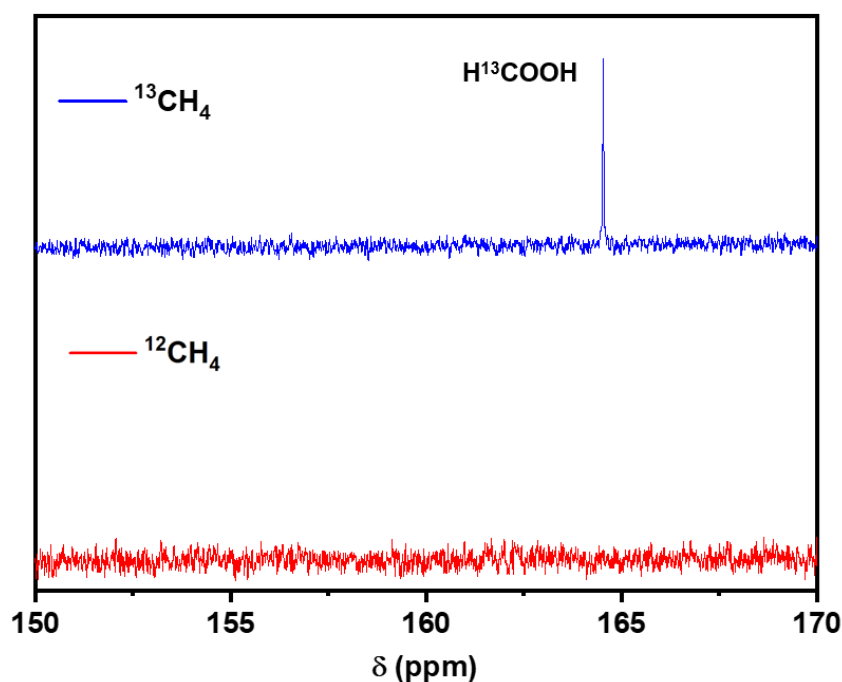


FIGURA 30. Espectro de ^{13}C RMN para a reação de oxidação do metano ($^{12}\text{CH}_4$ e $^{13}\text{CH}_4$). Condições reacionais: CH_4 : 1 bar, O_2 : 2 bar, ACN: 0,58 mL, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1,16 mg, Kessil 400 nm, 4-horas.

3.4.2. Proposta de mecanismo

Dois trabalhos fazem extensos estudos mecanísticos acerca do cloreto de ferro (III) atuando como fotocatalisador em reações de ativação C-H.

O primeiro trabalho, publicado pelo nosso grupo em 2023 demonstra o uso de FeCl_3 na oxidação de propano a acetona em um sistema bastante parecido com o desenvolvido nesse projeto (**Figura 31a**). Nele, o Cl^\cdot é a espécie fotoativa formada a partir da fotólise do FeCl_3 , responsável pela abstração de hidrogênio gerando uma espécie alquila radicalar. E o oxigênio do meio reacional leva à geração de um radical alquil peroxil, que, por abstração de hidrogênio, forma um radical alquil hidroperóxido, que se dimeriza e se decompõe gerando majoritariamente a acetona. Entretanto, quando os testes de adição de ácido foram feitos no sistema do metano, uma diferença significativa nos dois ocorreu com a adição do HCl , que no sistema do propano leva a queda brusca de desempenho

reacional, enquanto na reação do metano a adição desse ácido leva a um aumento na produção de ácido fórmico.

Uma outra hipótese que pode descrever o sistema desenvolvido para a oxidação do metano e corrobora com os resultados obtidos a partir da adição de HCl no meio reacional foi descrita por *Dai et al.*, em um trabalho que demonstra a aplicação de um sistema FeCl_3/HCl que gera espécies FeCl_4^- , sendo essas as espécies fotoativas do meio reacional. Esse sistema reporta a geração das espécies $\text{Cl}\cdot$ *via* LMCT (**Figura 31b**).

Para a melhor compreensão qual o exato mecanismo pelo qual a reação de oxidação do metano a ácido fórmico aqui proposto ocorre, testes posteriores de espectroscopia Mössbauer, EPR e cálculos teóricos trarão melhor entendimento das espécies envolvidas no meio reacional.

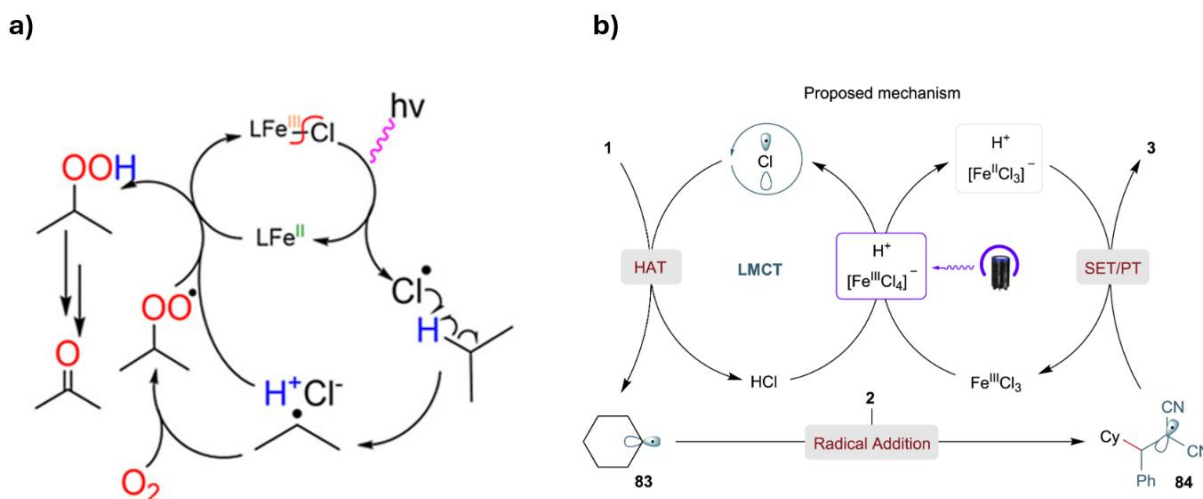


FIGURA 31. **a)** Mecanismo proposto para a foto-oxidação do propano a acetona mediada por FeCl_3 ¹²² e **b)** Mecanismo proposto de ativação da ligação C-H em sistema FeCl_3/HCl .¹²¹

3.5. Conclusão

Foi possível realizar a foto-oxidação seletiva do metano a ácido fórmico, utilizando o cloreto de ferro (III) um fotocatalisador simples, barato e abundante em dois sistemas diferentes: o primeiro utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, atingindo produções expressivas de ácido fórmico, 644 μmol , com rendimento de 7,6% no sistema mais otimizado. O segundo sistema, utilizando O_2 , um oxidante mais barato e mais verde, em sua condição mais otimizada, com

a adição e 5 μL de H_2SO_4 levou à geração de 395 μmol do produto, com um rendimento de 4,65%.

Quanto ao mecanismo reacional, foi possível concluir o que o $\text{Cl}\cdot$ é uma espécie central para a reação, responsável por ativar a ligação C-H. Ainda não foi possível comprovar qual a espécie fotoativa para esse mecanismo, sendo necessários alguns testes mais avançados para tal comprovação.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos cada vez mais efetivos vem trazendo benefícios notáveis para a evolução de processos catalisados, refletindo no avanço de áreas para além da catálise, como síntese orgânica, química de materiais e química ambiental. Para esses sistemas, tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea a modulação das condições acarreta melhorias expressivas em gargalos comuns desses processos, como seletividade e conversão.

Nesse projeto de mestrado buscou-se abordar tanto a fotocátalise homogênea quanto a heterogênea. Por meio da abordagem de fotocátalise heterogênea, o emprego de nitretos de carbono cristalinos, semicondutores passíveis de modificações estruturais e eletrônicas, ativo na região do visível possibilitou a transformação do ciclohexano nos seus produtos de oxidação conhecidos como óleo KA. Para tanto, os nitretos de carbono foram sintetizados em sua forma de Na-PHI, com uma mistura de NaCl e melamina. Material iônico, que permite a troca dos cátions de sódio por outros metais ou a protonação de seus nitrogênios negativos. Ambas as modificações foram empregadas para aplicação nessa reação, levando a formação dos produtos de oxidação com conversão e seletividade expressivas.

De forma homogênea, o foco foi explorar um fotocatalisador simples e versátil, modulando as condições reacionais a fim de empregá-lo em uma reação muito desejada e desafiadora, a oxidação do metano a ácido fórmico. Nesse sentido, foi possível converter esse hidrocarboneto de forma seletiva, a temperatura ambiente neste ácido, um produto altamente desejável e importante para a indústria química.

5. REFERÊNCIAS

- (1) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Understanding and exploiting C–H bond activation. *Nature* **2002**, *417* (6888), 507-514. DOI: 10.1038/417507a.
- (2) Kerr, J. A. Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods. *Chemical Reviews* **1966**, *66* (5), 465-500. DOI: 10.1021/cr60243a001.
- (3) Wang, Y.; Hu, P.; Yang, J.; Zhu, Y.-A.; Chen, D. C–H bond activation in light alkanes: a theoretical perspective. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (7), 4299-4358, 10.1039/D0CS01262A. DOI: 10.1039/D0CS01262A.
- (4) Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Chapter 6 - Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Ameta, S. C., Ameta, R. Eds.; Academic Press, 2018; pp 135-175.
- (5) Eaton, M. C.; Ball, A. K.; Doherty, K. E.; Chen, S.; Nakamura, D. T.; Azbell, T. J.; Kulik, H. J.; Milner, P. J. Caging the Chlorine Radical: Chemoselective Photocatalytic C(sp³)–H Functionalization Enabled by Terminal Cu–Cl Sites in a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2026**. DOI:10.1021/jacs.5c18222.
- (6) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews* **1997**, *97* (8), 2879-2932. DOI: 10.1021/cr9411886.
- (7) Fenton, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, *65* (0), 899-910, 10.1039/CT8946500899. DOI: 10.1039/CT8946500899.
- (8) Introduction: CH Activation. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (13), 8481-8482. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00307.
- (9) Zhang, L.; Li, R.-H.; Li, X.-X.; Wang, S.; Liu, J.; Hong, X.-X.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q. Photocatalytic aerobic oxidation of C(sp³)-H bonds. *Nature Communications* **2024**, *15* (1), 537. DOI: 10.1038/s41467-024-44833-y.
- (10) Zhang, H.; Li, C.; Liu, W.; Luo, G.; Goddard, W. A.; Cheng, M.-J.; Xu, B.; Lu, Q. Activation of light alkanes at room temperature and ambient pressure. *Nature Catalysis* **2023**, *6* (8), 666-675. DOI: 10.1038/s41929-023-00990-9.
- (11) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. *Science* **2017**, *356* (6337), 523-527. DOI: 10.1126/science.aam9035 (accessed 2025/03/12).
- (12) Chang, L.; Wang, S.; An, Q.; Liu, L.; Wang, H.; Li, Y.; Feng, K.; Zuo, Z. Resurgence and advancement of photochemical hydrogen atom transfer processes in selective alkane functionalizations. *Chemical Science* **2023**, *14* (25), 6841-6859, 10.1039/D3SC01118F. DOI: 10.1039/D3SC01118F.
- (13) Roduner, E. Understanding catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (24), 8226-8239, 10.1039/C4CS00210E. DOI: 10.1039/C4CS00210E.
- (14) Bonrath, W.; Medlock, J.; Müller, M.-A.; Schütz, J. De Gruyter, 2021. DOI: doi:10.1515/9783110571189.
- (15) Singh, S.; Tandon, P. Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst. *Journal of Energy and Chemical Engineering(JECE)* **2014**, *2*, 106-115.

- (16) König, B. *Chemical photocatalysis*; Walter de Gruyter GmbH & Company KG, 2013.
- (17) Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (23), 1700841. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- (18) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (43), 15729-15735. DOI: doi:10.1073/pnas.0603395103.
- (19) Stephens, G. L.; Li, J.; Wild, M.; Clayson, C. A.; Loeb, N.; Kato, S.; L'Ecuyer, T.; Stackhouse, P. W.; Lebsack, M.; Andrews, T. An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations. *Nature Geoscience* **2012**, *5* (10), 691-696. DOI: 10.1038/ngeo1580.
- (20) Stephens, G. L.; Hakuba, M. Z.; Kato, S.; Gettelman, A.; Dufresne, J.-L.; Andrews, T.; Cole, J. N. S.; Willen, U.; Mauritsen, T. The changing nature of Earth's reflected sunlight. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2022**, *478* (2263), 20220053. DOI: doi:10.1098/rspa.2022.0053.
- (21) Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A.; Bauer, Z. A. F.; Goodman, S. C.; Chapman, W. E.; Cameron, M. A.; Bozonnat, C.; Chobadi, L.; Clonts, H. A.; Enevoldsen, P.; et al. 100% Clean and Renewable Wind, Water, and Sunlight All-Sector Energy Roadmaps for 139 Countries of the World. *Joule* **2017**, *1* (1), 108-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.005>.
- (22) Dang, V.-H.; Nguyen, T.-A.; Le, M.-V.; Nguyen, D. Q.; Wang, Y. H.; Wu, J. C. S. Photocatalytic hydrogen production from seawater splitting: Current status, challenges, strategies and prospective applications. *Chemical Engineering Journal* **2024**, *484*, 149213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149213>.
- (23) Xiong, L.; Tang, J. Strategies and Challenges on Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Organic Substances. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11* (8), 2003216. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202003216>.
- (24) Fujihira, M.; Satoh, Y.; Osa, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature* **1981**, *293* (5829), 206-208. DOI: 10.1038/293206a0.
- (25) da Silva, M. A. R.; Tarakina, N. V.; Filho, J. B. G.; Cunha, C. S.; Rocha, G. F. S. R.; Diab, G. A. A.; Ando, R. A.; Savateev, O.; Agirrezabal-Telleria, I.; Silva, I. F.; et al. Single-Atoms on Crystalline Carbon Nitrides for Selective C–H Photooxidation: A Bridge to Achieve Homogeneous Pathways in Heterogeneous Materials. *Advanced Materials* **2023**, *35* (52), 2304152. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202304152> (accessed 2024/07/01).
- (26) Belousov, A. S.; Suleimanov, E. V. Application of metal–organic frameworks as an alternative to metal oxide-based photocatalysts for the production of industrially important organic chemicals. *Green Chemistry* **2021**, *23* (17), 6172-6204, 10.1039/D1GC01690C. DOI: 10.1039/D1GC01690C.
- (27) Gao, M.-Y.; Bai, H.; Cui, X.; Liu, S.; Ling, S.; Kong, T.; Bai, B.; Hu, C.; Dai, Y.; Zhao, Y.; et al. Precisely Tailoring Heterometallic Polyoxotitanium Clusters

- for the Efficient and Selective Photocatalytic Oxidation of Hydrocarbons. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (52), e202215540. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202215540>.
- (28) Chen, L.; Tang, J.; Song, L.-N.; Chen, P.; He, J.; Au, C.-T.; Yin, S.-F. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *242*, 379-388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.025>.
- (29) Sýkora, J.; Pado, M.; Tatarko, M.; Izakovič, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *110* (2), 167-175. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00182-2).
- (30) Abdulaeva, I. A.; Filatov, M. A.; Kechiche, A.; Bessmertnykh-Lemeune, A. Indium Imidazo[4,5,-b]porphyrins as Photocatalysts for Oxidation of Sulfides. *Molecules* **2025**, *30* (4), 864.
- (31) Hoffmann, N. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (3), 1052-1103. DOI: 10.1021/cr0680336.
- (32) Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (10), 3480-3524, 10.1039/C3CS60282F. DOI: 10.1039/C3CS60282F.
- (33) Gavriilidis, A.; Constantinou, A.; Hellgardt, K.; Hii, K. K.; Hutchings, G. J.; Brett, G. L.; Kuhn, S.; Marsden, S. P. Aerobic oxidations in flow: opportunities for the fine chemicals and pharmaceuticals industries. *Reaction Chemistry & Engineering* **2016**, *1* (6), 595-612, 10.1039/C6RE00155F. DOI: 10.1039/C6RE00155F.
- (34) Bergman, R. G. C-H activation. *Nature* **2007**, *446* (7134), 391-393. DOI: 10.1038/446391a.
- (35) Noyori, R. Pursuing practical elegance in chemical synthesis. *Chemical Communications* **2005**, (14), 1807-1811, 10.1039/B502713F. DOI: 10.1039/B502713F.
- (36) Lewis, R. J.; Hutchings, G. J. Selective Oxidation Using In Situ-Generated Hydrogen Peroxide. *Accounts of Chemical Research* **2024**, *57* (1), 106-119. DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00581.
- (37) Goyal, R.; Omvir, S.; Ankit, A.; Chanchal, S.; and Sarkar, B. Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process. *Catalysis Reviews* **2022**, *64* (2), 229-285. DOI: 10.1080/01614940.2020.1796190.
- (38) Rocha, G. F. S. R.; da Silva, M. A. R.; Rogolino, A.; Diab, G. A. A.; Noletto, L. F. G.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F. Carbon nitride based materials: more than just a support for single-atom catalysis. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52* (15), 4878-4932, 10.1039/D2CS00806H. DOI: 10.1039/D2CS00806H.
- (39) LIEBIG, J. Über einige Stickstoff - Verbindungen. *Annalen der Pharmacie* **1834**, *10* (1), 1-47. DOI: <https://doi.org/10.1002/jlac.18340100102>.

- (40) Miller, T. S.; Jorge, A. B.; Suter, T. M.; Sella, A.; Corà, F.; McMillan, P. F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (24), 15613-15638, 10.1039/C7CP02711G. DOI: 10.1039/C7CP02711G.
- (41) Pauling, L.; Sturdivant, J. H. The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1937**, *23* (12), 615-620. DOI: doi:10.1073/pnas.23.12.615.
- (42) Liu, A. Y.; Cohen, M. L. Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science* **1989**, *245* (4920), 841-842. DOI: doi:10.1126/science.245.4920.841.
- (43) Muhl, S.; Méndez, J. M. A review of the preparation of carbon nitride films. *Diamond and Related Materials* **1999**, *8* (10), 1809-1830. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00142-9).
- (44) Groenewolt, M.; Antonietti, M. Synthesis of g-C₃N₄ Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. *Advanced Materials* **2005**, *17* (14), 1789-1792. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200401756> (accessed 2025/01/14).
- (45) Montigaud, H.; Tanguy, B.; Demazeau, G.; Alves, I.; Courjault, S. C₃N₄: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C₃N₄ graphitic form. *Journal of Materials Science* **2000**, *35* (10), 2547-2552. DOI: 10.1023/A:1004798509417.
- (46) Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel–Crafts Reaction of Benzene. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (27), 4467-4471. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200600412> (accessed 2025/01/14).
- (47) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanebe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials* **2009**, *8* (1), 76-80. DOI: 10.1038/nmat2317.
- (48) Anjumol, K. S.; Joy, J.; Mathew, S. S.; Maria, H. J.; Spatenka, P.; Thomas, S. Chapter 4 - Graphitic carbon nitride-based nanocomposites. In *Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride*, Thomas, S., Anas, S., Joy, J. Eds.; Elsevier, 2023; pp 59-76.
- (49) Wang, E. G. Research on carbon nitrides. *Progress in Materials Science* **1997**, *41* (5), 241-298. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(97\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(97)00027-3).
- (50) Inagaki, M.; Tsumura, T.; Kinumoto, T.; Toyoda, M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon* **2019**, *141*, 580-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.082>.
- (51) Maru, B. A.; Joshi, R.; Rao, V. J.; Kane, S.; Modi, C. K. Facile single-pot synthesis of Fe-doped nitrogen-rich graphitic carbon nitride (Fe₂O₃/g-C₃N₄) bifunctional photocatalysts derived from urea for white LED-mediated Aldol condensation reaction. *Inorganic Chemistry Communications* **2025**, *173*, 113846. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113846>.
- (52) Zong, X.; Niu, L.; Jiang, W.; Yu, Y.; An, L.; Qu, D.; Wang, X.; Sun, Z. Constructing creatinine-derived moiety as donor block for carbon nitride

- photocatalyst with extended absorption and spatial charge separation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *291*, 120099. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120099>.
- (53) Wang, Y.; He, F.; Chen, L.; Shang, J.; Wang, J.; Wang, S.; Song, H.; Zhang, J.; Zhao, C.; Wang, S.; et al. Acidification and bubble template derived porous g-C₃N₄ for efficient photodegradation and hydrogen evolution. *Chinese Chemical Letters* **2020**, *31* (10), 2668-2672. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.08.003>.
- (54) Qu, B.; Li, P.; Bai, L.; Qu, Y.; Li, Z.; Zhang, Z.; Zheng, B.; Sun, J.; Jing, L. Atomically Dispersed Zn□N₅ Sites Immobilized on g-C₃N₄ Nanosheets for Ultrasensitive Selective Detection of Phenanthrene by Dual Ratiometric Fluorescence. *Advanced Materials* **2023**, *35* (15), 2211575. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202211575> (accessed 2025/12/10).
- (55) Shiraishi, Y.; Kofuji, Y.; Sakamoto, H.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Effects of Surface Defects on Photocatalytic H₂O₂ Production by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride under Visible Light Irradiation. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (5), 3058-3066. DOI: 10.1021/acscatal.5b00408.
- (56) Shiraishi, Y.; Kanazawa, S.; Sugano, Y.; Tsukamoto, D.; Sakamoto, H.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Photocatalyst Activated by Visible Light. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (3), 774-780. DOI: 10.1021/cs401208c.
- (57) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (41), 4893-4908, 10.1039/B800274F. DOI: 10.1039/B800274F.
- (58) Chen, Z.; Savateev, A.; Pronkin, S.; Papaefthimiou, V.; Wolff, C.; Willinger, M. G.; Willinger, E.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D. “The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly(heptazine imide) Salts. *Advanced Materials* **2017**, *29* (32), 1700555, <https://doi.org/10.1002/adma.201700555>. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201700555> (accessed 2023/07/05).
- (59) Zhang, G.; Li, G.; Lan, Z.-A.; Lin, L.; Savateev, A.; Heil, T.; Zafeirotos, S.; Wang, X.; Antonietti, M. Optimizing Optical Absorption, Exciton Dissociation, and Charge Transfer of a Polymeric Carbon Nitride with Ultrahigh Solar Hydrogen Production Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (43), 13445-13449. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201706870> (accessed 2025/12/10).
- (60) Chen, Y.; He, L.; Tan, H.-R.; Lin, X.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Molten salt synthesis of a highly crystalline graphitic carbon nitride homojunction from a deep eutectic solvent for selective photocatalytic oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11* (23), 12342-12353, 10.1039/D3TA01460F. DOI: 10.1039/D3TA01460F.

- (61) Mazzanti, S.; Savateev, A. Emerging Concepts in Carbon Nitride Organic Photocatalysis. *Chempluschem* **2020**, *85* (11), 2499-2517. DOI: 10.1002/cplu.202000606 From NLM.
- (62) Chen, X.; Li, Y.; Yuan, Y.; Lin, W. What size of Cun clusters loaded on poly(heptazine imide) have better catalytic performance for acetylene semi-hydrogenation? *Molecular Catalysis* **2024**, *569*, 114605. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114605>.
- (63) Teng, Z.; Tu, Y.; Jian, N.; Zhang, Q.; Lu, Y.-R.; Li, L.; Cao, Z.; Ao, Y.; Liu, M.; Yan, Y.; et al. Visible-Light-Driven Selective Mineralization of Organohalides on Spatially Close Au Single-Atom and Nanocluster Neighbors Over Poly(Heptazine Imides). *Angewandte Chemie International Edition* **2025**, *64* (33), e202507654. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202507654> (accessed 2025/12/10).
- (64) García-Baldoví, A.; Cabrero Antonino, M.; Peng, L.; Tian, L.; Goberna-Ferrón, S.; Sastre, G.; García, H.; Antonietti, M.; Primo, A. Synergistic Effect on the Photocatalytic CO₂ Hydrogenation to Methanol Using Dual Co–Cu Single Atom Poly(heptazine imide): Influence of Pressure on Product Selectivity. *ACS Catalysis* **2025**, *15* (11), 9584-9596. DOI: 10.1021/acscatal.5c00827.
- (65) Chen, F.; Jiang, X.; Zhang, L.; Lang, R.; Qiao, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* **2018**, *39* (5), 893-898. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63047-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63047-5).
- (66) Zhang, J.; Wang, W.; Chen, X.; Jin, J.; Yan, X.; Huang, J. Single-Atom Ni Supported on TiO₂ for Catalyzing Hydrogen Storage in MgH₂. *Journal of the American Chemical Society* **2024**, *146* (15), 10432-10442. DOI: 10.1021/jacs.3c13970.
- (67) Qiu, Y.; Wu, Y.; Wei, X.; Luo, X.; Jiang, W.; Zheng, L.; Gu, W.; Zhu, C.; Yamauchi, Y. Improvement in ORR Durability of Fe Single-Atom Carbon Catalysts Hybridized with CeO₂ Nanozyme. *Nano Letters* **2024**, *24* (29), 9034-9041. DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c02178.
- (68) Zhang, S.; Chang, X.; Zhou, L.; Liu, X.; Zhang, J. Stabilizing Single-Atom Pt on Fe₂O₃ Nanosheets by Constructing Oxygen Vacancies for Ultrafast H₂ Sensing. *ACS Sensors* **2024**, *9* (4), 2101-2109. DOI: 10.1021/acssensors.4c00162.
- (69) Liu, H.; Li, J.; Liang, X.; Ren, H.; Yin, H.; Wang, L.; Yang, D.; Wang, D.; Li, Y. Encapsulation of Pd Single-Atom Sites in Zeolite for Highly Efficient Semihydrogenation of Alkynes. *Journal of the American Chemical Society* **2024**, *146* (34), 24033-24041. DOI: 10.1021/jacs.4c07674.
- (70) Zeng, L.; Cheng, K.; Sun, F.; Fan, Q.; Li, L.; Zhang, Q.; Wei, Y.; Zhou, W.; Kang, J.; Zhang, Q.; et al. Stable anchoring of single rhodium atoms by indium in zeolite alkane dehydrogenation catalysts. *Science* **2024**, *383* (6686), 998-1004. DOI: 10.1126/science.adk5195 (accessed 2025/12/11).
- (71) Zhao, T.; Niu, B.; An, W.; Li, B.; Li, G.; Shui, Z.; Duan, X.; Zhang, Z.; Cheng, J.; Hao, Z. Highly efficient and stable single-atom Cu encapsulated in silicalite-1 zeolite for selective catalytic oxidation of nitrogen-containing VOCs. *Applied*

Catalysis B: Environment and Energy **2025**, *371*, 125277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125277>.

(72) Guo, M.; Meng, Q.; Gao, M.-L.; Zheng, L.; Li, Q.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. Single-Atom Pt Loaded on MOF-Derived Porous TiO₂ with Maxim-Ized Pt Atom Utilization for Selective Hydrogenation of Halonitro-benzene. *Angewandte Chemie International Edition* **2025**, *64* (7), e202418964. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202418964> (accessed 2025/12/11).

(73) Guo, X.; Xu, H.; Qiu, Z.; Li, Q.; Li, N.; Yang, Z.; Li, W.; Lian, Y.; Li, Q.; Sui, Y.; et al. Heteroatom-Modulated Asymmetric Cobalt Single-Atom Catalysts on MOF-Derived Carbon Enabling Durable Zinc-Iodine Batteries. *Advanced Materials* **2025**, *37* (45), e14035. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202514035> (accessed 2025/12/11).

(74) Wen, M.; Sun, N.; Jiao, L.; Zang, S.-Q.; Jiang, H.-L. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of MOF-Based Single-Atom Ni Catalyst for CO₂ Electroreduction at Ampere-Level Current. *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, *63* (10), e202318338. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202318338> (accessed 2025/12/11).

(75) Chen, J.; Yan, Z.; Ding, Y.; Wang, G.; Li, C.; Xu, Z. W single-atom mediated singlet oxygen formation on carbon nitride for powerful photocatalytic abatement of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2024**, *496*, 154238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154238>.

(76) Zhang, D.; Zhang, C.; Zhao, G.; Gao, Y.; Zhuang, T.; Lv, Z. Single-atom Pt supported on defective graphitic carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen production. *Chemical Engineering Journal* **2025**, *505*, 159567. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159567>.

(77) Roy, S.; Li, Z.; Chen, Z.; Mata, A. C.; Kumar, P.; Sarma, S. C.; Teixeira, I. F.; Silva, I. F.; Gao, G.; Tarakina, N. V.; et al. Cooperative Copper Single-Atom Catalyst in 2D Carbon Nitride for Enhanced CO₂ Electrolysis to Methane. *Advanced Materials* **2024**, *36* (13), 2300713. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202300713> (accessed 2025/12/11).

(78) da Silva, M. A. R.; Silva, I. F.; Xue, Q.; Lo, B. T. W.; Tarakina, N. V.; Nunes, B. N.; Adler, P.; Sahoo, S. K.; Bahnemann, D. W.; López-Salas, N.; et al. Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *304*, 120965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120965>.

(79) Mouanni, S.; Mazari, T.; Benadji, S.; Dermeche, L.; Marchal-Roch, C.; Rabia, C. Simple and Green Adipic Acid Synthesis from Cyclohexanone and/or Cyclohexanol Oxidation with Efficient (NH₄)_xHyMzPMo12O₄₀ (M: Fe, Co, Ni) Catalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis; 2018: BCREC Volume 13 Issue 2 Year 2018 (August 2018)* **2018**. DOI: 10.9767/bcrec.13.2.1749.386-392.

(80) Wang, X.; Bian, W.; Ma, Y.; Liu, Y.; Wang, Z.; Shi, C.; Lin, H.; Liu, Y.; Huang, H.; Kang, Z. Hydroxyl-terminated carbon dots for efficient conversion of

- cyclohexane to adipic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, *591*, 281-289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.021>.
- (81) Li, K.; Liu, Y.; He, B.; Wei, S.; Yan, R.; Zhang, R.; Liu, R. Rational design of crystallinity and composition-tunable graphitic carbon nitride for enhanced aerobic cyclohexane oxidation under solvent-free conditions. *Applied Surface Science* **2025**, *712*, 164181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164181>.
- (82) Huo, H.; Guo, B.; Ma, G.; Xiang, Y.; Lv, H.; Li, S.; Liu, Z.; Huang, F.; Xu, Y.; Zhang, F. Recent progress in strategies to enhance the photocatalytic oxidation performance of cyclohexane. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2024**, *12* (5), 113504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113504>.
- (83) Shahzeydi, A.; Ghiaci, M.; Farrokhpour, H.; Shahvar, A.; Sun, M.; Saraji, M. Facile and green synthesis of copper nanoparticles loaded on the amorphous carbon nitride for the oxidation of cyclohexane. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *370*, 1310-1321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.227>.
- (84) Wang, J.; Yang, J.; Zeng, S.; Liu, H.; Li, F.; Xie, H.; Tang, S.; Fu, Z.; Li, Y. Efficient photocatalytic oxidation of cyclohexane to KA oil by carbon nitride hybridized decatungstate under visible light. *Journal of Catalysis* **2025**, *443*, 115996. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2025.115996>.
- (85) Yuan, E.; Yu, Y.; Shi, G.; Jian, P.; Hou, X.; Wu, C. Fabrication of single Co sites in graphitic carbon nitride via the ion exchange to boost aerobic cyclohexane oxidation. *Carbon* **2024**, *217*, 118612. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118612>.
- (86) Schlomberg, H.; Kröger, J.; Savasci, G.; Terban, M. W.; Bette, S.; Moudrakovski, I.; Duppel, V.; Podjaski, F.; Siegel, R.; Senker, J.; et al. Structural Insights into Poly(Heptazine Imides): A Light-Storing Carbon Nitride Material for Dark Photocatalysis. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (18), 7478-7486. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02199.
- (87) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (23), 6814-6817. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- (88) Fujisaki, H.; Ishizuka, T.; Kotani, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Kojima, T. Selective methane oxidation by molecular iron catalysts in aqueous medium. *Nature* **2023**, *616* (7957), 476-481. DOI: 10.1038/s41586-023-05821-2.
- (89) Yang, L.; Lin, H.; Fang, Z.; Yang, Y.; Liu, X.; Ouyang, G. Recent advances on methane partial oxidation toward oxygenates under mild conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, *184*, 113561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113561>.
- (90) Schwach, P.; Pan, X.; Bao, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (13), 8497-8520. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00715.
- (91) Sher Shah, M. S. A.; Oh, C.; Park, H.; Hwang, Y. J.; Ma, M.; Park, J. H. Catalytic Oxidation of Methane to Oxygenated Products: Recent Advancements and Prospects for Electrocatalytic and Photocatalytic Conversion at Low

- Temperatures. *Advanced Science* **2020**, *7* (23), 2001946. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202001946>.
- (92) Horn, R.; Schlögl, R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Letters* **2015**, *145* (1), 23-39. DOI: 10.1007/s10562-014-1417-z.
- (93) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic chemistry*; Oxford university press, 2012.
- (94) Mar, K. A.; Unger, C.; Walderdorff, L.; Butler, T. Beyond CO₂ equivalence: The impacts of methane on climate, ecosystems, and health. *Environmental Science & Policy* **2022**, *134*, 127-136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.03.027>.
- (95) Dummer, N. F.; Willock, D. J.; He, Q.; Howard, M. J.; Lewis, R. J.; Qi, G.; Taylor, S. H.; Xu, J.; Bethell, D.; Kiely, C. J.; et al. Methane Oxidation to Methanol. *Chemical Reviews* **2023**, *123* (9), 6359-6411. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00439.
- (96) Agency, I. E. *Methane Tracker Database*. IEA, 2023. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/methane-tracker-data-explorer> (accessed).
- (97) Wu, X.; Zhang, Y.; Han, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Cheng, X.; Zhong, P.; Yuan, X.; Zhang, Y.; Li, Z. Advances in methane emissions from agricultural sources: Part I. Accounting and mitigation. *Journal of Environmental Sciences* **2024**, *140*, 279-291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.029>.
- (98) Ritchie, H.; Rosado, P. Fossil fuels. *Our World in Data*.
- (99) da Silva, M. A. R.; Cunha, C. S.; Silva, L. L. B.; Farias, I. G.; Teixeira, I. F. Chlorine-mediated methane activation: an efficient photocatalytic pathway to valuable chemicals. *Chemical Communications* **2025**, 10.1039/D4CC06303A. DOI: 10.1039/D4CC06303A.
- (100) Hou, K.; Hughes, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82* (1), 311-328. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3).
- (101) Iulianelli, A.; Simona, L.; Jennifer, W.; and Basile, A. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catalysis Reviews* **2016**, *58* (1), 1-35. DOI: 10.1080/01614940.2015.1099882.
- (102) Dry, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today* **2002**, *71* (3), 227-241. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9).
- (103) da Silva, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Processing Technology* **2016**, *145*, 42-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.023>.
- (104) Shen, K.; Kumari, S.; Huang, Y.-C.; Jang, J.; Sautet, P.; Morales-Guio, C. G. Electrochemical Oxidation of Methane to Methanol on Electrodeposited Transition Metal Oxides. *Journal of the American Chemical Society* **2023**, *145* (12), 6927-6943. DOI: 10.1021/jacs.3c00441.

- (105) Deng, J.; Lin, S.-C.; Fuller, J.; Iñiguez, J. A.; Xiang, D.; Yang, D.; Chan, G.; Chen, H. M.; Alexandrova, A. N.; Liu, C. Ambient methane functionalization initiated by electrochemical oxidation of a vanadium (V)-oxo dimer. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 3686. DOI: 10.1038/s41467-020-17494-w.
- (106) Oh, C.; Kim, J.; Hwang, Y. J.; Ma, M.; Park, J. H. Electrocatalytic methane oxidation on Co₃O₄- incorporated ZrO₂ nanotube powder. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *283*, 119653. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119653>.
- (107) Su, Z.-Y.; Jiang, H.-M.; Han, Z.-W.; Zhang, L.-T.; Tang, Y.; Wan, P.-Y.; Khan, Z. U. H.; Chen, Y.-M. Direct Conversion of Methane to Methanol on LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O₃ Anode in Aqueous Ionic Liquid. *International Journal of Electrochemical Science* **2022**, *17* (11), 221161. DOI: <https://doi.org/10.20964/2022.11.68>.
- (108) Coutard, N.; Goldberg, J. M.; Valle, H. U.; Cao, Y.; Jia, X.; Jeffrey, P. D.; Gunnoe, T. B.; Groves, J. T. Aerobic Partial Oxidation of Alkanes Using Photodriven Iron Catalysis. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61* (2), 759-766. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03086.
- (109) Ohkubo, K.; Hirose, K. Light-Driven C–H Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Molecular Oxygen Using a Perfluorinated Solvent. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (8), 2126-2129. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201710945>.
- (110) Zhai, G.; Yang, S.; Chen, Y.; Xu, J.; Si, S.; Zhang, H.; Liu, Y.; Ma, J.; Sun, X.; Huang, W.; et al. Direct Photocatalytic Oxidation of Methane to Formic Acid with High Selectivity via a Concerted Proton–Electron Transfer Process. *Journal of the American Chemical Society* **2025**, *147* (3), 2444-2454. DOI: 10.1021/jacs.4c12758.
- (111) da Silva, M. A. R.; Gil, J. C.; Tarakina, N. V.; Silva, G. T. S. T.; Filho, J. B. G.; Krambrock, K.; Antonietti, M.; Ribeiro, C.; Teixeira, I. F. Selective methane photooxidation into methanol under mild conditions promoted by highly dispersed Cu atoms on crystalline carbon nitrides. *Chemical Communications* **2022**, *58* (53), 7419-7422, 10.1039/D2CC01757A. DOI: 10.1039/D2CC01757A.
- (112) Zhu, Z.; Guo, W.; Zhang, Y.; Pan, C.; Xu, J.; Zhu, Y.; Lou, Y. Research progress on methane conversion coupling photocatalysis and thermocatalysis. *Carbon Energy* **2021**, *3* (4), 519-540. DOI: <https://doi.org/10.1002/cey2.127> (accessed 2025/04/01).
- (113) Zhu, Y.; Chen, S.; Fang, S.; Li, Z.; Wang, C.; Hu, Y. H. Distinct Pathways in Visible-Light Driven Thermo-Photo Catalytic Methane Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12* (31), 7459-7465. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c02053.
- (114) Dhandole, L. K.; Kim, S. H.; Moon, G.-h. Understanding (photo)electrocatalysis for the conversion of methane to valuable chemicals through partial oxidation processes. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (37), 19107-19128, 10.1039/D2TA02257E. DOI: 10.1039/D2TA02257E.

- (115) Amano, F.; Suzuki, S.; Tsushiro, K.; Ito, J.; Naito, T.; Kubota, H. Photoelectrochemical Conversion of Methane to Ethane and Hydrogen under Visible Light Using Functionalized Tungsten Trioxide Photoanodes with Proton Exchange Membrane. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2024**, *16* (19), 24631-24640. DOI: 10.1021/acsami.4c02713.
- (116) Bulushev, D. A.; Ross, J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem* **2018**, *11* (5), 821-836. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201702075>.
- (117) Bagherzadeh Mostaghimi, A. H.; Al-Attas, T. A.; Kibria, M. G.; Siahrostami, S. A review on electrocatalytic oxidation of methane to oxygenates. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (31), 15575-15590, 10.1039/D0TA03758C. DOI: 10.1039/D0TA03758C.
- (118) Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (15), 4013-4029. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>.
- (119) Álvarez, A.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Bavykina, A. V.; Wezendonk, T. A.; Makkee, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (14), 9804-9838. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00816.
- (120) Reutemann, W.; Kieczka, H. Formic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- (121) Dai, Z.-Y.; Zhang, S.-Q.; Hong, X.; Wang, P.-S.; Gong, L.-Z. A practical FeCl₃/HCl photocatalyst for versatile aliphatic C–H functionalization. *Chem Catalysis* **2022**, *2* (5), 1211-1222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.03.020>.
- (122) Rogolino, A.; Filho, J. B. G.; Fritsch, L.; Ardisson, J. D.; da Silva, M. A. R.; Atta Diab, G. A.; Silva, I. F.; Moraes, C. A. F.; Forim, M. R.; Bauer, M.; et al. Direct Synthesis of Acetone by Aerobic Propane Oxidation Promoted by Photoactive Iron(III) Chloride under Mild Conditions. *ACS Catalysis* **2023**, *13* (13), 8662-8669. DOI: 10.1021/acscatal.3c02092.
- (123) Huang, J.; Liu, Y.; Tian, X.; Ni, S.-F.; Li, S.; Zhang, Z.-H.; Li, D.; Liu, S. Visible light-induced FeCl₃-catalyzed chlorination of C–H bonds with MgCl₂. *Green Chemistry* **2024**, *26* (11), 6559-6569, 10.1039/D4GC00664J. DOI: 10.1039/D4GC00664J.
- (124) O'Dowd, K.; Pillai, S. C. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8* (5), 104063. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>.
- (125) Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* **1999**, *54* (2), 309-319. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00192-3).