



Universidade Federal De São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química

Pietra Flores Rainho Martins

**O Poder do Sol na Palma da Mão: Perspectivas Homogêneas e
Heterogêneas Acerca da Transferência de Hidrogênio
Fotocatalítica**

Trabalho de Conclusão de Curso

São Carlos – SP
2026

Pietra Flores Rainho Martins

O Poder do Sol na Palma da Mão: Perspectivas Homogêneas e Heterogêneas Acerca da Transferência de Hidrogênio Fotocatalítica

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira

São Carlos – SP
2026



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 15/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

PIETRA FLORES RAINHO MARTINS

**O PODER DO SOL NA PALMA DA MÃO: PERSPECTIVAS HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS ACERCA DA
TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO FOTOCATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 26 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Sérgio Augusto Venturinelli Jannuzzi
Membro da Banca 2	Dr. Walker Vinícius Ferreira do Carmo Batista



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 29/06/2026, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2334650** e o código CRC **AB74029C**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2334650

AGRADECIMENTOS

Não é possível iniciar meus agradecimentos de outra forma que não falando daqueles que me conceberam não só a existência, mas também o amor, a compaixão e os valores pelos quais aprendi a viver plenamente. À minha mãe, Valéria Flores, agradeço por nunca permitir que eu me sinta sozinha. Ao meu pai, Armando Rainho, agradeço por nunca permitir que eu duvidasse da minha capacidade. Eu serei eternamente grata por todo o amor, suporte e acolhimento incondicionais com os quais vocês me criaram, e tenho a vocês dedicadas todas as minhas conquistas, pois nada seria alcançável sem os seus braços e abraços. Agradeço a sorte de tê-los como pais. Ao meu irmão, Armandinho, agradeço por aparecer na minha vida de maneira inesperada, melhorando todos os aspectos dela desde a primeira vez que te segurei no colo.

Aos meus professores, do ensino fundamental ao médio, deixo meus profundos agradecimentos por seu papel crucial em me moldar como estudante, me fornecendo as bases para que eu chegasse até aqui. Em especial, agradeço a Wladimir, por me introduzir de maneira magnífica ao mundo da química, a Rodrigo Ávila, por me encorajar a tentar uma vaga na UFSCar e a Andreza, por todo o auxílio emocional (e broncas bem-intencionadas) na época pré-vestibular. Agradeço também aos amigos de escola que permaneceram ao meu lado, em especial à Barbara. Obrigada por vivenciar todas essas fases ao meu lado; é acolhedor saber que viveremos muitas outras, sempre juntas. A vida é muito melhor e mais fácil com a sua companhia.

Aos meus amigos de graduação, obrigada por também terem escolhido este curso, pois não sei o que teria sido de mim sem vocês. Fernanda, obrigada por ser minha dupla oficial na graduação, me salvando do apuro de me estressar em trabalhos em grupo, e por todos os doces de emergência. Rafael, sou muito grata por sua amizade, e em especial todos os seus esforços em melhorar meu humor pós-provas. Habner, obrigada por ter sido meu primeiro porto seguro em São Carlos, sua amizade foi e sempre será essencial para mim. Gustavo, que sempre faz questão de usar seu pequeno estoque de paciência quando precisa me ensinar algo, obrigada por todo o carinho, zelo e amor que você demonstra, sua companhia torna meus dias mais felizes. Henrique, te agradeço imensamente por todo o amor e companheirismo, especialmente no último ano; obrigada por ser minha âncora ao mundo real quando estou no meio do ciclone. Lhes agradeço profundamente por tornarem até as longas e torturantes horas pré-provas na BCo em memórias que lembrarei saudosamente pelo resto da vida.

De maneira especial, agradeço ao Prof. Dr. Ivo Teixeira por me guiar ao longo desta jornada acadêmica. Serei eternamente grata por todo acolhimento, orientação, presença e confiança em mim e em meu trabalho, saber que o senhor viu algo em mim sempre me impulsionou a dar o meu melhor. Agradeço por me permitir fazer parte do LabIvo, onde aprendi tudo o que sei, em especial, como a ciência se faz em conjunto. Obrigada, Guilherme, por toda a paciência e disposição que sempre me ofereceu ao me ensinar, sem nunca me fazer sentir menos capaz por não saber algo, e por sua amizade. Marcos e Luana, a companhia de vocês foi crucial em um dos períodos mais desafiadores da minha vida. Sou extremamente grata pela amizade, pelos conselhos e pelo carinho de vocês. Carla, nunca serei capaz de expressar a gratidão que sinto por tê-la em minha vida. Obrigada por sempre estar aqui, não importa a situação, e especialmente por este título e todos os outros “torós de ideias” de que eu precisei para o desenvolvimento desta monografia. Com vocês tenho um espelho claro do que almejo ser.

Agradeço imensamente à UFSCar por viabilizar que meus sonhos se tornassem realidade. A todos os professores, técnicos e funcionários que todo dia, direta ou indiretamente, permitem o avanço excepcional da ciência em nosso país.

Por fim, agradeço ao meu gato, Marriel, que acabou de pisar em meu teclado expressando sua indignação por ainda não ter sido citado. Obrigada por ter sido meu companheiro fiel durante a escrita desta monografia.

“Os que sonham de dia conhecem muitas coisas que escapam aos que sonham apenas de noite.” (Edgar Allan Poe)

RESUMO

Compondo cerca de 25% de todos os processos industriais, a hidrogenação catalítica convencional depende do uso de hidrogênio gasoso, majoritariamente produzido via reforma a vapor do metano, além de altas temperaturas e pressões. Nesse contexto, a transferência fotocatalítica de hidrogênio surge como uma abordagem refinada, utilizando energia solar para promover a transferência *in situ* de hidrogênio a partir de moléculas doadoras diretamente a substratos insaturados, através de catalisadores ativos no espectro visível. Esta revisão apresenta um panorama dos avanços recentes na área de transferência de hidrogênio via fotocatalise, sob a perspectiva de sistemas homogêneos e heterogêneos, destacando as principais estratégias de designs catalíticos e possíveis pontes entre as áreas. A discussão foi conduzida através da revisão da literatura publicada entre 2020 e 2026 no tema de hidrogenações fotocatalíticas via transferência de hidrogênio. Os estudos analisados evidenciam que sistemas homogêneos se destacam na catálise assimétrica, possibilitando um controle fino da enantiosseletividade com total eficiência atômica, enquanto sistemas heterogêneos apresentam vantagens relacionadas à estabilidade, reciclabilidade, e à altas taxas de conversão em tempos reacionais reduzidos. Entre essas abordagens, a fotocatalise baseada em *single atoms* metálicos suportados em semicondutores surge como estratégia promissora para a integração da alta eficiência atômica característica de sistemas moleculares à robustez de materiais semicondutores. Por fim, observa-se uma tendência crescente em ambas as áreas em direção ao uso da água como fonte de hidrogênio ideal, impulsionadas por sua abundância, baixo custo e sustentabilidade.

ABSTRACT

Accounting for approximately 25% of all industrial processes, conventional catalytic hydrogenation relies on gaseous hydrogen, which is predominantly produced through steam methane reforming, as well as elevated temperatures and pressures. In this context, photocatalytic transfer hydrogenation emerges as a refined approach, utilizing solar energy to promote the in situ hydrogen transfer from donor molecules directly to unsaturated substrates through visible-light-active catalysts. This review provides an overview of recent advances in photocatalytic hydrogen transfer from the perspectives of both homogeneous and heterogeneous systems, highlighting the main catalyst design strategies and potential bridges between these fields. The discussion was conducted through a review of published articles between 2020 and 2026 on molecular hydrogen-free photocatalytic hydrogenation processes. The analyzed studies demonstrated that homogeneous systems excel in asymmetric catalysis, enabling fine control over enantioselectivity with complete atomic efficiency, whereas heterogeneous systems offer advantages related to stability, recyclability, high conversions rates within shorter reaction times. Among these approaches, single-atom catalysis emerges as a promising strategy for integrating high atomic efficiency, characteristic of molecular systems, with the robustness of semiconductor materials. Finally, a growing trend can be observed in both fields towards the use of water as the ideal hydrogen source, driven by its abundance, low cost, and sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de hidrogenação convencional (TCH). Autoral.	2
Figura 2: Produção de hidrogênio por tecnologia ao longo dos anos na década atual. Adaptado de <i>The 2025 Global Hydrogen Review</i> . ¹³	2
Figura 3: Gráfico representativo do número de artigos publicados na área de “ <i>Hydrogen Transfer</i> ” nos últimos 20 anos. Fonte: Web of Science.	3
Figura 4: Fontes globais de energia de 2000 a 2024. Adaptado de <i>The State of Clean Energy in 10 charts</i> . ³⁰	4
Figura 5: Transferência de hidrogênio fotocatalítica direta (verde) e indireta (vermelho). Autoral.	4
Figura 6: Esquema demonstrando as principais vantagens (em verde), desvantagens (em vermelho) e aplicações (em roxo) da catálise homogênea (à esquerda) e heterogênea (à direita) Autoral.	6
Figura 8: Esquema de fotossíntese natural. Autoral.	7
Figura 9: Esquema dos orbitais moleculares discretos nos estados fundamental (à esquerda) e excitado (à direita). Adaptado de Behera <i>et al.</i> ⁵⁴	8
Figura 10: Diagramas dos orbitais moleculares de um composto de coordenação; a) transições eletrônicas permitidas entre o metal e o ligante; b) diagrama de Jablonski representando o ISC do estado singlete (¹ MLCT) ao estado tripleto (³ MLCT), e as possíveis recombinações radiativas (cunha cheia) e não-radiativas (cunha tracejada). Adaptado de Müller <i>et al.</i> ⁵⁵	9
Figura 11: Redução de carbonilas e iminas com um fotocatalisador de irídio e a benzimidazolina como doadora de hidrogênio. Adaptado de Dang <i>et al.</i> ⁶⁶	11
Figura 12: Ciclo catalítico para a transferência de hidrogênio fotocatalítica utilizando antroquinona como catalisador, tiol como cocatalisador e amônia-borano como fonte primária de hidrogênio. Adaptado de Rivera-Chao <i>et al.</i> ⁶⁷	12
Figura 13: Comparação entre os sistemas onde a) o complexo apresenta alto impedimento estérico, sendo mais acessível a olefinas terminais; adaptado de Schreier <i>et al.</i> ⁵⁶ e b) o complexo apresenta baixo impedimento estérico, acessando olefinas internas; adaptado de Hu <i>et al.</i> ⁶⁹	14
Figura 14: Condições reacionais da PCHT propostas por Saha, onde o complexo quiral é capaz de realizar a transferência de hidrogênio assimétrica. Adaptado de Saha <i>et al.</i> ⁷⁶	15

Figura 15: Condições reacionais da PCHT propostas por Kattamuri, onde o fotocatalisador de ferro e o tiol trabalham juntos para hidrogenar um alqueno. Adaptado de Kattamuri <i>et al.</i> ⁷⁷	16
Figura 16: Mecanismo geral para a PCHT proposta por Studer, utilizando ambos hidrogênios na água para a redução de um alqueno. Adaptado de Studer <i>et al.</i> ⁸¹	17
Figura 17: Mecanismo proposto do sistema fotocatalítico dual para a hidrogenação de olefinas aromáticas com hidrogênios provenientes da água. Adaptado de Lloret-Fillol <i>et al.</i> ⁸²	18
Figura 18: Esquema de bandas de semicondutores e comparação entre a força de Coulomb e a força gravitacional; a) bandas de um semiconductor pré-irradiação, com elétrons na banda de valência; b) bandas de um semiconductor durante a irradiação, com elétrons na banda de condução, sofrendo recombinação em função da força de Coulomb; c) bola de golfe caindo em função da força gravitacional. Autoral.	19
Figura 19: Tipos de alinhamentos de banda em heterojunções. a) Tipo I; b) Tipo II. Adaptado de Salazar-Marín <i>et al.</i> ⁹¹	21
Figura 20: Mecanismos de transferência de carga em heterojunções. a) <i>Z-Scheme</i> tradicional; b) <i>Z-Scheme</i> em estado sólido; c) <i>S-Scheme</i> . Adaptado de Salazar-Marín <i>et al.</i> ⁹¹	22
Figura 21: Representação esquemática genérica de vacâncias em materiais semicondutores. Adaptado de Krishnan <i>et al.</i> ⁹⁹	23
Figura 22: Representação esquemática de uma junção Schottky gerada pela dopagem de um semiconductor com metais. Adaptado de Ran <i>et al.</i> ¹⁰²	25
Figura 23: Comparação de tamanho e disponibilidade de sítios ativos entre a) <i>clusters</i> metálicos e b) nanopartículas. Adaptado de BelBruno. ¹⁰⁷	26
Figura 24: Comparação conceitual entre o tamanho e estrutura eletrônica entre nanopartículas (à esquerda), <i>clusters</i> metálicos (ao centro) e <i>single atoms</i> (à direita). Adaptado de Diab <i>et al.</i> ¹⁰⁸	27
Figura 25: a) Ciclo catalítico proposto para a utilização do etanol como fonte de hidrogênio na conversão de alquenos a alcanos. Adaptado de Miller <i>et al.</i> ¹¹⁵ b) Heterojunção tipo II entre Eosin Y e fósforo preto/vermelho com platina como cocatalisador. Adaptado de Koç <i>et al.</i> ¹¹⁷	28
Figura 26: Síntese por etapas (acima) e esquema da redução por transferência de hidrogênio fotocatalítica do nitrofenol. ¹¹¹	29

Figura 27: Comparação entre heterojunções a) tipo p-n; adaptado de Jiang <i>et al.</i> ¹¹⁸ e b) tipo n-n; adaptado de Boochakiat <i>et al.</i> ¹¹⁹	31
Figura 28: Material MOF-on-MOF ornamentado com flores porfirínicas 2D (esquerda), resultando em uma heterojunção <i>S-Scheme</i> (direita). Adaptado de Li <i>et al.</i> ¹²⁰	31
Figura 29: Estrutura do catalisador de sulfeto de índio(III) dopados com <i>quantum dots</i> de óxido de tungstênio (esquerda) e seu sistema de bandas com transferência <i>S-Scheme</i> (direita). Adaptado de Lin <i>et al.</i> ¹²²	32
Figura 30: a) comparação entre a energia de ativação da água sem catalisador (esquerda), com nitreto de carbono pristino (meio) e nitreto de carbono protonado (direita); b) mecanismo da quebra homolítica da água pelo nitreto de carbono protonado. Adaptado de Xu <i>et al.</i> ⁷⁹	33
Figura 31: a) Comparação entre a energia de ativação da água com nitreto de carbono pristino (esquerda) e nitreto de carbono hidroxilado (meio) e sua estrutura (direita). Adaptado de Su <i>et al.</i> ¹⁰¹ b) Esquema de transferência concertada de prótons e elétrons no nitreto de carbono hidroxilado dopado com nanopartículas de níquel. Adaptado de Deng <i>et al.</i> ¹²³	34
Figura 32: a) Estrutura porosa com vacâncias de nitrogênio e dopagem de oxigênio. Adaptado de Yao <i>et al.</i> ¹²⁴ b) Sistema anfífilo desenvolvido para a PCHT compartimentalizada. Fonte: Pan <i>et al.</i> ¹²⁵	35
Figura 33: Comparação entre as nanopartículas a) nanogaiolas de irídio (verde) e cobalto (roxo); adaptado de Zhang <i>et al.</i> ¹²⁶ ; b) de ouro (amarelo) dopadas com paládio (azul); adaptado de Wang <i>et al.</i> ¹²⁷	37
Figura 34: Influência dos sítios ácidos de Lewis na transferência de hidrogênio de cetonas a alcanos.	38
Figura 35: Comparação entre um sistema de paládio metálico depositado em nitreto de carbono (à esquerda), que cessa a reação na semi-hidrogenação para o álcool benzílico, e o design de uma camada superficial de óxido de paládio (à direita) que realiza a hidrogenação completa para tolueno. Adaptado de Qiao <i>et al.</i> ¹²⁹	39
Figura 36: a) Estrutura (abaixo) e separação de cargas (acima) entre os <i>clusters</i> e <i>single atoms</i> imobilizados no nitreto de carbono; b) Participação individual dos <i>clusters</i> e dos <i>single atoms</i> no ciclo catalítico. Adaptado de Zhao <i>et al.</i> ¹³⁰	40
Figura 37: a) Reação de PCHT em compostos halogenados; b) estrutura com <i>single-atom</i> de níquel, que atingiu rendimentos de 81%; c) estrutura com complexo de níquel ligado covalentemente a estrutura. Adaptado de Jia <i>et al.</i> ⁴⁰	41

Figura 38: <i>Single-atoms</i> de níquel coordenados na estrutura do nitreto de carbono cristalino, ativo na conversão seletiva de alquinos a alquenos. Adaptado de Guimarães <i>et al.</i> ²⁴	42
--	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

BDFE	<i>Bond Dissociation Free Energy</i> (Energia Livre de Dissociação de Ligação)
BIH	Benzimidazolina
BP	<i>Black Phosphorus</i> (Fósforo Negro)
CACC	Captura. Armazenamento e Conversão de CO ₂
CB	<i>Conduction Band</i> (Banda de Condução)
CPA	Ácido fosfórico quiral
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
DMF	Dimetilformaldeído
EDA	Etilenodiamina
ee	Excesso enantiomérico
EY	Eosin Y
gCN	Nitreto de carbono
HAT	<i>Hydrogen Atom Transfer</i> (Transferência de Átomo de Hidrogênio)
HEI	Hot Electron Injection (Injeção de elétrons quentes)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
IEF	<i>Internal Electric Field</i> (Campo Elétrico Interno)
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> (Cruzamento entre Sistemas ou Cruzamento Intersistema)
JACS	<i>Journal of the American Chemical Society</i>
LCN	<i>Loofah-like carbon nitride</i> (Nitreto de carbono tipo esponja de bucha)
LMCT	<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i> (Transferência de Carga Ligante-Metal)
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance (Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> (Transferência de Carga Metal-Ligante)
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> (Rede metalorgânica)
NP	Nanopartícula
PCHT	<i>Photocatalytic Hydrogen Transfer</i> (Transferência de hidrogênio fotocatalítica)
PHI	<i>Poly(heptazine imide)</i> (Poli(heptazina imida))

QD	<i>Quantum dots</i> (Pontos Quânticos)
RP	<i>Red Phosphorus</i> (Fósforo Vermelho)
SACs	<i>Single-Atom Catalysis</i> (Catálise de Átomos Únicos)
SC	Semicondutor
TCH	<i>Thermocatalytic Hydrogenation</i> (Hidrogenação termocatalítica)
TEA	Trietilamina
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
tpy	Terpiridina
VB	<i>Valence Band</i> (Banda de Valência)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA	6
2.1. Fundamentação Teórica e Mecanismos	7
2.2. Aplicações com Diferentes Fontes de Hidrogênio	9
2.2.1. Hidretos	10
2.2.2. Aminas.....	12
2.2.3. Álcoois.....	14
2.2.4. Água.....	16
3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	18
3.1. Fundamentação Teórica e Mecanismos	18
3.1.1. Heterojunções	20
3.1.2. Engenharia de Defeitos e Modulação química	23
3.1.3. Cocatalisadores Metálicos	24
3.2. Aplicações	27
3.2.1. Heterojunções	27
3.2.1. Engenharia de Defeitos e Modulação química	33
3.2.2. Cocatalisadores Metálicos	36
4. REFERÊNCIAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

A capacidade de modular transformações químicas em um ambiente controlado é um dos principais pilares da evolução tecnológica da civilização humana. A manipulação de agrotóxicos para ampliar a capacidade de plantios, o refino de petróleo, e a produção de fármacos,¹⁻³ são exemplos de como o conhecimento químico adquirido ao longo de décadas nos permitiu melhorar significativamente a qualidade da vida humana na Terra. Entre as transformações químicas de maior relevância, a hidrogenação se destaca, amplamente presente tanto no cotidiano, como na produção de margarinas consumidas mundialmente, quanto no setor industrial, onde está envolvida em cerca de 25% de todos os processos, sendo um tema central na petroquímica, química fina e química ambiental.⁴ A importância dessa reação foi reconhecida precocemente, culminando em duas premiações Nobel de Química: Paul Sabatier em 1912, por seus estudos em hidrogenação catalítica de compostos orgânicos com catalisadores metálicos, abrindo caminho para catálise industrial,⁵ e Geoffrey Wilkinson em 1973, pelo desenvolvimento de um complexo de ródio fundamental para a hidrogenação de alcenos e utilizado em síntese farmacêutica.⁶

Na petroquímica a hidrogenação é amplamente aplicada como uma etapa purificante, removendo traços de nitrogênio ou enxofre no refino de petróleo bruto, aumentando a octanagem da gasolina, e eliminando impurezas de produtos obtidos pelo craqueamento da nafta.⁷ Já na química fina, desempenha etapas-chave na síntese de compostos reduzindo seletivamente grupos como $-\text{NO}$, $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{C}$ ou $-\text{C}\equiv\text{N}$ aos seus respectivos álcoois ou aminas, como em uma etapa crucial da síntese do Paracetamol. Neste processo, o grupo nitro ($-\text{NO}_2$) do p-nitrofenol é reduzido a p-aminofenol, possibilitando sua reação com um ácido carboxílico para a obtenção do Paracetamol.⁸ Em escala industrial, essas reduções são conduzidas através da hidrogenação termocatalítica (TCH), na qual o hidrogênio molecular (H_2) sofre uma dissociação homolítica sob altas pressões (>150 atm) e temperaturas ($>400^\circ\text{C}$), subsequentemente reduzindo o substrato (**Figura 1**).^{9, 10} Além das condições drásticas, muitos processos na química fina também dependem do uso de metais nobres, como paládio e platina, para ativar o hidrogênio molecular, o que eleva significativamente o custo do processo.¹¹

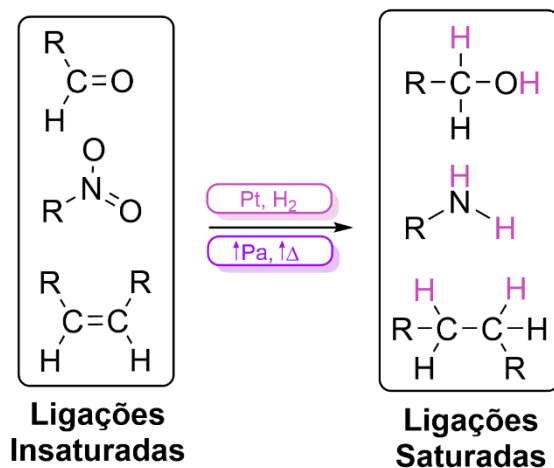


Figura 1: Esquema de hidrogenação convencional (TCH). Autoral.

Apesar da alta conversão e seletividade obtidas através da TCH, o uso de hidrogênio molecular gera alguns desafios a serem superados. A produção de hidrogênio gasoso ainda é predominantemente atribuída à reforma úmida do metano, que libera anualmente aproximadamente 41,3 MMT de gases contribuintes ao efeito estufa.¹² Apesar das emergentes tecnologias de captura, armazenamento e conversão de CO_2 (CACC), a produção de hidrogênio ainda permanece dominada por fontes fósseis sem tratamento póstumo (**Figura 2**), como reportado pela *International Energy Agency* no relatório de hidrogênio de 2025.¹³ Além dos desafios ecológicos apresentados, outra complicação enfrentada ao trabalhar com hidrogênio gasoso é a dificuldade de armazenamento e transporte do reagente,^{14, 15} que apresenta alta inflamabilidade e é responsável por causar diversos acidentes.¹⁶

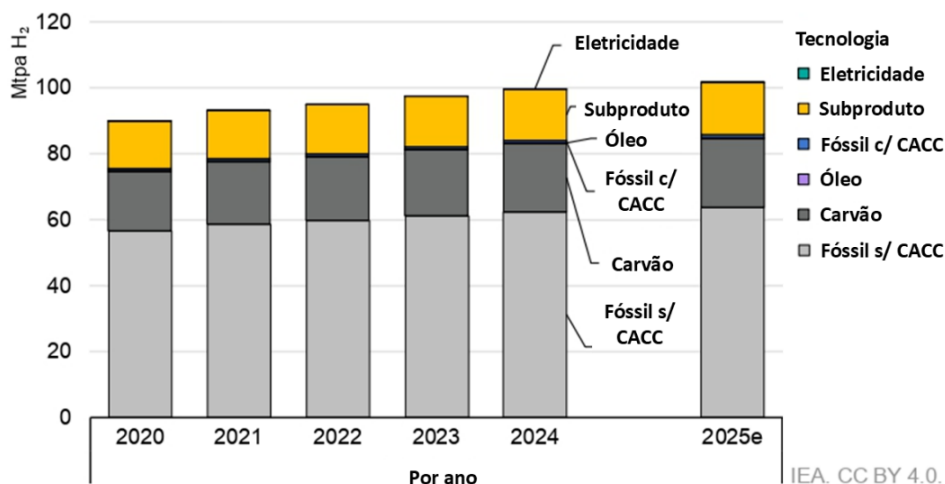


Figura 2: Produção de hidrogênio por tecnologia em milhões de toneladas por ano (Mtpa) na década atual. Adaptado de *The 2025 Global Hydrogen Review*.¹³

Devido às limitações e riscos associadas ao uso de hidrogênio molecular na TCH, novas abordagens reacionais vêm conquistando o holofote, em especial a reação de

transferência de hidrogênio (HAT), considerada uma elegante alternativa à hidrogenação convencional,⁷ gerando uma onda de interesse na comunidade científica (**Figura 3**). A HAT permite o emprego de álcoois,¹⁷⁻¹⁹ ácidos orgânicos,^{20, 21} aminas,^{22, 23} ou até mesmo a água,²⁴⁻²⁷ como fontes de hidrogênio, que é transferido diretamente à ligação de interesse, eliminando a necessidade de H₂ e tornando o processo mais seguro e ambientalmente favorável.

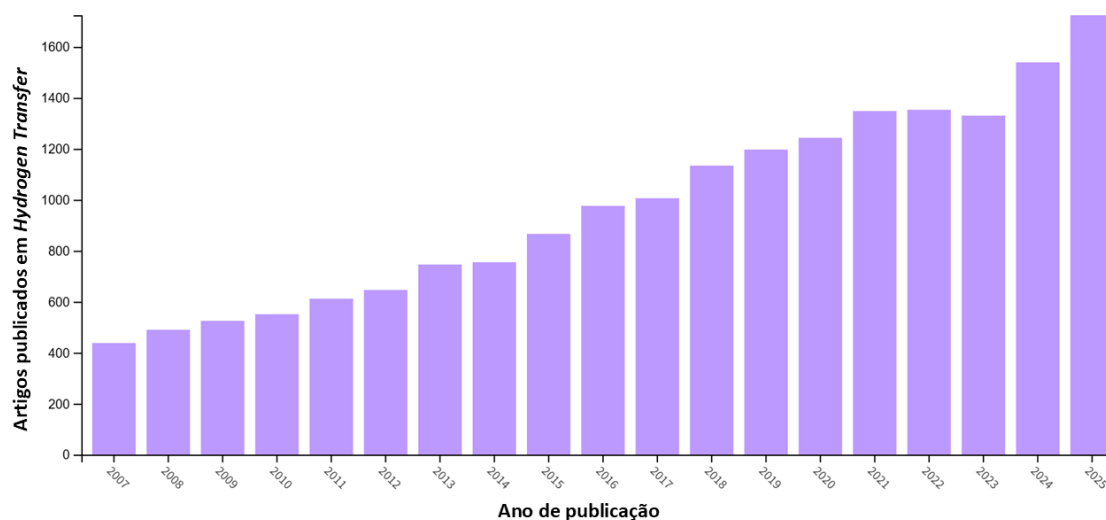


Figura 3: Gráfico representativo do número de artigos publicados na área de “Hydrogen Transfer” nos últimos 20 anos. Fonte: Web of Science.

Outro tema de destaque dentre a comunidade científica é a conversão de energia solar em energia química. Em um cenário de crescente demanda energética, os combustíveis fósseis ainda representam cerca de 80% de todo consumo de energia no planeta,²⁸ apesar do avanço progressivo das alternativas renováveis (**Figura 4**). Entre as opções disponíveis, a radiação solar se destaca como a mais promissora fonte de energia renovável no planeta, atribuído à sua ampla disponibilidade e zero impacto ambiental.²⁹

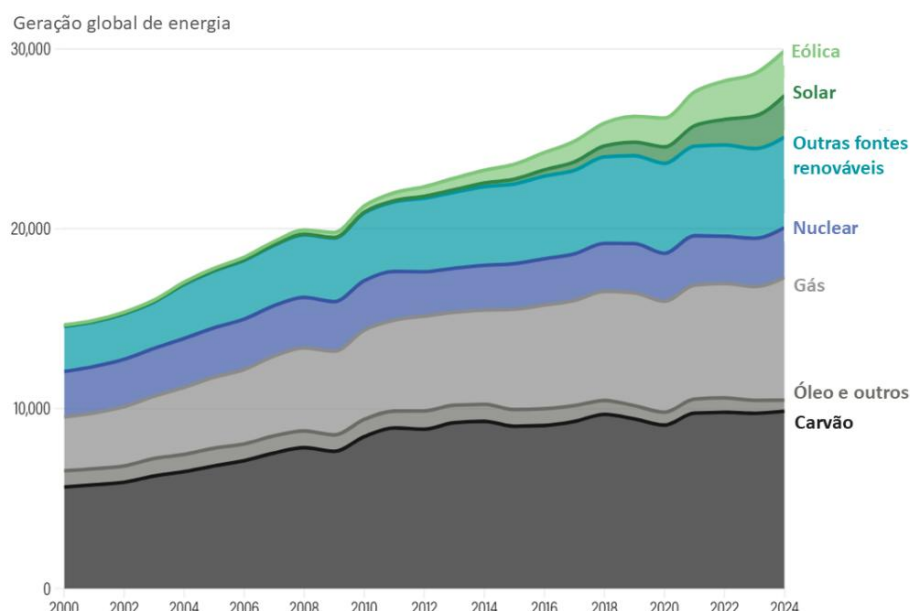


Figura 4: Fontes globais de energia de 2000 a 2024. Adaptado de *The State of Clean Energy in 10 charts*.³⁰

A fotocatalise, área responsável pelo estudo da ação da luz sob um fotocatalisador capaz de converter energia luminosa em energia química, fornecendo caminhos alternativos vantajosos para transformações químicas, surge como estratégia de aproveitamento da energia solar desperdiçada.³¹ Ao permitir a conversão de energia solar em energia química, a transferência de hidrogênio fotocatalítica (PCHT) representa a aplicação da fotocatalise em reações de hidrogenação, dispensando o uso de hidrogênio gasoso e inibindo sua formação ao longo da reação (**Figura 5**).⁷ Além disso, o emprego de catalisadores ativos na região do visível contribui para ambientes reacionais mais brandos, exigindo uma menor demanda energética, além de maior aproveitamento do espectro solar.^{32, 33}

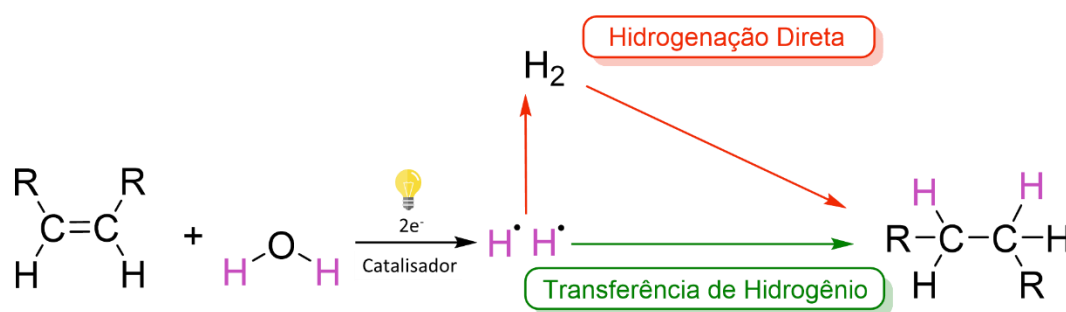


Figura 5: Esquemática simplificada da transferência de hidrogênio fotocatalítica direta (verde) e indireta (vermelho). Autoral.

A natureza do meio e sua interação com o fotocatalisador desempenha um papel crucial na determinação do mecanismo reacional, especialmente no contexto da PHCT. Na catálise homogênea, onde o fotocatalisador, frequentemente um complexo inorgânico

(e.g. complexos de níquel, cobalto ou irídio),³⁴⁻³⁶ está na mesma fase que o meio, há um aproveitamento máximo dos sítios ativos.³⁷ Amplamente aplicada na química fina, esta abordagem apresenta vantagens como difusão eficiente, baixa razão catalisador/reagente e altas conversões seletivas, operando através de um sistema de orbitais discretos.³⁸ Sob irradiação, os elétrons são promovidos do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ao LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), gerando elétrons excitados capazes de participar de processos redox,³⁹ como a transferência de hidrogênio. Neste contexto, transições do tipo MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*) e LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) são predominantes, ditando a ativação do doador de hidrogênio e a subsequente redução do substrato.

Quando se trata aplicações em larga escala, o uso de catalisadores heterogêneos, ou seja em fase diferente ao meio reacional, é considerado vantajoso (**Figura 6**). Materiais fotocatalíticos heterogêneos são geralmente classificados como semicondutores onde, em oposição a moléculas únicas em solução, as diferentes interações intramoleculares levam à aglomeração de orbitais, gerando bandas denominadas VB (*Valence Band*), associada aos orbitais HOMO, e a CB (*Conduction Band*), associadas aos orbitais LUMO. A excitação promove elétrons da VB para a CB, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que atuam, respectivamente, como sítios redutores e oxidantes.⁴⁰ Esses portadores de carga são fundamentais para a PCHT,⁴¹ possibilitando a redução do substrato enquanto o doador de hidrogênio é oxidado. Esta separação entre as bandas, denominada *band gap*, é característica de cada material, determinando a energia necessária para a excitação eletrônica e criação dos pares,⁴² influenciando diretamente na aplicação e mecanismo reacional. No entanto, um dos principais desafios desses sistemas é a recombinação rápida desses pares, o que reduz a eficiência quântica do processo, além da baixa difusão que dificulta o acesso do substrato aos sítios catalíticos. Ainda assim, fotocatalisadores heterogêneos apresentam vantagens econômicas associadas à facilidade de recuperação e reciclo do material, além de menor custo geral. Dessa forma, enquanto sistemas homogêneos oferecem maior controle e seletividade, sistemas heterogêneos se destacam pela robustez e viabilidade econômica em aplicações industriais.

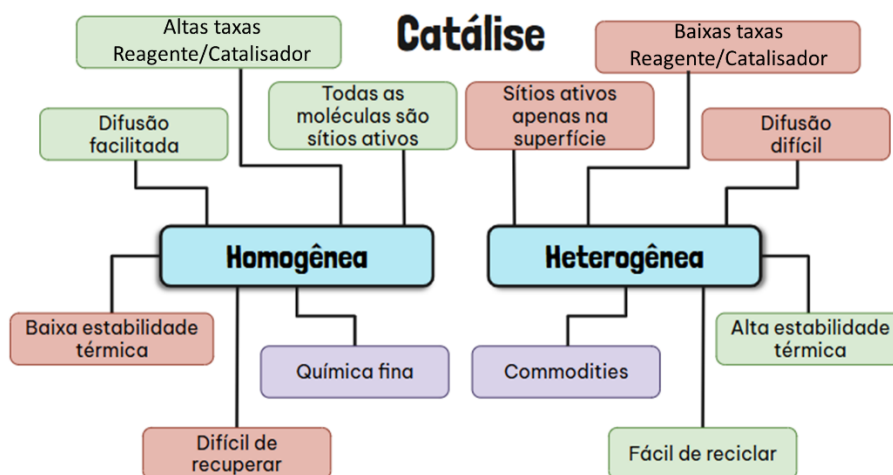


Figura 6: Esquema demonstrando as principais vantagens (em verde), desvantagens (em vermelho) e aplicações (em roxo) da catálise homogênea (à esquerda) e heterogênea (à direita). Autoral.

Buscando mitigar as desvantagens atribuídas a ambos os sistemas, a química de materiais converge em um esforço para o desenvolvimento de interfaces fotocatalíticas que operem entre os regimes homogêneo e heterogêneo, como a catálise de átomos únicos (*single-atom catalysis* - SACs), que surge como uma ponte conceitual entre os dois mundos.⁴³ Estes átomos únicos são imobilizados em suportes heterogêneos, conservando vantagens como a fácil reciclagem e alta estabilidade térmica, enquanto permitem que todos os átomos imobilizados sejam sítios ativos, característica inerente a catálise homogênea.

2. OBJETIVOS E METODOLOGIA

Este trabalho consiste em uma revisão da literatura recente sobre transferência de hidrogênio fotocatalítica, cujo objetivo é fornecer uma visão abrangente das principais estratégias empregadas no desenvolvimento de sistemas catalíticos para essas transformações, com enfoque na influência de fatores como a natureza da fonte de hidrogênio, o design dos fotocatalisadores e a afinidade entre o catalisador e o substrato. A revisão foi conduzida a partir de artigos científicos publicados entre 2020 e 2026, selecionados por meio das bases de dados *Google Scholar* e *Web of Science*, sendo considerados apenas trabalhos publicados em língua inglesa e diretamente relacionados à transferência de hidrogênio fotocatalítica livre de hidrogênio molecular, abrangendo sistemas homogêneos e heterogêneos. Os artigos discutidos foram apresentados no corpo do texto citando os nomes do primeiro e do último autor, além de propriamente referenciados numericamente.

3. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

3.1. Fundamentação Teórica e Mecanismos

A fim de compreendermos processos fotocatalíticos, devemos construir uma base de entendimento da influência da luz sob a matéria, fenômeno extensivamente estudado há séculos por grandes mentes como Theodor Grotthus, John William Draper e Albert Einstein. A lei de Grotthus-Draper (século XIX), conhecida como o Princípio da Ativação Fotoquímica, dita que “somente a luz absorvida por uma entidade química é efetiva em ocasionar uma mudança química”,^{44, 45} enquanto a lei de Stark-Einstein (1905) “em uma reação fotoquímica, cada molécula dos reagentes absorverá um fóton de radiação, causando uma reação física ou química nesta molécula” dita a equivalência fotoquímica.^{44, 45} Através das lentes da fotocatalise, podemos aplicar ambas leis da fotoquímica no processo da excitação de um catalisador através da radiação no espectro eletromagnético, que ao absorver um fóton, sofre uma mudança física (excitação), que leva a uma mudança química no substrato de interesse.

Em 1912, Giacomo Ciamician propôs a substituição da energia fóssil pela energia solar, investigando extensivamente o mais antigo modelo natural da fotocatalise: a fotossíntese.⁴⁶ Na fotossíntese natural, a clorofila A, um complexo porfirínico de magnésio, sofre uma fotoexcitação pela luz do sol, agindo como um fotocatalisador ao transferir elétrons ao ciclo de Calvin (**Figura 7**), onde ocorrerá a redução de CO_2 a carboidratos essenciais, armazenando energia solar em energia química.⁴⁷

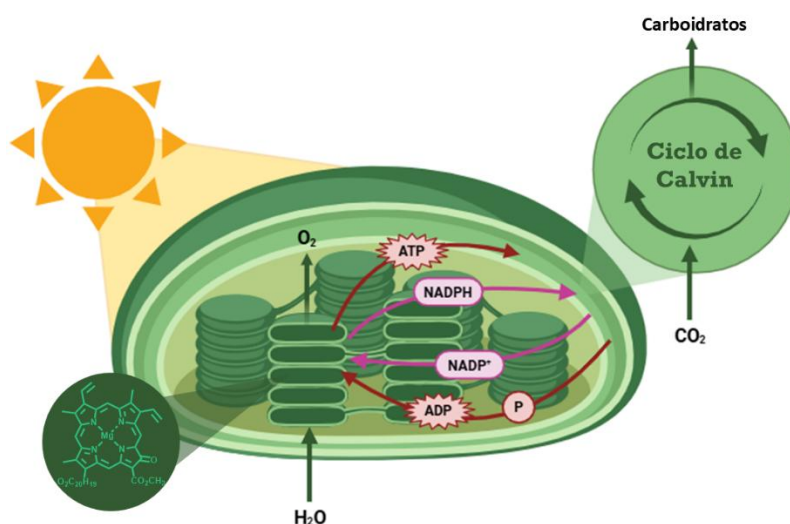


Figura 7: Esquema de fotossíntese natural. Autoral.

Apesar de não ser o modelo mais eficiente para se aplicar em larga escala,⁴⁸ a fotossíntese evidencia um aspecto crucial para o funcionamento de um processo

fotocatalítico: a compartimentalização. A vasta maioria dos estudos de fotocatalise envolvem um sistema redox,⁴⁹⁻⁵¹ tal qual a fotossíntese, onde um substrato é oxidado e outro é reduzido (respectivamente, água e dióxido de carbono na fotossíntese natural). Isso ocorre devido ao sistema de orbitais pelo qual a fotocatalise homogênea atua (**Figura 8**), onde ao sofrer irradiação, um elétron é excitado do HOMO, criando um sítio de oxidação, ao LUMO, onde ele poderá ser posteriormente transferido para a redução do substrato. Para evitar uma recombinação, onde o elétron retorna ao estado fundamental, a fotossíntese natural emprega a compartimentalização, onde o elétron excitado é transferido para uma membrana externa através de um gradiente eletrônico. Essa transferência cria uma barreira entre o sítio de oxidação da água e o sítio de redução do dióxido de carbono, evitando perda de atividade por recombinação. A replicação artificial deste esquema de compartimentalização é de grande interesse dos pesquisadores da fotocatalise homogênea.⁵²⁻⁵⁴

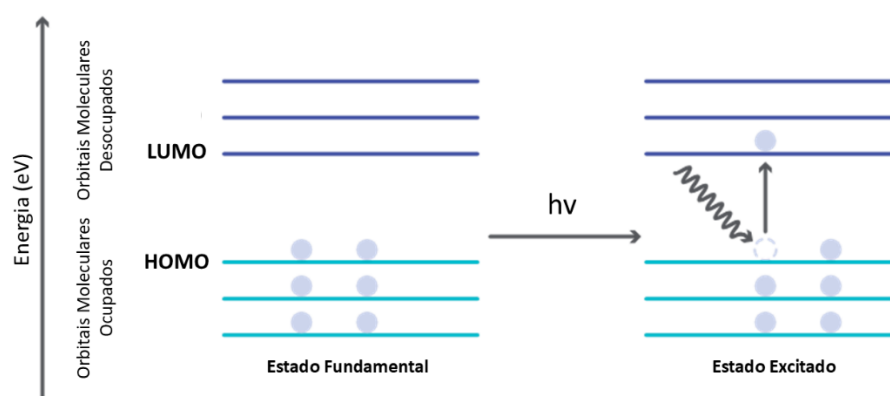


Figura 8: Esquema dos orbitais moleculares discretos nos estados fundamental (à esquerda) e excitado (à direita). Adaptado de Behera *et al.*⁵⁵

Em sistemas artificiais, a compartimentalização física por membranas, apesar de possuir propriedades interessantes,⁵² é de difícil aplicação em larga escala. Por conta disso, a engenharia do fotocatalisador é crucial para mitigar a recombinação. Uma estratégia amplamente empregada consiste no uso de complexos organometálicos capazes de promover transições eletrônicas específicas que favorecem a formação de estados excitados de longa duração (**Figura 9a**). Dentre elas, destacam-se a transição LMCT, na qual o orbital HOMO do ligante doa densidade eletrônica ao centro metálico, e a transição MLCT, caracterizada por um centro metálico rico em elétrons que transfere carga para o LUMO do ligante,⁵⁶ promovendo separação espacial de cargas e aumentando o tempo de vida do estado excitado, fenômeno comum em fotossensibilizadores de irídio e rutênio.^{56,}

A eficiência destas transições metálicas em reações fotoquímicas reside na facilitação na ocorrência do fenômeno de cruzamento entre sistemas (*intersystem crossing* – ISC), conforme ilustrado no Diagrama de Jablonski (**Figura 9b**).⁵⁶ Devido ao acoplamento spin-órbita, que é significativamente intensificado pela presença de centros metálicos de metais nobres de elevado peso atômico (como irídio e rutênio), ocorre a inversão do spin do elétron, permitindo a transição do estado singleto excitado para um estado tripleto. Como o retorno do estado tripleto para o estado fundamental singleto envolve uma transição proibida por spin, o elétron permanece retido por mais tempo no estado tripleto, resultando em um estado excitado mais estável com maior tempo de meia-vida.³⁸

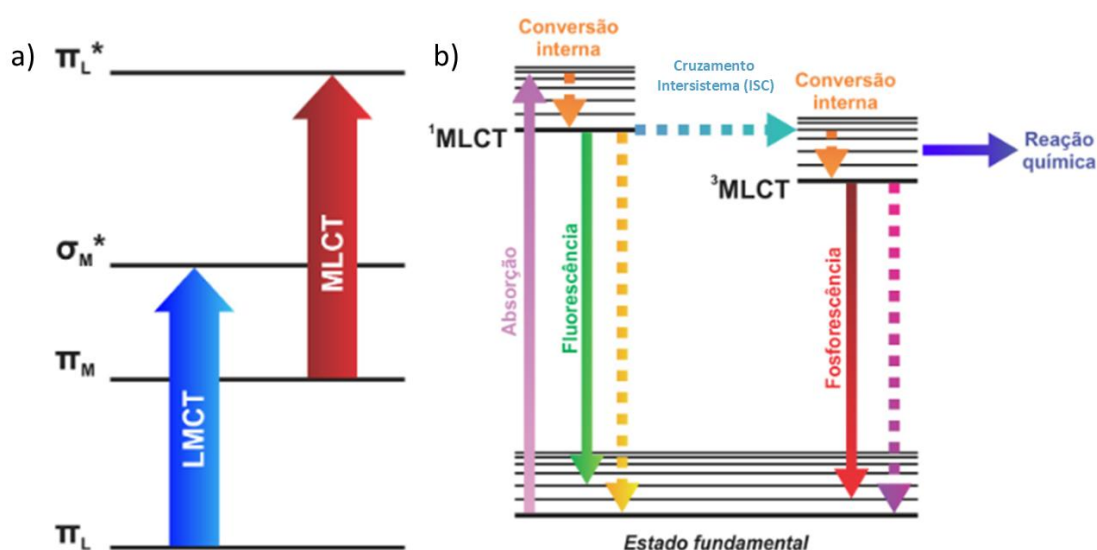


Figura 9: Diagramas dos orbitais moleculares de um composto de coordenação; a) transições eletrônicas permitidas entre o metal e o ligante; b) diagrama de Jablonski representando o ISC do estado singleto ($^1\text{MLCT}$) ao estado tripleto ($^3\text{MLCT}$), e as possíveis recombinações radiativas (cunha cheia) e não-radiativas (cunha tracejada). Adaptado de Müller *et al.*⁵⁶

Sob a perspectiva da PCHT, a geração e estabilização destes estados excitados são essenciais para que o orbital HOMO possa atuar como sítio oxidante, promovendo a oxidação do doador de hidrogênio, enquanto os elétrons excitados ao LUMO são direcionados para a redução do substrato de interesse.

3.2. Aplicações com Diferentes Fontes de Hidrogênio

Tratando-se de reações de transferência de hidrogênio na catálise homogênea, a busca por fontes de hidrogênio seguras, sustentáveis e economicamente viáveis, guia o rumo do desenvolvimento da área.^{58, 59} Paralelamente, há um crescente interesse no emprego de fotocatalisadores livres de metais nobres,^{60, 61} uma vez que compostos à base

de rutênio, irídio ou platina ainda representam parte do elevado custo associado às pesquisas em fotocatalise molecular. Entretanto, o principal diferencial entre os trabalhos publicados reside na natureza da fonte de hidrogênio empregada no processo redutivo.

Moléculas doadoras de hidrogênio atuam ao sofrerem oxidação, promovendo a transferência de prótons e/ou átomos de hidrogênio ao substrato de interesse.⁶² Esse processo pode ocorrer em diferentes classes de compostos, como aminas, álcoois e ácidos orgânicos. Contudo, a eficiência do processo está intrinsecamente relacionada ao potencial de oxidação da fonte de hidrogênio e à capacidade de separação de cargas do fotocatalisador empregado.⁵⁸ Fontes com menor potencial de oxidação tendem a favorecer a transferência de hidrogênio, motivo pelo qual hidretos frequentemente apresentam elevada eficiência nesses sistemas, seguidos por aminas e álcoois e chegando, enfim, ao cenário que converge o interesse na área: a água como fonte de prótons.

3.2.1. Hidretos

Doadores baseados em hidretos covalentes têm sua maior virtude associada à alta hidricidade, ou seja, a alta capacidade de liberar ânions hidretos (H^-). Devido à sua instabilidade, diferentemente dos doadores de hidrogênio a serem discutidos posteriormente, a dissociação e liberação do íon hidreto são termodinamicamente favoráveis,⁶³ diminuindo a barreira energética associada à ativação da fonte de hidrogênio. Contudo, a grande desvantagem ao utilizar hidretos é a dificuldade de reciclá-los.^{64, 65} Por serem compostos instáveis, sua oxidação ocorre facilmente, porém regenerá-los ao final do ciclo catalítico exige agentes redutores fortes. Além disso, a purificação do composto oxidado é altamente desafiadora, já que normalmente possui uma carcaça volumosa.⁶⁵

A benzimidazolina (BIH), um doador orgênico de hidretos, é capaz de realizar a PCHT em cetonas, aldeídos e iminas, como reportado por Dang e Teets.⁶⁶ Os autores desenvolveram um sistema capaz de superar o desafio de baixas seletividades causadas pela dimerização dos substratos cetônicos e nitrados, levando a dióis ou diaminas (**Figura 10**). Para promover maiores seletividades aos produtos hidrogenados, a alta hidricidade da BIH foi acoplada a um potente fotocatalisador de irídio (III) ciclometalado suportado em um ligante β -dicetiminato, capaz de transferir seus elétrons excitados para ao sistema reacional. Essa sinergia catalítica permite a ativação de carbonilas e iminas desafiadoras, com potenciais de redução tão negativos quanto -2,57 V, mantendo altos rendimentos (até 99%) seletivos ao produto hidrogenado da benzofenona.⁶⁶

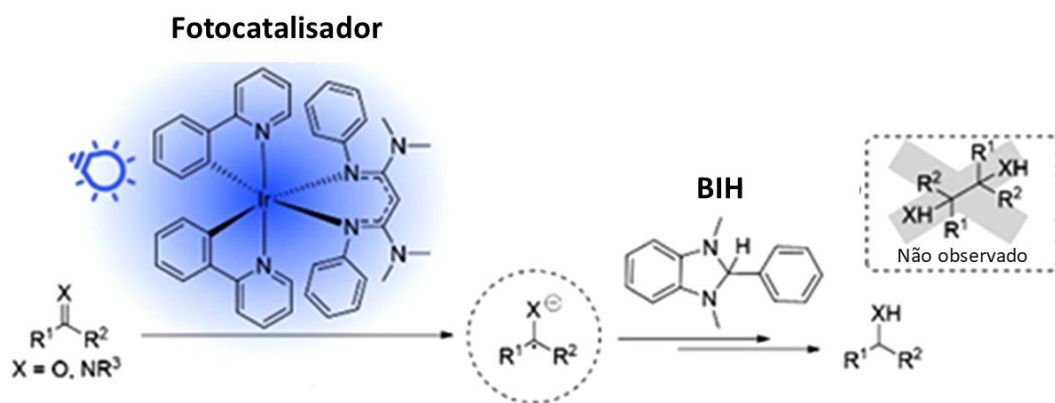


Figura 10: Redução de carbonilas e iminas com um fotocatalisador de irídio e a benzimidazolinona como doadora de hidrogênio. Adaptado de Dang *et al.*⁶⁶

Em 2026, Rivera-Chao propõe uma abordagem alternativa,⁶⁷ onde não há necessidade de metais para o funcionamento do ciclo catalítico. Ao utilizar amônia-borano, um hidreto covalente não tóxico, econômico, e de transporte seguro,⁶⁸ associado a um catalisador orgânico livre de metais (antroquinona), e ao tiol como cocatalisador, o design reacional reportado é capaz de reduzir olefinas terminais ativadas com até 95% de rendimento. Sob irradiação de luz visível, a ativação mediada pelo catalisador orgânico converte a amônia-borano em radicais borila altamente reativos, através de uma transferência de hidrogênio intramolecular do boro ao nitrogênio, desencadeando uma cascata radicalar pela qual adiciona o primeiro hidrogênio ao substrato. O cocatalisador, tiol, fornece então o segundo hidrogênio para o substrato, formando o produto (**Figura 11**).

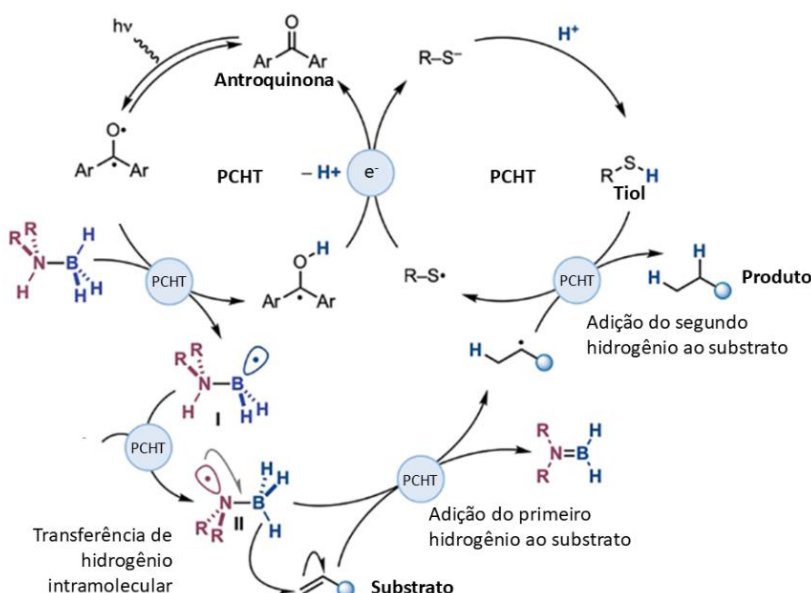


Figura 11: Ciclo catalítico para a transferência de hidrogênio fotocatalítica utilizando antroquinona como catalisador, tiol como cocatalisador e amônia-borano como fonte primária de hidrogênio. Adaptado de Rivera-Chao *et al.*⁶⁷

O mecanismo apresentado expande o escopo da reação, tornando-o capaz de hidrogenar também alcenos internos, com até 89% de rendimento. Além disso, o processo exibe tolerância a uma ampla gama de funcionalidades polares que comumente sofreriam reações secundárias indesejadas nos métodos tradicionais de redução baseados em hidrogênio gasoso e metais de transição.⁶⁷

3.2.2. Aminas

Transferências de hidrogênio provenientes de grupos aminados são de alto interesse principalmente devido ao papel duplo das aminas na PCHT, atuando tanto como reagente de sacrifício, como doadoras de prótons.⁶⁹ Após a irradiação, o fotocatalisador é excitado, gerando uma vacância eletrônica no orbital HOMO, que é preenchida conforme a amina doa seu par de elétrons livres, gerando o radical $[R_3N]^\bullet+$. Devido sua instabilidade, o catalisador molecular facilmente abstrai um próton do carbono α da amina, que poderá ser transferido ao substrato de interesse, gerando o radical aminoalquil.^{57, 59}

Sob esta perspectiva, Schreier e Wenger demonstraram como a hidrogenação de olefinas com baixos potenciais de redução é possível utilizando trietilamina (TEA) como fonte primária de hidrogênio e um complexo de irídio(III) ($[Cp^*Ir(phen)Cl]^+$) como mediador.⁵⁷ Ao ser reduzido a irídio(I) através da foto excitação, o centro metálico abstrai um próton do radical $[Et_3N]^\bullet+$, formado pela oxidação da TEA, levando ao estado excitado 3MLCT com ligação Ir-H termodinamicamente fragilizada (*Bond Dissociation*

Free Energy - BDFE de aproximadamente 44 kcal.mol⁻¹). Subsequentemente, ocorre uma aproximação do substrato ao centro metálico (**Figura 12a**), possibilitando a transferência do próton em sua forma radicalar. A transferência ocorre sem a coordenação do substrato ao centro metálico, que é facilitada pelo baixo BDFE, resultando em um mecanismo simplificado, excluindo as etapas limitantes de absorção e dessorção do substrato ao catalisador. Entretanto, essa rota intensifica o efeito do impedimento estérico, tornando este método majoritariamente funcional em alquenos terminais, atingindo 99% de rendimento para a hidrogenação do anetol (olefina terminal) e 38% para o trans-propenilbenzeno (olefina interna).⁷⁰

Ao partirmos para complexos de níquel, observamos uma atividade especialmente voltada para a semi-hidrogenação de alquinos a alcenos. Hu e colaboradores reportaram um sistema dual entre um fotossensibilizante e [(CF₃)NiCl₂] capaz de transferir hidrogênio de diversas aminas terciárias ao alquino de interesse.⁶⁹ Neste caso, a fotocatalise dual é uma abordagem interessante para diminuir o efeito do impedimento estérico, possibilitando a redução de alquinos internos. Sendo o sítio catalítico um complexo de baixo impedimento estérico, a aproximação ao substrato é extremamente facilitada, permitindo sua coordenação e redução de olefinas internas (**Figura 12b**). No entanto, o complexo apresenta baixa absorção devido à ausência de grupos cromóforos, havendo necessidade do emprego de um fotossensibilizante repleto de anéis aromáticos que ao ser reduzido pela amina, será capaz de transferir elétrons para o íon metálico, dando início ao ciclo catalítico. Neste estudo, rendimentos acima de 70% foram observados utilizando TEA, tributilamina ou N-metilpiperidina como fonte de prótons para a redução do benzil 3-butil éter, seletivamente ao isômero (Z) do alceno, através de aditivos alcóolicos.⁷¹ Analogamente, Nakamura e Sato aplicaram [Ni(CF₃)Cl₂], um complexo de níquel(II) com baixo impedimento estérico e baixa absorção de luz, para a hidrogenação de alquinos internos em ramificações de aromáticos, e através da adição do trifluoertanol, foi controlada a seletividade para o isômero (Z) do alceno reduzido. Aplicando 4CzIPN como fotossensibilizante e TEA como fonte de hidrogênio, foram atingidos rendimentos de 99% (com 84% de seletividade).⁶⁹

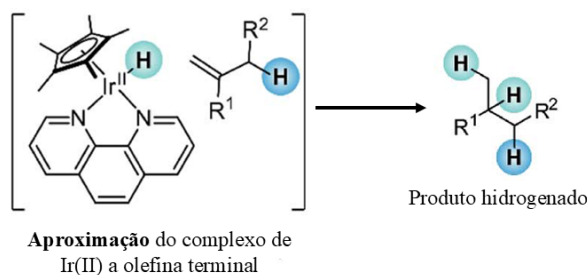
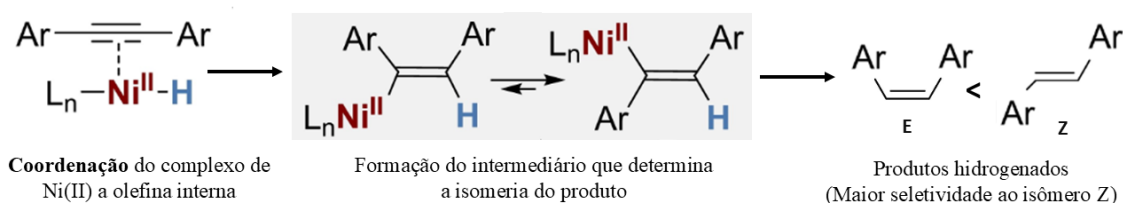
a) *Schreier et al.*b) *Hu et al.*

Figura 12: Comparação entre os sistemas onde **a)** o complexo apresenta alto impedimento estérico, sendo mais acessível a olefinas terminais; adaptado de Schreier *et al.*⁵⁷ e **b)** o complexo apresenta baixo impedimento estérico, acessando olefinas internas; adaptado de Hu *et al.*⁶⁹

No campo da organocatálise, Jiang e colaboradores apresentam a aplicação do ácido fosfórico quiral (CPA) aliado a um fotossensibilizante, na isomerização assimétrica de alcenos via HAT.⁷² Utilizando a N-hidroxiftalimida como fonte de hidrogênio, o catalisador é capaz de hidrogenar ou deuterar alquenos com rendimentos próximos (72% para hidrogenação e 66% para deuteração), mantendo uma alta seletividade para o estereoisômero (E) (Figura). O controle da estereoquímica aplicando um catalisador assimétrico livre de metais, aliado ao alto poder de deuteração seletiva, obteve produtos valiosos para o tratamento de câncer, analgésicos e pesticidas.⁷³

3.2.3. Álcoois

Álcoois são clássicas fontes de hidrogênio, especialmente para reduções tipo Meerwein–Ponndorf–Verley, reação orgânica que converte aldeídos e cetonas em seus respectivos álcoois, oxidando o doador de hidrogênio.⁷⁴ Complexos de metais nobres exercem um importante papel na moderação desta transferência, promovendo uma coordenação temporária do álcool doador na forma de um intermediário alcóxido metálico.⁷⁵ Aliado a excitação promovida pela luz, a barreira energética para o processo de β -eliminação do hidrogênio do álcool adsorvido é diminuída, com o metal atuando como um aceptor deste hidreto formado ao eliminar o subproduto carbonílico. A formação controlada desse hidreto metálico de transição é fundamental para que o catalisador o possa transferir de forma seletiva para a carbonila do substrato (aldeído ou cetona), e metais como irídio ou rutênio facilitam essa estabilização.⁷⁵

Ballico e Baratta desenvolveram um sistema eficiente, sob condições brandas, para a redução de carbonilas através do isopropanol como ambos solvente e doador de hidrogênio.⁷⁵ Complexos de rutênio(II) foram modificados com a terpiridina (tpy) para criar um sistema complexo-ligante *pincer*, contribuindo para a estabilidade redox e cromoforicidade do sistema, dispensando a necessidade de reagentes de sacrifício e fotossensibilizantes. O sistema atingiu a conversão total da acetofenona em 1-feniletanol em 8h de irradiação (simulador solar), reportando uma seletividade de 52% para o enantiomero (R). De maneira complementar, em 2025, Saha e colaboradores reportam um complexo de irídio(III) capaz de promover a redução de compostos carbonílicos com seletividade de até 92% de excesso enantiomérico através do emprego de ligantes quirais (**Figura 13**).⁷⁶ Ao estudar o comportamento da bromo-acetofenona como substrato, o sistema catalítico otimizado para fotocatalise assimétrica utilizou terc-butóxido de potássio como base e um aquecimento de 70°C.⁷⁶

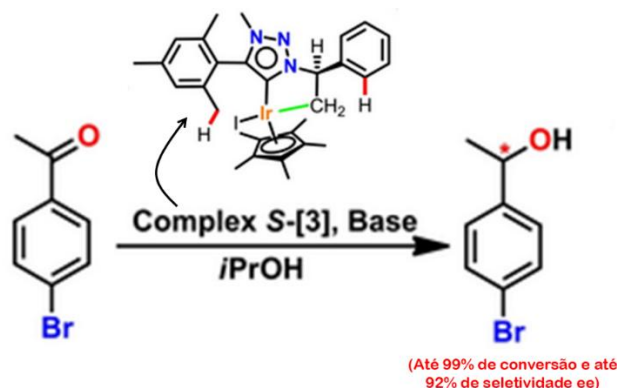


Figura 13: Condições reacionais da PCHT propostas por Saha, onde o complexo quiral é capaz de realizar a transferência de hidrogênio assimétrica. Adaptado de Saha *et al.*⁷⁶

Expandindo o escopo da PCHT utilizando álcoois como doador de hidrogênio, Kattamuri e West propuseram a estratégia de empregar o etanol para a redução de alquenos.⁷⁷ Este design foi atingido ao aplicar o conceito da catálise dual, onde cada hidrogênio adicionado é proveniente de um ciclo catalítico distinto, permitindo a transição de centros metálicos nobres, como apresentados anteriormente, para um complexo de ferro. Dividindo a atividade catalítica com o tiol, o design catalítico permite uma transferência de hidrogênio em duas etapas: (1) adsorção e ativação do álcool ao centro metálico de ferro para a formação do hidreto, subsequente a transferência do H⁻ para a ligação dupla do substrato, formando um radical alquil; (2) a captura do radical pelo tiol, fornecendo o equivalente de próton (H⁺) necessário para a redução completa ao alceno, fechando o ciclo redox de maneira neutra. Nesse sistema, foram atingidos até 93% de rendimento na redução do alilbenzeno (**Figura 14**), sob condições brandas.⁷⁷

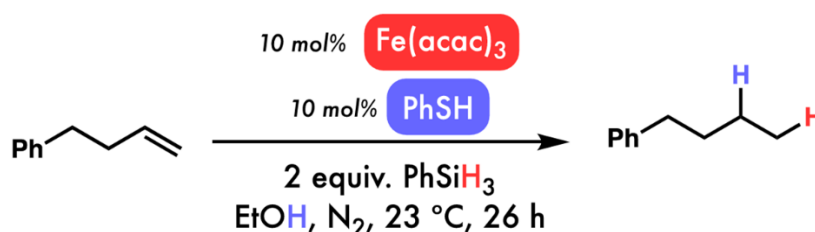


Figura 14: Condições reacionais da PCHT propostas por Kattamuri, onde o fotocatalisador de ferro e o tiol trabalham juntos para hidrogenar um alqueno. Adaptado de Kattamuri *et al.*⁷⁷

3.2.4. Água

Representando o ápice do design catalítico em meio homogêneo, a água é considerada a resposta mais promissora na otimização dos processos de transferência de hidrogênio.⁷⁸ Devido à sua alta estabilidade termodinâmica (-237 kJ/mol),⁶¹ a quebra homolítica da água requer um *input* de energia equivalente a 5,15 eV ao sistema, uma enorme barreira energética a ser suprimida pelo catalisador.⁷⁹ Contudo, por sua abundância, não toxicidade e baixo custo, é um consenso que a alta barreira energética é um preço justo a se pagar por sua aplicação como a fonte ideal em transferências de hidrogênio, convergindo os esforços recentes nesta área.

Com o objetivo de otimizar a produção de álcoois, Chen e Xi utilizam um fotocatalisador e fotossensibilizante de Iridio para a PCHT com água como doadora de hidrogênio, aliado a trifenilfosfina como fotossensibilizante.⁸⁰ Sob irradiação visível por 21h e condições brandas, rendimentos de até 99% foram observados na produção de álcoois primários e secundários, com um escopo de mais de 40 substratos, validando a versatilidade do método. Testes de deuteração foram realizados de maneira bem sucedida, comprovando a água como doadora de hidrogênio e expandindo ainda mais as aplicações.⁸⁰

O grupo de Studer propõe a utilização de ambos os hidrogênios da água, através de uma quebra heterolítica seguida por uma homolítica, para hidrogenar alquenos não ativados.⁸¹ Sob a irradiação do fotocatalisador de Iridio(III), o mediador de fosfina é radicalizado, levando à ligação do oxigênio da água ao centro de fósforo, gerando um radical instável, favorável à quebra heterolítica da primeira ligação O-H, direcionando o primeiro hidrogênio ao substrato (**Figura 15**). Para a segunda etapa de transferência, um tiol é empregado para transferir o hidrogênio radicalar proveniente da quebra homolítica do O-H, levando a hidrogenação total do alqueno a alceno. O oxigênio proveniente da água permanece “preso” ao fósforo, formando um óxido de fosfina estável que não interfere na formação de subprodutos indesejados. Este método mimetiza a ação de

átomos de H “livres”, superando a alta barreira termodinâmica da água ao alcançar rendimentos de até 92%, sob irradiação de led azul por até 72h, em baixas temperaturas e pressão atmosférica, empregando acetonitrila como solvente.

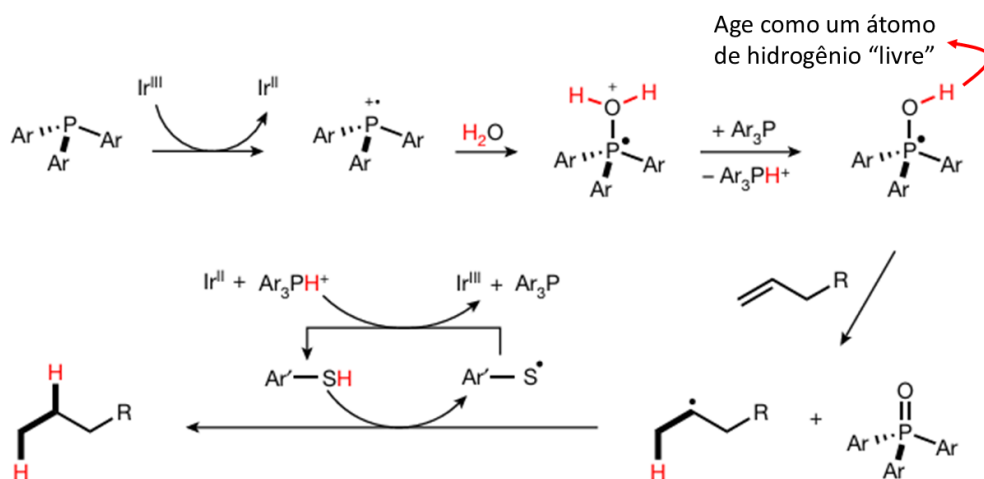


Figura 15: Mecanismo geral para a PCHT proposta por Studer, utilizando ambos hidrogênios na água para a redução de um alqueno. Adaptado de Studer *et al.*⁸¹

Dando um passo a mais na mitigação das problemáticas da PCHT em sistemas homogêneos, Casadevall e Lloret-Fillol desenvolveram um sistema sem metais nobres, substituindo-os por cobre e cobalto, metais de transição economicamente vantajosos.⁸² Aplicando um sistema onde o complexo de Cu(I) é responsável pela absorção de luz e transferência de elétrons para o complexo de Co(III), que por sua vez gera o intermediário de hidreto de cobalto ao promover a quebra heterolítica da água (**Figura 16**). O complexo de cobre também exerce o papel crucial de capturar o radical formado após a primeira protonação do substrato, transformando-o em um carbânion que aceita facilmente o segundo hidrogênio, realizando a redução completa de olefinas aromáticas. Rendimentos de até 91% foram observados, sob apenas 5h de irradiação de led azul, à baixas temperaturas, utilizando TEA como doadora de elétrons.

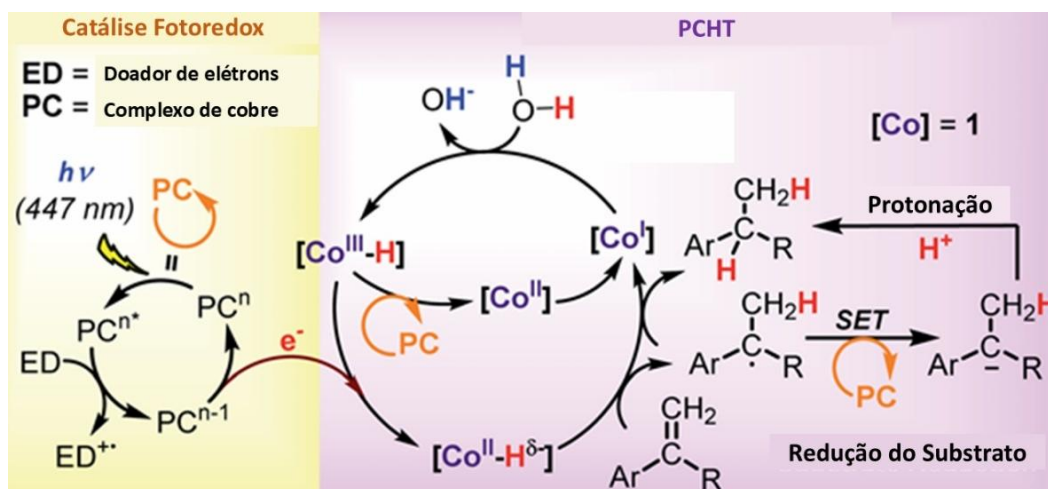


Figura 16: Mecanismo proposto do sistema fotocatalítico dual para a hidrogenação de olefinas aromáticas com hidrogênios provenientes da água. Adaptado de Lloret-Fillol *et al.*⁸²

Baseando-se na versatilidade do trabalho de Casadevall e Lloret-Fillol, que também demonstraram a deuteração de substratos utilizando D₂O com elevados rendimentos (até 89%), Suzuki e Matsunaga direcionaram seus esforços para a transferência de deutério proveniente da água deuterada.⁸³ Empregando a estratégia de fotocatalise dual, os autores ampliaram significativamente o escopo da metodologia, obtendo com sucesso 33 alquenos deuterados com conversões de até 99%. Além disso, a abordagem permitiu o acesso a aminoácidos e fármacos deuterados, apresentando elevada tolerância a diferentes grupos funcionais.

4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4.1. Fundamentação Teórica e Mecanismos

A fotocatalise heterogênea fundamenta-se na absorção de radiação por semicondutores, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) quando a energia do fóton incidente é igual ou superior à energia de *band gap* do material. Como consequência, são gerados pares elétron-buraco que podem migrar até a superfície do semicondutor e participar de reações de transferência de carga. Nesse contexto, os elétrons da banda de condução atuam como agentes redutores, enquanto os buracos na banda de valência atuam como agentes oxidantes, possibilitando a realização de transformações químicas de interesse.^{32, 40} Diferentemente dos sistemas homogêneos, que operam por meio de orbitais discretos, os semicondutores apresentam uma estrutura de bandas, caracterizada pela formação da CB e CV separadas por um estreito *band gap* intrínseco a cada material (**Figura 17a**).⁸⁴ A fotocatalise

heterogênea moderna teve seu marco inicial em 1972, quando Fujishima e Honda promoveram a fotólise da água utilizando um eletrodo de dióxido de titânio (TiO₂),⁸⁵ através da irradiação ultravioleta, estabelecendo bases fundamentais para o desenvolvimento de processos fotocatalíticos à base de semicondutores voltados a conversão de energia solar em energia química.

Analogamente à fotocatalise homogênea, a rápida recombinação eletrônica entre pares elétron-buraco representa o maior gargalo da eficiência fotocatalítica.⁸⁶ Devido à atração coulombiana, os portadores de carga fotogerados tendem a recombinar em escalas de tempo da ordem de nano a picossegundos, enquanto processos catalíticos eficientes requerem a manutenção contínua de cargas separadas ao longo de períodos que variam de minutos a horas para alcançar conversões significativas.^{27, 86, 87} Como uma analogia, podemos pensar no elétron excitado como uma bola de golfe sendo arremessada para cima: da mesma forma que a gravidade causa a queda da bola em apenas alguns segundos, a força de Coulomb causa a “queda” do elétron da CB de volta a VB em alguns pico/nano segundos (**Figura 17b e c**).⁸⁸

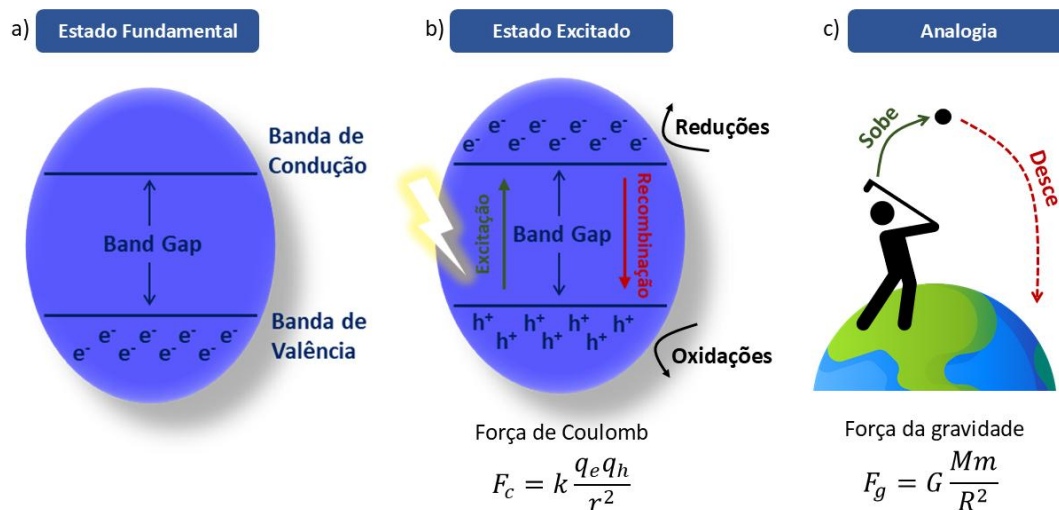


Figura 17: Esquema de bandas de semicondutores e comparação entre a força de Coulomb e a força gravitacional; a) bandas de um semicondutor pré-irradiação, com elétrons na banda de valência; b) bandas de um semicondutor durante a irradiação, com elétrons na banda de condução, sofrendo recombinação em função da força de Coulomb; c) bola de golfe caindo em função da força gravitacional. Autoral.

A principal consequência da rápida recombinação dos pares é o reduzido tempo de vida dos portadores de carga fotogerados, limitando sua participação em processos redox e consequentemente diminuindo a eficiência do sistema. Na busca por estratégias capazes de contornar essa limitação, assim como ocorreu na fotocatalise homogênea, pesquisadores se voltaram à fotossíntese.⁸⁹ Buscando compreender e mimetizar o exemplar fluxo de elétrons realizado pela clorofila, baseado na atuação cooperativa entre

o fotossistema oxidativo (**Figura 7**, à esquerda) e o redutivo (**Figura 7**, à direita), nasceu a inspiração para o desenvolvimento de novas arquiteturas fotocatalíticas voltadas à supressão da recombinação eletrônica, migrando da aplicação de semicondutores simples para o design de interfaces, defeitos e cocatalisadores.

4.1.1. Heterojunções

A replicação artificial do sistema da fotossíntese natural utilizando semicondutores foi proposta por Bard em 1979,⁹⁰ dando origem ao conceito das heterojunções *Z-scheme*. Essa classe de fotocatalisadores foi desenvolvida com o intuito de superar a rápida recombinação observada nos semicondutores isolados, combinando dois ou mais materiais com estruturas eletrônicas complementares. Contudo, a interação entre estes semicondutores depende do alinhamento energético entre as bandas dos materiais empregados, gerando diferentes mecanismos de transferência eletrônica e, consequentemente, diferentes conversões redox possíveis.

Dentre os alinhamentos energéticos possíveis, podemos apontar as heterojunções do Tipo I e Tipo II. Nas heterojunções de Tipo I, o semicondutor II (SCII) tem sua CB e VB contidas entre as bandas do semicondutor I (SCI), levando ambos os pares de carga (elétrons e buracos) do SCI a serem transferidos para o SCII (**Figura 18a**).⁹¹ Essa transferência ocasiona um leve aumento no tempo de vida útil dos pares, porém gera o acúmulo de carga no semicondutor com menores potenciais redox, diminuindo o poder redutivo e oxidativo do sistema, além de levar à recombinação dos pares no SCI. Já no Tipo II, o poder redox do sistema é ampliado pela compartimentalização, sendo o sítio de redução no SCI e o de oxidação no SCII (**Figura 18b**). Essa configuração é possível devido a um alinhamento escalonado das bandas, de forma que o SCI transfere sua vacância positiva para a VB do SCII, enquanto simultaneamente o SCII transfere seus elétrons excitados para a CB do SCI, aumentando a eficiência do sistema ao diminuir a chance de recombinação espontânea.⁹¹ Porém, consequentemente à migração por gravidade termodinâmica, os sítios ativos permanecem nos semicondutores com menores potenciais redox.

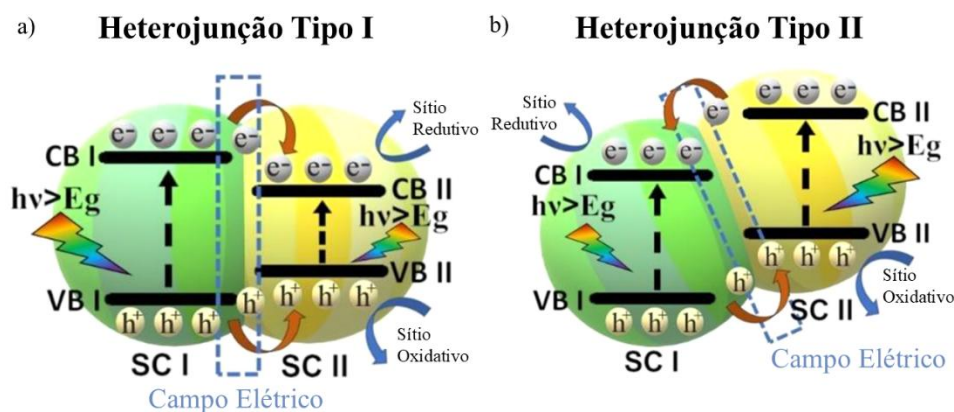


Figura 18: Tipos de alinhamentos de banda em heterojunções. a) Tipo I; b) Tipo II. Adaptado de Salazar-Marín *et al.*⁹¹

Além do alinhamento das bandas, o mecanismo pelo qual ocorre a transferência de carga entre os SC também é extremamente relevante ao modelar o ambiente fotocatalítico. No modelo *Z-Scheme*, inspirado na fotossíntese, a carga entre os semicondutores é compartilhada através de pares intermediários, criando um canal de transporte de elétrons (**Figura 19a**). Geralmente no mesmo alinhamento escalonado de bandas do Tipo II, os elétrons excitados do SCI são transferidos para os aceptores de elétron (A), gerando espécies doadoras (D), enquanto os buracos formados no SCII serão transferidos para D, regenerando A, mantendo o ciclo de carga.⁸⁸ No entanto, este sistema apresenta grandes desvantagens, como sua limitação a ambientes em solução, devido à liberdade dos pares iônicos necessária para seu funcionamento, diminuindo seu escopo de aplicações. Além do ambiente necessário, uma recombinação indesejada entre os elétrons da CB do SCI (que no mundo ideal tornam-se o sítio de redução) e as espécies A, simultânea à interação dos buracos da VB do SCII (o sítio de oxidação) com as espécies D, tende a diminuir significativamente a eficiência do esquema. O modelo *Z-Scheme* em Estado Sólido é um avanço recente,^{92, 93} desenvolvido para contornar a limitação do meio reacional relacionada ao *Z-Scheme* tradicional. Aqui, um condutor metálico sólido (como nanopartículas de ouro) é controladamente inserido entre os semicondutores, possibilitando a interação eletrônica sem os pares isolados (**Figura 19b**). Contudo, a dificuldade associada à precisão necessária para a inserção do metal exatamente entre os semicondutores é uma desvantagem da técnica, além de apresentar problemas similares de recombinação a *Z-Scheme* tradicional.

Portanto, uma alternativa elegante onde um condutor não se faz necessária foi desenvolvida por Jiaguo Yu, denominada *S-scheme*.⁸⁶ Esse mecanismo fundamenta-se na interação direta entre os semicondutores, onde o SCI é um fotocatalisador fortemente

oxidante, enquanto o SCII é altamente redutor, que naturalmente possui um nível de Fermi (E_f) mais alto em relação ao SCI. Com o contato entre os materiais, um processo espontâneo de difusão eletrônica ocorre, equilibrando os níveis de Fermi.^{86, 88, 91} Essa movimentação resulta na criação de camadas de cargas na interface dos semicondutores, negativa em SCI e positiva em SCII, estabelecendo um campo elétrico interno (IEF) que aponta de SCII a SCI (Figura 19c). Este campo elétrico, sob irradiação, atua como força motriz que empurra os elétrons da CB do SCI para se recombinarem com os buracos da VB do SCII, garantindo que apenas os elétrons com maior poder redutor (os da CB do SCII) e os buracos com maior poder oxidante (os da VB do SCI) sejam preservados para atuarem como sítios ativos. Devido à sua alta eficiência, a heterojunção de Tipo II com mecanismo *S-Scheme* é a mais aplicada na fotocatalise moderna, especialmente nas reações de transferência de hidrogênio.

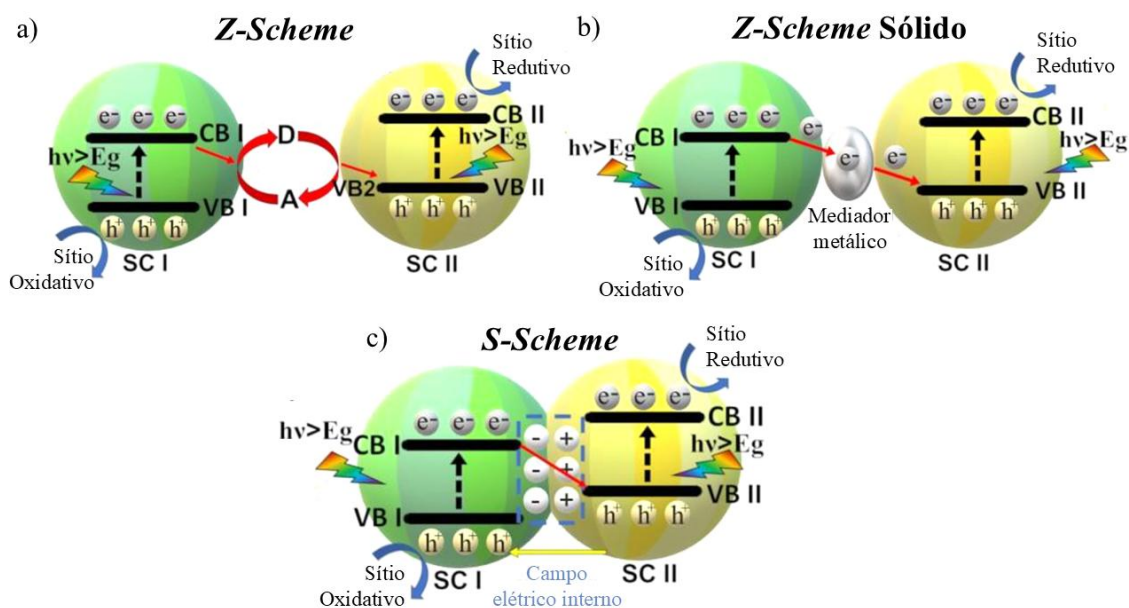


Figura 19: Mecanismos de transferência de carga em heterojunções. a) *Z-Scheme* tradicional; b) *Z-Scheme* em estado sólido; c) *S-Scheme*. Adaptado de Salazar-Marín *et al.*⁹¹

A eficiência do IEF é de suma importância para o funcionamento destas arquiteturas, e uma forma de moldá-las a diferentes aplicações é a variação dos semicondutores utilizados.⁹⁴ De acordo com seus portadores de carga majoritários, os semicondutores do tipo n apresentam elétrons como portadores predominantes, enquanto os semicondutores do tipo p possuem buracos como portadores majoritários.^{88, 95} Portanto, quando diferentes semicondutores entram em contato, a natureza de suas propriedades eletrônicas determina a formação de interfaces p-n, n-n ou p-p, influenciando o fluxo eletrônico que a junção sofrerá.⁸⁶ Como a transferência de

hidrogênio fotocatalítica é dependente de um fotocatalisador com alto poder redutor, as heterojunções p-n e n-n tendem a possuir a maior atividade no sistema.

4.1.2. Engenharia de Defeitos e Modulação química

Além da taxa de recombinação, outra grande barreira na fotocatalise com semicondutores é a baixa absorção da luz solar, devido a *band gaps* largos que restringem a atividade ao espectro ultravioleta.⁹⁶ Para contornar essa problemática, maximizando a absorção visível dos materiais, a engenharia de defeitos surge como uma ferramenta fundamental, introduzindo deliberadamente imperfeições controladas em redes cristalinas. Embora imperfeições estruturais possam variar de 0D (adimensionais) a 3D (tridimensionais), os defeitos de ponto (0D) como as vacâncias (**Figura 20**), destacam-se na PCHT devido à possibilidade de um controle preciso sobre sua concentração. As vacâncias aniônicas (como as de oxigênio, nitrogênio ou enxofre) são as mais comuns, possuindo baixa energia de formação, síntese simplificada e alto escopo de aplicações.^{97,}

98

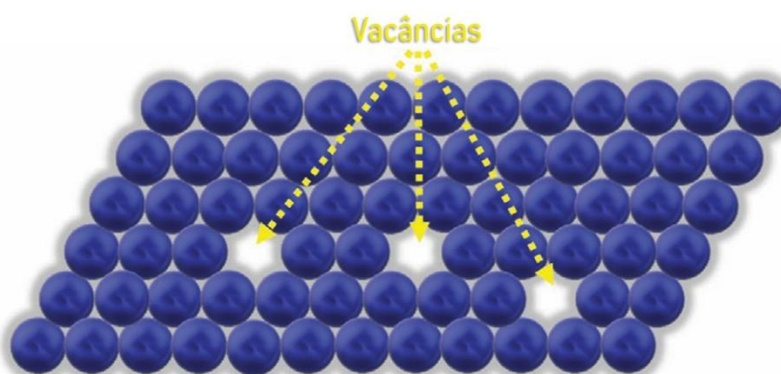


Figura 20: Representação esquemática genérica de vacâncias em materiais semicondutores. Adaptado de Krishnan *et al.*⁹⁹

A ausência destes átomos na rede gera estados de energia intermediários (*mid-gap states*),⁹⁹ responsáveis pela diminuição do *band gap* do semicondutor. Além da captação de fótons, esses defeitos modificam a dinâmica das cargas, atuando como “armadilhas” eletrônicas. Fenômeno conhecido como *shallow traps*,¹⁰⁰ as vacâncias funcionam como centros de captura temporária para elétrons ou buracos, impedindo a recombinação dos pares antes de migrarem para a interface. Especificamente em vacâncias de oxigênio, essa distorção localiza a densidade eletrônica nos átomos metálicos vizinhos, criando um fluxo eletrônico em direção a sítios ativos (como metais dopados na superfície).⁹⁹

A manipulação da rede cristalina em semicondutores pode auxiliar na ancoragem de substratos através da modulação química da superfície.²⁵ Ao introduzir grupos

funcionais específicos na camada externa do material (como hidroxilas ou prótons), altera-se a densidade eletrônica superficial, criando um ambiente com maior afinidade pelas moléculas reacionais, otimizando a quimissorção do semicondutor.¹⁰¹ Enquanto as modificações e defeitos superficiais gerenciam o contato químico do fotocatalisador com o substrato, influenciando diretamente os sítios ativos, as vacâncias são cruciais na modulação eletrônica no interior (*bulk*) do material, criando um fluxo de elétrons e buracos fotocarregados até a superfície.⁹⁹ A combinação da modulação do *bulk* e da superfície é essencial ao trabalhar com reações de transferência de hidrogênio, especialmente ao utilizar doadores de hidrogênio de difícil ativação, como a água, facilitando sua quimissorção e reduzindo a BDE das moléculas estáveis.

4.1.3. Cocatalisadores Metálicos

Apesar dos semicondutores serem exemplares na coleta dos fótons, não costumam apresentar ótima atividade como sítios ativos.¹⁰² Portanto, a introdução de cocatalisadores metálicos imobilizados em sua estrutura é uma estratégia eficaz para superar as limitações de semicondutores isolados. O metal desempenha um papel crucial ao operar como um centro de ativação química dos reagentes, atuando na antes lenta cinética de transferência eletrônica, e podendo modular a resposta ótica do sistema, quando aglomerados em escala nanométrica.

Após a incorporação metálica, o material sofre uma reorganização eletrostática na interface, formando uma junção Schottky, fenômeno que descreve o alinhamento espontâneo dos níveis de Fermi. Esse fenômeno induz a migração de elétrons para a interface, estabelecendo uma região de carga e um IEF que, sob iluminação, atuam como uma força motriz assimétrica que, em semicondutores, direciona os elétrons fotoexcitados em direção à superfície metálica, no qual atuará como sítio ativo para redução, enquanto os buracos permanecem restritos ao suporte. Em sistemas mais avançados, onde há interesse em ambos os substratos reduzidos e oxidados, uma codopagem pode ser realizada com um metal de natureza redutiva (como o níquel ou o cobalto) e um de natureza oxidativa (como o ferro), de forma que os buracos formados no semicondutor também sejam direcionados a um sítio ativo metálico (**Figura 21**). Essa separação, de forma análoga às heterojunções, suprime a recombinação radiativa e fornece uma *fast lane* que acelera e entrega dos elétrons aos substratos orgânicos.

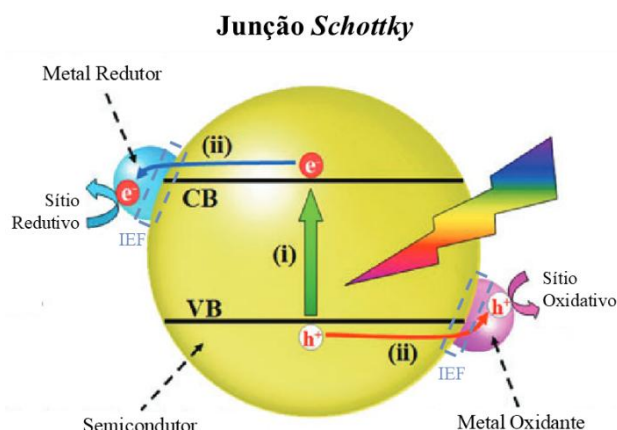


Figura 21: Representação esquemática de uma junção Schottky gerada pela dopagem de um semicondutor com metais. Adaptado de Ran *et al.*¹⁰²

Paralelamente, quando os cocatalisadores são dopados em escala nanométrica (nanopartículas), especialmente em caso de metais nobres como ouro, prata, paládio ou platina, o sistema passa a se beneficiar da ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).¹⁰³ Esse efeito consiste na oscilação coletiva dos elétrons de condução do metal em fase com o campo elétrico da luz incidente, potencializando a atividade por novos mecanismos viabilizados. A injeção de elétrons quentes (HEI) é o caminho mecanístico pelo qual o decaimento não recombinativo plasmônico gera portadores de alta energia capazes de superar a barreira do IEF ocasionada pela junção Schottky e serem promovidos à banda de condução do semicondutor, aumentando a absorção de luz visível do sistema.¹⁰⁴ Além disso, essa oscilação gera intensos campos elétricos localizados nas proximidades superficiais da nanopartícula, chamados *hot spots*,¹⁰⁴ acelerando a geração de pares elétron-buraco no suporte vizinho. Por fim, o sistema também se beneficia da transferência de energia por ressonância induzida por plasmon, que excita o semicondutor mesmo sob energia de fótons abaixo do seu *band gap* original por meio de interações dipolo-dipolo de longo alcance.

Além dos fenômenos óticos, os cocatalisadores também cumprem a função de fornecer os sítios ativos necessários para a quimissorção e a quebra de ligações moleculares, tornando-se um ótimo apetrecho para as reações PCHT.^{103, 105} O design dessas superfícies evoluiu significativamente, migrando da morfologia convencional de nanopartículas, onde apenas os sítios superficiais estão disponíveis (**Figura 22b**), para *clusters* metálicos, onde o *bulk* do metal se torna mais acessível (**Figura 22a**). Os *clusters* metálicos representam uma evolução frente às nanopartículas convencionais por operarem em escalas subnanométricas, garantindo uma maior economia atômica graças à maior acessibilidade dos sítios ativos.¹⁰⁶

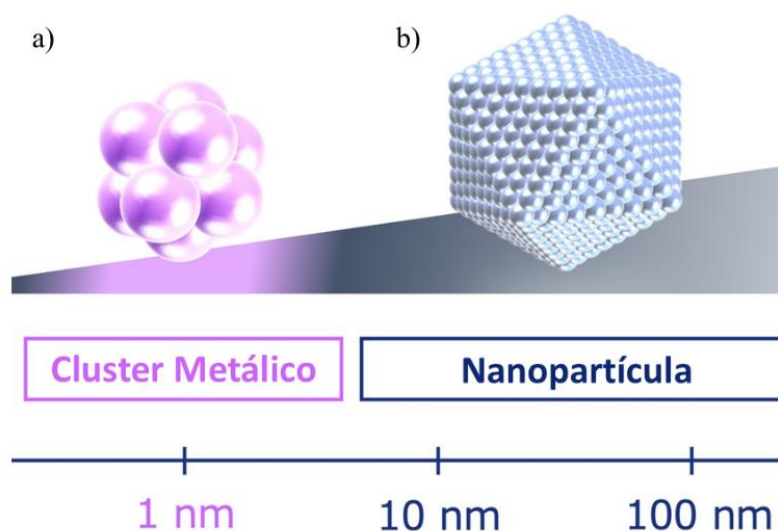


Figura 22: Comparação de tamanho e disponibilidade de sítios ativos entre a) *clusters* metálicos e b) nanopartículas. Adaptado de BelBruno.¹⁰⁷

Um passo ainda mais refinado em direção ao total aproveitamento dos sítios ativos metálicos são os catalisadores baseados em *single-atoms*. Historicamente, o campo da catálise dividiu-se entre a catálise homogênea, conhecida por seus sítios ativos bem definidos e alta seletividade, e a catálise heterogênea, preferida industrialmente por sua robustez e facilidade de separação,¹⁰⁸ cenário onde *single-atoms* surgem como ponte conceitual.¹⁰⁹ A Catálise de *single atoms* (SACs) representa uma evolução natural aos nanocatalisadores, e até mesmo clusters metálicos, onde o tamanho das partículas é reduzido até seu limite físico: átomos metálicos individuais e isolados ancorados em um suporte sólido, permitindo um aproveitamento total dos sítios ativos, diferentemente das nanopartículas, onde apenas a superfície é ativa.⁴³ Devido à sua natureza isolada, os átomos metálicos exibem estruturas eletrônicas discretas (orbitais atômicos), ao invés de bandas de energias contínuas (**Figura 23**), permitindo um controle excepcional da seletividade química, mitigando subprodutos indesejados.^{108, 110}

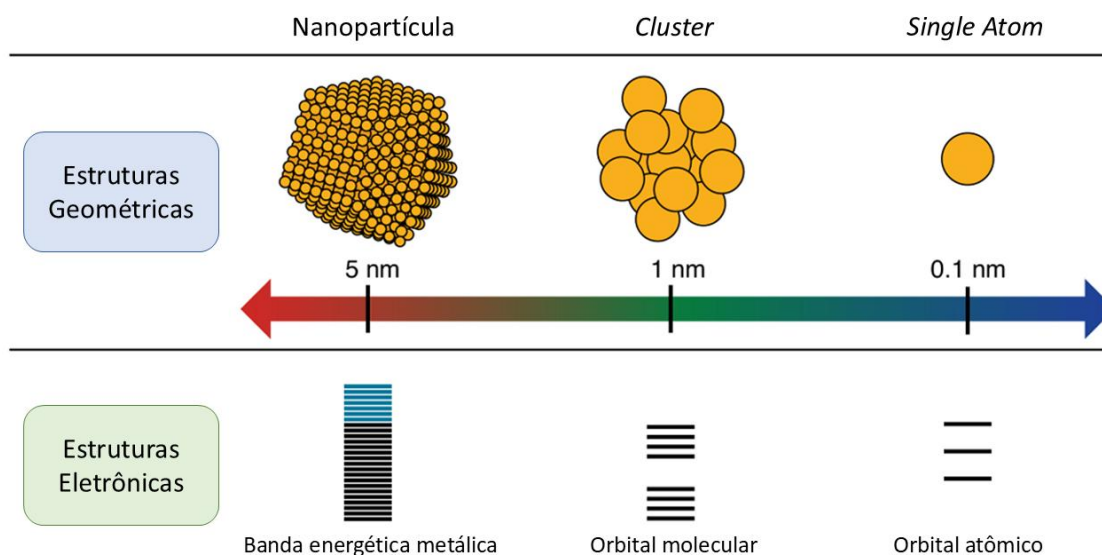


Figura 23: Comparação conceitual entre o tamanho e estrutura eletrônica entre nanopartículas (à esquerda), *clusters* metálicos (ao centro) e *single atoms* (à direita). Adaptado de Diab *et al.*¹⁰⁸

A natureza de orbitais discretos dos sítios metálicos isolados, aliada ao aproveitamento praticamente integral dos centros ativos, confere aos SACs características típicas da catálise homogênea, com ambientes metálicos uniformes e bem definidos.¹⁰⁸ Ao mesmo tempo, a presença de um suporte sólido preserva as vantagens inerentes aos sistemas heterogêneos, como a facilidade de separação, recuperação e reutilização do catalisador..³²

4.2. Aplicações

Na catálise heterogênea, o maior mérito de um desenvolvimento científico frequentemente reside na capacidade de transformar suportes simples, abundantes e de baixo custo em matrizes altamente eficientes.¹¹¹ Ao invés de apoiar-se em materiais inerentemente complexos, o foco migrou para viabilizar sistemas catalíticos economicamente atraentes, através da aplicação de diferentes métodos de modificação estrutural e eletrônica, agregando valor tecnológico ao obter altas performances com insumos de síntese simplificada e engenharia de interface refinada.

4.2.1. Heterojunções

Para a redução de grupos nitro, em 2025 Wang e Mo desenvolveram uma heterojunção ternária tipo II entre AgTO_3 com dopagem de nanopartículas de ouro,¹¹² e o sulfeto de cádmio, buscando mitigar limitações de sistemas binários. Nestes, como Au/TiO_2 ou $\text{Gd/ZnFe}_2\text{O}_4$, os semicondutores se apoiam majoritariamente na LSPR das nanopartículas metálicas para a ampliação do espectro absorvido, no entanto, esta

absorção é normalmente limitada a 600 nm, utilizando apenas 15% do espectro solar.¹¹³,¹¹⁴ Wang e colaboradores, através da incorporação do CdS no sistema binário Ag@AgTO₃ foram capazes de ampliar sua banda de absorção até 800 nm, aumentando a eficiência catalítica em 34%. A síntese foi realizada através de uma simples moagem mecânica entre Ag@AgTO₃ e CdS, e os testes fotocatalíticos foram realizados em água, com boro hidreto de sódio como fonte de hidrogênio, com conversões de até 100% do nitrofenol em menos de 5 minutos.

Comparativamente, em 2022 Miller e Bachas também haviam publicado uma heterojunção ternária dopada com nanopartículas de paládio,¹¹⁵ porém focando na sustentabilidade do projeto. Utilizando luz solar realizaram a transferência de hidrogênio a partir do etanol em alquinos aromáticos, controlando a seletividade pela cinética reacional (4h de irradiação favorecendo a formação de alquenos, <8h de irradiação favorecendo alcanos). A PCHT foi realizada com o material BiVO₄/BiOBr/Pd, que apresenta um alinhamento de bandas tipo II (**Figura 24a**). Permanecendo no campo de junções ternárias, Koç e colaboradores reportaram uma heteroestrutura composta por fósforo preto e vermelho (RP/BP), nanopartículas de platina e Eosin Y (EY) como fotossensibilizante, formando uma heterojunção tipo II (**Figura 24b**).¹¹⁶ A síntese do RP-BP/Pt-PTP₂ foi simplificada ao ser realizada em um método solvotérmico de pote único, porém com o uso de etilenodiamina (EDA) e dimetilformaldeído (DMF) como solventes, ambos tóxicos e poluentes. O composto teve sua atividade avaliada para evolução de hidrogênio e a PCHT do nitrobenzeno a anilina, utilizando água como fonte única de hidrogênio. Para este último, obteve conversões de até 99%, com total seletividade para anilina, suprimindo a formação de subprodutos azoxy, em 8h de irradiação visível.

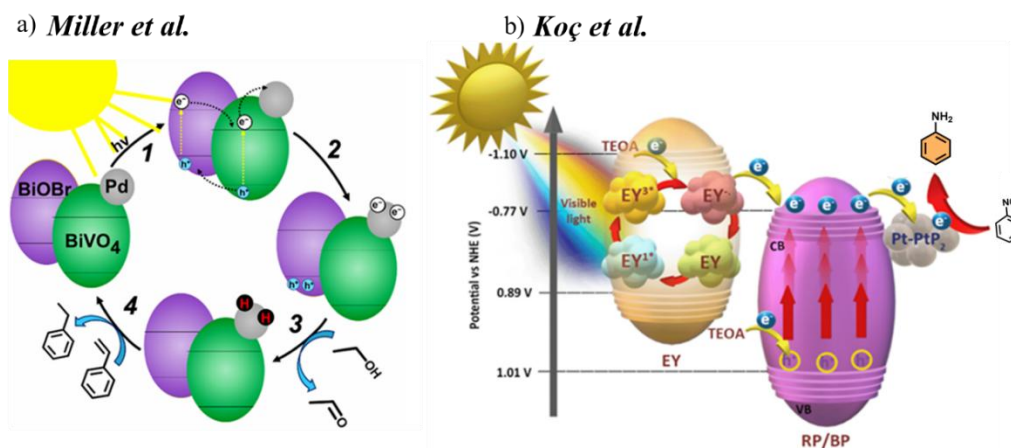


Figura 24: a) Ciclo catalítico proposto para a utilização do etanol como fonte de hidrogênio na conversão de alquenos a alcanos. Adaptado de Miller *et al.*¹¹⁵ b) Heterojunção tipo II entre Eosin Y e fósforo preto/vermelho com platina como cocatalisador. Adaptado de Koç *et al.*¹¹⁷

De maneira inovadora, em 2026 Jiang e Liang desenvolveram uma heterojunção ternária por impressão 3D (*Direct Ink Writting*) inspirada em uma arquitetura biomimética de “floresta” (**Figura 25**).¹¹¹ Esse design opera através da lignina carbonizada, o polímero aromático mais abundante na natureza, como os troncos, nanovaretas de TiO_2 como os galhos, e nanopartículas de paládio como as folhas, os reais sítios ativos da redução. Devido a morfologia tridimensional, o catalisador atua como uma “armadilha de fótons”, onde a luz sofre múltiplos espalhamentos entre a estrutura de troncos e galhos, resultando em uma absorção na região do visível superior a 80%, um feito notável para matrizes baseadas majoritariamente em TiO_2 , que normalmente são ativas apenas no UV.^{100, 103} Diferentemente dos métodos tradicionais de síntese em pó, a impressão 3D vertical permite a criação de arranjos ordenados e autossuportados, contribuindo para a resolução dos gargalos históricos de recuperação do catalisador e escalonamento reacional ao fornecer uma plataforma estável que não colapsa durante o processo. A junção foi testada frente a efluentes em concentrações industriais de nitrofenol (cerca de 4 vezes maior que o padrão dos testes na academia), mantendo um TOF de $160 \text{ mol}_{\text{NP}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Pd}} \cdot \text{min}^{-1}$. Contudo, apesar do avanço na engenharia estrutural, a utilização de boridreto como fonte de hidrogênio e a persistente dependência de um metal nobre demonstram que um longo caminho ainda há de ser percorrido para a plena sustentabilidade do sistema em escala industrial.

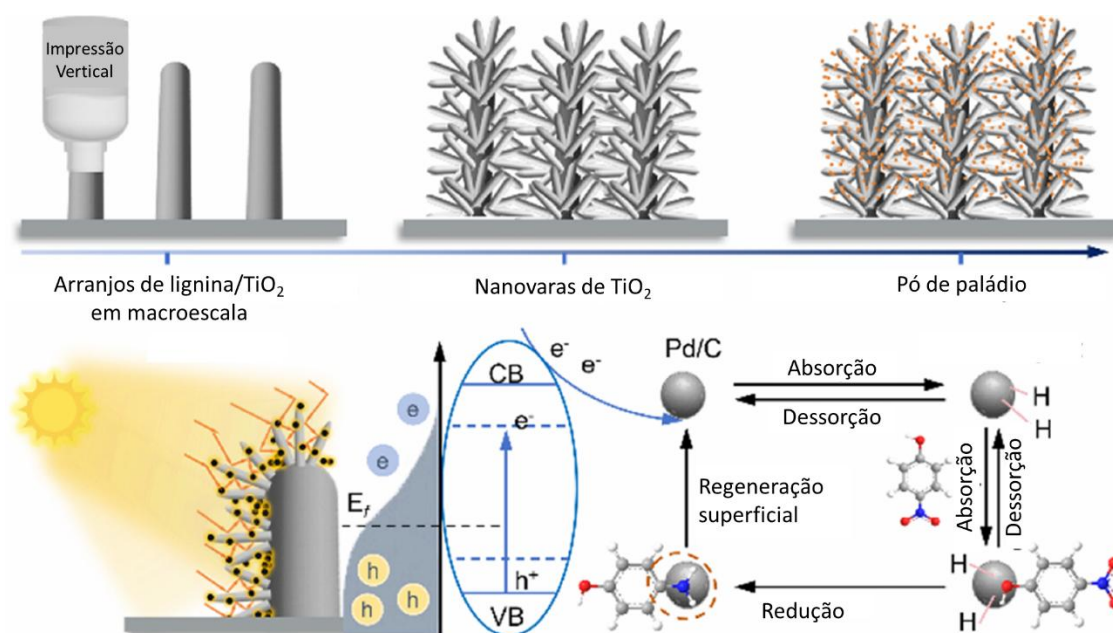


Figura 25: Síntese por etapas (acima) e esquema da redução por transferência de hidrogênio fotocatalítica do nitrofenol. Adaptado de Jiang *et al*¹¹¹

Parte deste caminho é estudado através de um cuidadoso design fotocatalítico que possibilite realizar reações de PCHT através de heteroestruturas tipo II sem a preciosa ajuda de metais nanoparticulados na superfície. Em 2023, Jiang e Ding conseguiram, pela primeira vez, realizar a transferência em ligações C=N na superfície do TiO_2 sem a assistência de metais.¹¹⁸ Este feito foi realizado através da introdução de Cu_2O , um semiconductor tipo-p com *band gap* curto (aproximadamente 2,1 eV), na estrutura do TiO_2 , formando uma heterojunção p-n. Preservando um alinhamento de bandas tipo II, foi possível controlar o poder oxidante do sistema, diminuindo-o para que o sistema pudesse se tornar mais redutivo, permitindo que a redução ocorresse na superfície do semiconductor tipo-n. Para remediar o baixo poder oxidativo do sistema, hidrazinas foram utilizadas como fonte de hidrogênio, atingindo 92,2% de conversão em 10h. De maneira similar, Boochakiat e Inceesungvorn desenvolveram, em 2025, uma heterojunção n-n entre vandanato de ferro hidratado (FeVO_4 ou FVH) e nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4 ou gCN) para a hidrogenação do nitrobenzeno.¹¹⁹ Ao formar a heterojunção com 3 wt % de gCN, a taxa de conversão do nitrobenzeno em FVH passou de 68,2% para 84,5%, ainda utilizando hidrazinas como fonte de hidrogênio devido ao baixo poder oxidativo do sistema com transferência de carga tipo II. Em ambos os trabalhos, a reação de redução ocorre na superfície de um semiconductor tipo-n, no entanto, o que diferencia as estratégias é que, enquanto Jiang e Ding necessitaram criar uma junção p-n (**Figura 26a**) para “forçar” a reatividade em uma matriz antes inativa nesta reação (TiO_2), Boochakiat utilizou a termodinâmica em uma junção n-n (**Figura 26b**) aplicando o nitreto de carbono como um injetor de elétrons de alta energia para o vandanato. Isso permitiu um uso minimalista de gCN, suficiente para criar o efeito cascata eletrônico, sem aumentar o estreito *band gap* do vandanato (2,17 eV), ideal para absorções no visível.

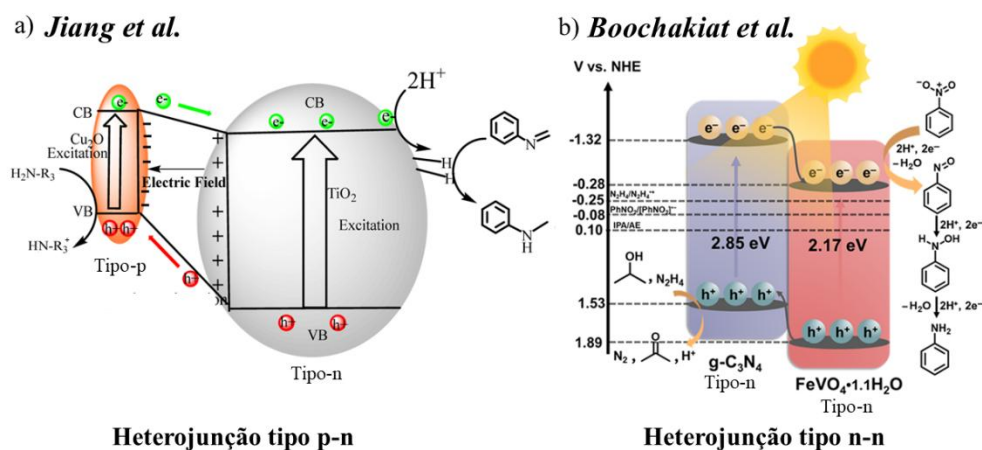


Figura 26: Comparação entre heterojunções a) tipo p-n; adaptado de Jiang *et al.*¹¹⁸ e b) tipo n-n; adaptado de Boochakiat *et al.*¹¹⁹

Migrando para mecanismos *S-Scheme*, Li e Zhang propuseram uma arquitetura MOF-on-MOF,¹²⁰ baseado em redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*). No sistema, a matriz tridimensional Pd-PCN-222 foi recoberta pela fase bidimensional Pd-PPF-1, através de um tratamento superficial com porfirinas, resultando em uma morfologia de hastes 3D ornamentadas por nanoflores 2D (**Figura 27**). Este acoplamento estabeleceu o fluxo eletrônico típico do *S-Scheme*, direcionando os elétrons foto gerados para realiar a redução na superfície da MOF 2D. Como consequência, o compósito exibiu um incremento de quase três vezes na atividade fotocatalítica para a conversão de nitrobenzeno em anilina, quando comparado à simples mistura física dos materiais isolados em suspensão, reafirmando o papel desse mecanismo na canalização eficiente dos portadores de carga. Contudo, a escolha da hidrazina como fonte de hidrogênio surge como um gargalo na otimização do processo. Essa dependência se torna ainda mais questionável pelo fato de o sistema já contar com a incorporação de um metal nobre, componente que, teoricamente, deveria impulsionar o poder redutivo da interface, a ponto de viabilizar doadores menos energéticos. A falta de testes com fontes alternativas de hidrogênio, para além do H₂ molecular é uma lacuna na publicação, limitando a avaliação completa do apelo da arquitetura.

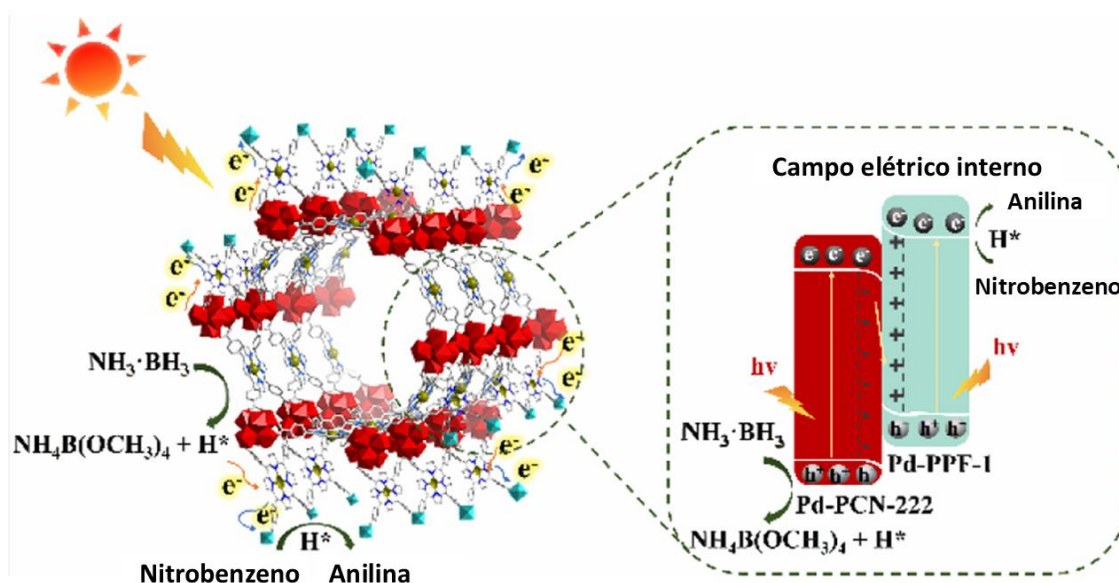


Figura 27: Material MOF-on-MOF ornamentado com flores porfirínicas 2D (esquerda), resultando em uma heterojunção *S-Scheme* (direita). Adaptado de Li *et al.*¹²⁰

Parcialmente endereçando essa lacuna, Alsheheri e Khedr reportam um sistema mesoporoso com mecanismo *S-Scheme* capaz de hidrogenar o nitrobenzeno a partir do

metanol.¹²¹ Através de uma simples sonicação seguida por calcinação, nanohíbridos tipo n-n de NiS immobilizados na superfície do YVO_4 foram obtidos e nomeados como N/Y, uma heteroestrutura cristalina com *band gap* de 2,37 eV, ideal para absorção no visível. Através da inserção do NiS e do mecanismo de *S-Scheme*, os autores forneceram uma superfície ideal para a redução do substrato, que, apesar de ser um semiconductor tipo-n, é inativa no YVO_4 isolado, obtendo 100% de conversão do nitrobenzeno à anilina em apenas 50 minutos de irradiação visível. Na área de heterojunções sem o auxílio de metais, Lin e Liu desenvolvem microfiores de In_2S_3 dopadas com *quantum dots* (QD) de WO_3 (**Figura 28**).¹²² A heterojunção tipo n-n foi capaz de realizar a mesma transferência de hidrogênio com TEOA como fonte de hidrogênio, em tempo de irradiação e conversões iguais aos reportados por Alsheheri e colaboradores, porém sem a necessidade do níquel auxiliando o processo.

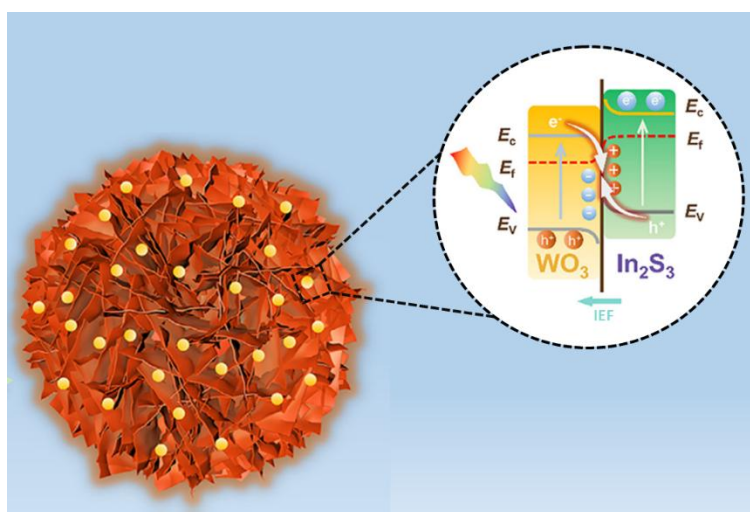


Figura 28: Estrutura do catalisador de sulfeto de índio(III) dopados com *quantum dots* de óxido de tungstênio (esquerda) e seu sistema de bandas com transferência *S-Scheme* (direita). Adaptado de Lin *et al.*¹²²

A consolidação da redução de grupos nitro como principal reação-modelo da literatura recente de heterojunções reflete o foco destes trabalhos na química de materiais, agindo como “termômetro” para validar o fluxo contínuo de cargas que os trabalhos apresentam como objetivo. Entretanto, com exceção do design biomimético de Jiang e Liang, a grande lacuna da área parece ser a escassez de estudos voltados ao escalonamento prático, como ensaios em fluxo contínuo. Em suma, embora sistemas dopados com metais nobres sob arranjos tipo II convencionais ainda ofereçam cinéticas rápidas, a transição para mecanismos *S-Scheme* ou interfaces totalmente livres de metais representa o

caminho mais sustentável, mostrando que a preservação de altos potenciais redox via engenharia de bandas é possível mesmo sem a ação de cocatalisadores metálicos.

4.2.1. Engenharia de Defeitos e Modulação química

No campo de modulação química voltada à melhoria de atividade fotocatalítica, em 2025 Xu e Su aplicaram nitreto de carbono protonado (H-gCN),⁷⁹ dopado com nanopartículas de paládio, na redução fotocatalítica de uma ampla variedade de alquenos (internos, terminais, aromáticos e não-aromáticos). Os autores propõem que a protonação do semiconductor do tipo-n altera drasticamente a energia superficial do material, reduzindo a barreira de ativação da água de 5,15 eV para diminutos 1,48 eV, um decréscimo expressivo mesmo quando confrontado com o gCN pristino (4,70 eV), acelerando a oferta de hidrogênios disponíveis (**Figura 29a**). Este fenômeno é impulsionado pela protonação por facilitar a adsorção do hidrogênio da água no nitrogênio adjacente ao próton estrutural, simultânea a adsorção do oxigênio ao carbono adjacente (**Figura 29b**), promovendo uma quebra homolítica da ligação H-O. Com esse sistema, rendimentos de até 99% foram obtidos na hidrogenação de diversos alquenos aromáticos em 6h de irradiação, aplicando dioxano como solvente e capturador de radicais OH liberados pela quebra homolítica da água.

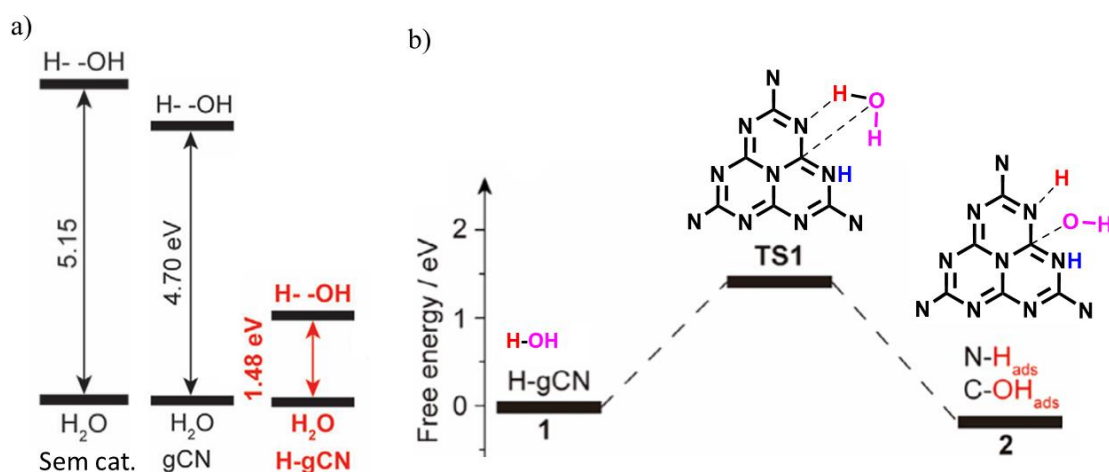


Figura 29: **a)** comparação entre a energia de ativação da água sem catalisador (esquerda), com nitreto de carbono pristino (meio) e nitreto de carbono protonado (direita); **b)** mecanismo da quebra homolítica da água pelo nitreto de carbono protonado. Adaptado de Xu *et al.*⁷⁹

Analogamente, 3 anos antes, Su e colaboradores também reportaram um estudo similar da diminuição da barreira de ativação da água através da modulação de nitretos de carbono, mas através da introdução de hidroxilas na estrutura do material (gCN-OH).¹⁰¹ Nesse trabalho, a energia de ativação da água foi reduzida a 2,25 eV (**Figura 30a**), e os autores associam esse fenômeno principalmente ao aumento de ressonância

estrutural promovido pelos grupos hidroxila, levando a menos interrupções eletrônicas durante o processo de dissociação, além de, como discutido no H-gCN, a presença de um grupo -OH inicial ligado ao átomo de carbono facilitar a formação de uma segunda hidroxila adsorvida, a da água. Apesar de não utilizar metais no estudo, uma seletividade muito maior é observada para produtos de acoplamento N-N no lugar de hidrogenados. Já em 2026, Deng e Zhang reportaram a otimização mais recente de nitretos de carbono hidroxilados para a PCHT.¹²³ Além da inserção de grupos hidroxila na estrutura do semiconductor, a superfície também foi dopada com hidróxido de níquel, que serviu como sítio ativo para semi-hidrogenação do acetileno a etileno com 100% de rendimento em 2h, utilizando água como doadora de hidrogênio. A modificação estrutural possibilitou um mecanismo de transferência elétrons e prótons concertados (**Figura 30b**), evitando a formação de intermediários indesejados e promovendo um acúmulo de carga nos sítios ativos de níquel através das hidroxilas inseridas na estrutura. O catalisador proposto também foi testado em larga escala, sob sistema em fluxo, mantendo conversões de até 98% a longos tempos (mais de 12h).

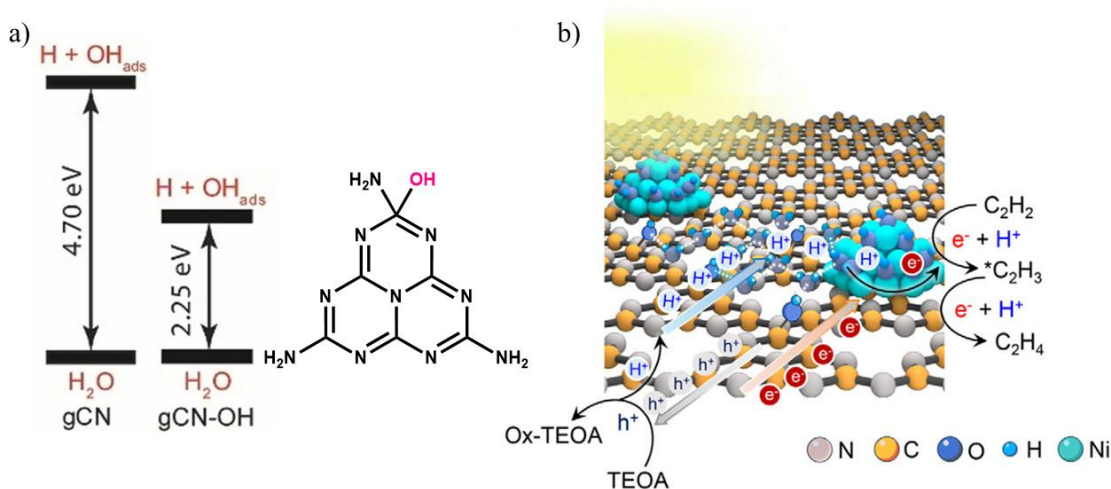


Figura 30: a) Comparação entre a energia de ativação da água com nitreto de carbono pristino (esquerda) e nitreto de carbono hidroxilado (meio) e sua estrutura (direita). Adaptado de Su *et al.*¹⁰¹ b) Esquema de transferência concertada de prótons e elétrons no nitreto de carbono hidroxilado dopado com nanopartículas de níquel. Adaptado de Deng *et al.*¹²³

Já na engenharia de defeitos e vacâncias, Yao e Zhu publicaram em 2022 uma estrutura cilíndrica ultrafina e altamente porosa de nitretos de carbono,¹²⁴ denominada LCN (*Loofah-like Carbon Nitride*) (**Figura 31a**). Através de subsequentes oxidações, os autores introduziram simultaneamente vacâncias de nitrogênio e dopagem de oxigênio *in situ*. Eses defeitos, além de reorganizar a estrutura de bandas, conferem uma

hidrofilicidade ideal para a oxidação da água, funcionando como múltiplos sítios de ancoragem e garantindo uma dispersão homogênea do cocatalisador de platina. O material esponjoso foi aplicado na hidrogenação do nitrofenol, com água como fonte de hidrogênios, catapultando a taxa de conversão de 8,3% para 96,5%, quando comparado ao nitreto de carbono puro. Mantendo o uso de metais nobres como cocatalisadores, Pang e Tan projetaram um fotocatalisador Janus bidimensional e anfifílico para atuar na interface entre água e óleo, manipulando controladamente as vacâncias de oxigênio em matrizes de TiO_2 , dopado com paládio.¹²⁵ O lado hidrofóbico foi então dopado com paládio, para que ele atuasse como sítio ativo na hidrogenação de diversos compostos orgânicos insaturados poluentes sem a necessidade de um capturador de buracos, devido a separação física entre a oxidação da água e a hidrogenação fotocatalítica (**Figura 31b**). O sistema promoveu a hidrogenação do estireno em apenas 45 min, tendo seus limites forçados ao ser testado em larga escala para a redução de compostos esteroidais, mantendo 87% de rendimento.

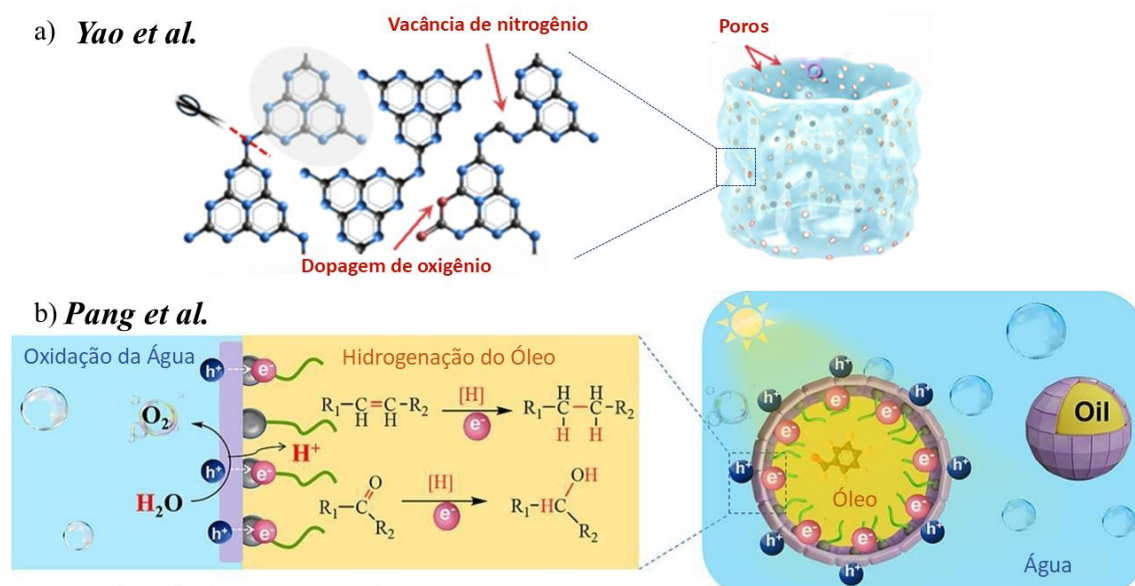


Figura 31: a) Estrutura porosa com vacâncias de nitrogênio e dopagem de oxigênio. Adaptado de Yao *et al.*¹²⁴ b) Sistema anfifílico desenvolvido para a PCHT compartimentalizada. Fonte: Pan *et al.*¹²⁵

Estratégias de modulação química e engenharia de defeitos comprovaram sua aplicabilidade em maior escala ao incluir, em diversos estudos,¹²³⁻¹²⁵ o escalonamento prático diretamente em seu escopo de validação. O grande mérito dessa abordagem reside na sinergia entre a modificação do suporte, que reconfigura a distribuição energética da superfície, junto aos metais nobres, que recebem a carga eletrônica guiada através da estrutura, garantindo altas conversões em baixos tempos de irradiação, apesar da dependência de cocatalisadores nobres apresentar uma desvantagem no escalonamento,

devido ao seu alto custo. O nitreto de carbono (CN) é o semiconductor com maior versatilidade de mudanças estruturais para a aplicação de PCHT, de acordo com a literatura recente, ganhando espaço devido à sua síntese simples e de baixo custo e à alta tunabilidade.

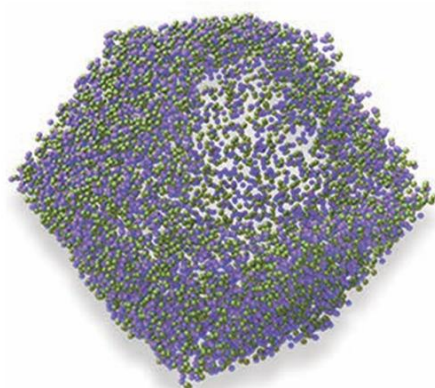
4.2.2. Cocatalisadores Metálicos

Como discutido anteriormente, cocatalisadores metálicos constituem importantes ferramentas para amplificar o desempenho de estratégias como heterojunções, modulações eletrônicas e engenharia de vacâncias. Entretanto, seu impacto torna-se ainda mais evidente quando agem sozinhos, ou quando são incorporados diretamente a semicondutores convencionais, atuando como sítios ativos para a transferência de cargas e promovendo melhorias substanciais na eficiência fotocatalítica.

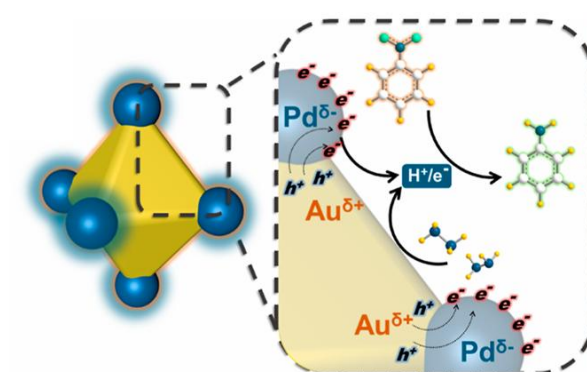
Distanciando-se dos sistemas semicondutores, Zhang e colaboradores reportaram a síntese e atividade de uma nanogaiola altamente porosa de irídio e cobalto (**Figura 32a**), obtida a uma temperatura de calcinação excepcionalmente baixa (200 °C).¹²⁶ Nesse caso, a absorção da luz e a atividade catalítica são desempenhadas pelas próprias nanopartículas metálicas em suspensão, caracterizando um sistema de fotocatalise plasmônica. Esta arquitetura bimetálica introduz uma controvérsia ao classificar o efeito de elétrons quentes como prejudicial ao processo de hidrogenação. Enquanto sistemas mais tradicionais, como o arranjo anisotrópico de ouro e paládio proposto por Wang e colaboradores,¹²⁷ dependem do fluxo destes elétrons de alta energia para gerar superfícies polarizadas (concentração de carga positiva no ouro e negativa no paládio) capazes de mitigar a recombinação, o trabalho de Zhang sugere que este mesmo efeito eletrônico pode sabotar a seletividade do processo. Com o objetivo de reduzir o 4-nitroestireno preservando sua ligação vinílica (C=C), o sistema de nanogaiolas contorna o problema ao forçar o decaimento dos elétrons quentes em uma conversão fototérmica. O aquecimento local resultante fornece a energia de ativação necessária por meio de vias térmicas clássicas, facilitando a transferência de hidrogênio a partir da amônia-borano. Essa conversão energética permitiu quase 100% de conversão do 4-aminoestireno em 15 minutos de irradiação, mantendo uma seletividade de 96% para a conservação da ligação C=C. Assim se torna evidente que, ao priorizar a seletividade, a força redutora do sistema deve ser diminuída.

No sistema onde a força redutora máxima foi priorizada, as nanopartículas anisotrópicas Au-Pd desenvolvidas por Wang e colaboradores (**Figura 32b**) agiram na

geração e transferência massiva de elétrons quentes,¹²⁷ impulsionados pelo efeito plasmônico (LSPR). Sob irradiação contínua por 4h, o campo eletromagnético gerado pelo design bimetalico estendeu o tempo de vida dos portadores quentes, e seu movimento através da superfície da NP melhorou a participação dos *hot spots* na oxidação da hidrazina, a doadora de elétrons, atingindo um TOF de 166^{-1} , com seletividade de 92% a anilina.

a) *Zhang et al.*

IrCo-Nanogaiola

b) *Wang et al.*

Au-Pd Nanopartícula

Figura 32: Comparação entre as nanopartículas a) nanogaiolas de irídio (verde) e cobalto (roxo); adaptado de Zhang *et al.*,¹²⁶; b) de ouro (amarelo) dopadas com paládio (azul); adaptado de Wang *et al.*¹²⁷

Ao imobilizar nanopartículas ou clusters metálicos em suportes semicondutores, a estabilidade do sistema tende a evoluir, evitando a lixiviação aglomeração sob irradiação,¹⁰⁶ garantindo que o estado eletrônico e o tamanho das NPs permaneçam os mesmos após múltiplos ciclos,¹²⁵ além de simplificar o processo de recuperação do catalisador.¹¹¹ Partindo deste princípio, Li e Wang realizaram a foto deposição da paládio em um suporte de TiO_2 , testando diferentes sais do metal nobre para estudar a diferença de atividade, com o objetivo de desoxigenar grupos cetona através da PCHT.¹²⁸ A desoxigenação de cetonas aromáticas diretamente para alquil arenos via PCHT representa um escopo ainda pouco explorado na literatura recente, dadas as barreiras energéticas para a clivagem completa da ligação $\text{C}=\text{O}$. Nesse contexto, os autores demonstraram que a escolha do sal precursor de paládio exerce um papel decisivo na seletividade da reação. Os experimentos revelaram que o catalisador obtido a partir de nitrato de paládio promoveu apenas a redução parcial da cetona, levando à formação de fenetanol com 90% de seletividade. Em contraste, os catalisadores derivados de acetato e acetilacetato de paládio foram capazes de promover a desoxigenação completa em apenas 6 h, alcançando 99% de conversão e 99% de seletividade para o alquil areno desejado, utilizando etanol

como fonte de hidrogênios. Apesar de, em todos os sais, o paládio possuir oxidação 2+, o sal precursor influenciou a densidade de sítios ácidos de Lewis na superfície do TiO_2 , tendo um aumento de até duas vezes entre o material com nitrato e acetato. Esses sítios são cruciais na desidratação das cetonas, agindo como sítio ativo na segunda metade da hidrogenação (**Figura 33**).

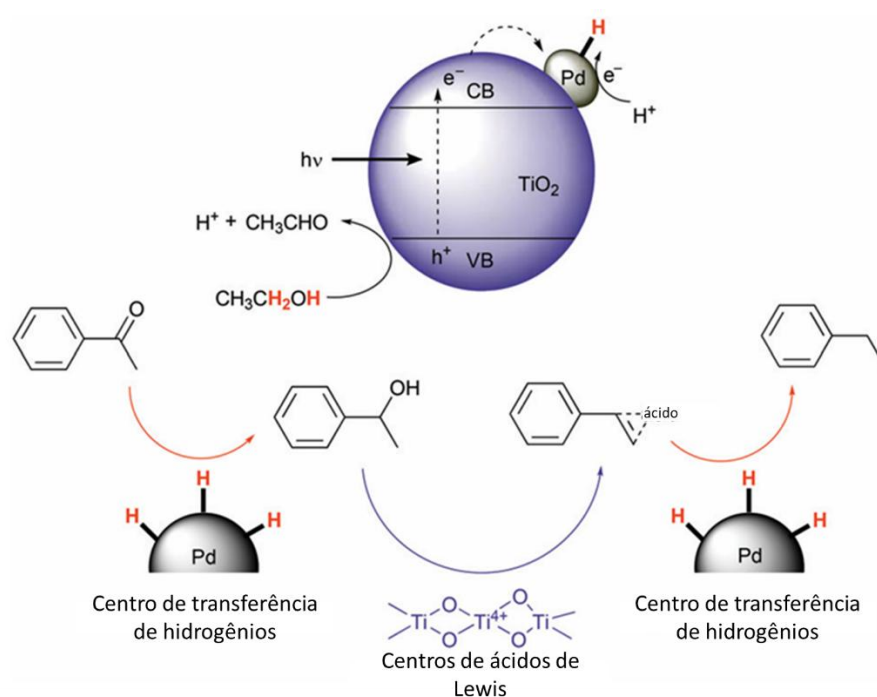


Figura 33: Influência dos sítios ácidos de Lewis na transferência de hidrogênio de cetonas a alcanos.

Um grande escopo de ligações duplas reduzidas utilizando água como fonte de hidrogênios pode ser encontrado no trabalho de Han e Xu.²⁷ Os autores reportaram um sistema de nanopartículas imobilizadas na estrutura de nitretos de carbono, capaz de realizar a PCHT com 99% de rendimento em ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{R}-\text{NO}_2$ em 6h, e em ligações $\text{C}=\text{O}$ (resultando em álcoois) em apenas 3h de irradiação visível, atingindo uma eficiência quântica de até 21,8%. Apesar dos excelentes índices para a obtenção de álcoois, o limite da redução parcial de ligações carbonílicas foi superado pelo trabalho de Qiao e Su, 3 anos depois, publicado no JACS.¹²⁹ Em uma evolução mecanística, os autores estenderam as aplicações dos nitretos de carbono ao promover a desoxigenação total de cetonas e aldeídos diretamente a arenos, como o tolueno. Neste novo sistema, em vez de empregar o paládio em seu estado metálico tradicional (Pd^0), Qiao e Su geraram e estabilizaram uma camada superficial de óxido de paládio (PdO), que durante a PCHT favorece a formação de um intermediário acetal, que é então hidrogenado para formar o hidrocarboneto final, um processo que a superfície metálica pura do paládio não consegue

sustentar eficientemente em condições brandas (**Figura 34**). O design proposto por Qiao e Su combina características desejáveis de dois trabalhos seminalmente importantes na área. Enquanto supera o sistema de Han e Xu ao promover a desoxigenação completa de aldeídos aromáticos, sem o acúmulo de intermediários alcoólicos, também apresenta vantagens em relação ao sistema de Li e Wang baseado em TiO_2 . Embora ambos sejam capazes de converter benzaldeído em tolueno, o fotocatalisador de Qiao e Su exibe absorção na região do visível e alcança conversão total em apenas 50 minutos, evidenciando ganhos simultâneos em aproveitamento da radiação e eficiência catalítica. Além disso, a adição de HCl como blindagem da camada de óxido solucionou o problema da desativação precoce também observado na titânia, estendendo a estabilidade do catalisador de apenas 3 para mais de 10 ciclos consecutivos sem perda de atividade.

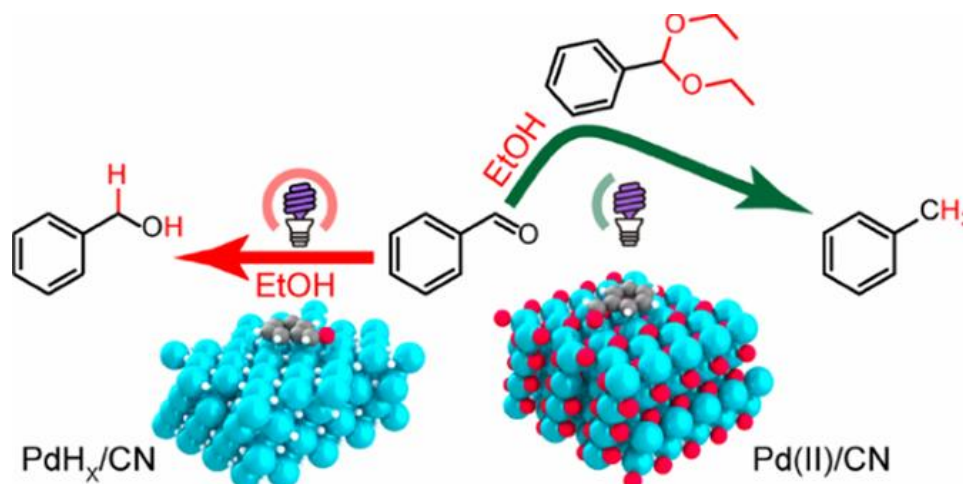


Figura 34: Comparação entre um sistema de paládio metálico depositado em nitrato de carbono (à esquerda), que cessa a reação na semi-hidrogenação para o álcool benzílico, e o design de uma camada superficial de óxido de paládio (à direita) que realiza a hidrogenação completa para tolueno. Adaptado de Qiao *et al.*¹²⁹

Partindo para o estudo sobre o efeito da oxidação sítio ativo no andamento da PCHT, Zhao e Chen se aprofundaram ao propor um estudo focado na diferença do estado de oxidação do paládio através de uma estrutura multivalente (Pd^0 , Pd^{2+} , Pd^{3+} e Pd^{4+}).¹³⁰ Um suporte de nitrato de carbono possibilita a combinação de *clusters* metálicos Pd^0 envolvidos por *single-atoms* de $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^{4+}$ ancorados na estrutura (**Figura 35a**). Graças à multivalência, o sistema mimetiza o comportamento de enzimas naturais oxirredutases, onde o Pd^0 atua como capturador de elétrons fotogerados para reduzir os prótons da água em ânions hidreto (H^-), enquanto os *single-atoms* em maior valência atraem os buracos fotogerados, conduzindo a oxidação da água e ativando as moléculas orgânicas (**Figura 35b**). A sinergia entre os estados de oxidação do paládio garante uma alta versatilidade (20 moléculas orgânicas estudadas) para a hidrogenação seletiva de ligações $\text{C}=\text{C}$, com

borda do suporte (NiL-CN) (**Figura 36c**), o material com *single-atoms* de níquel apresentou um desempenho amplamente superior, alcançando um rendimento de 81%, contra apenas 27% do complexo covalentemente ligado.

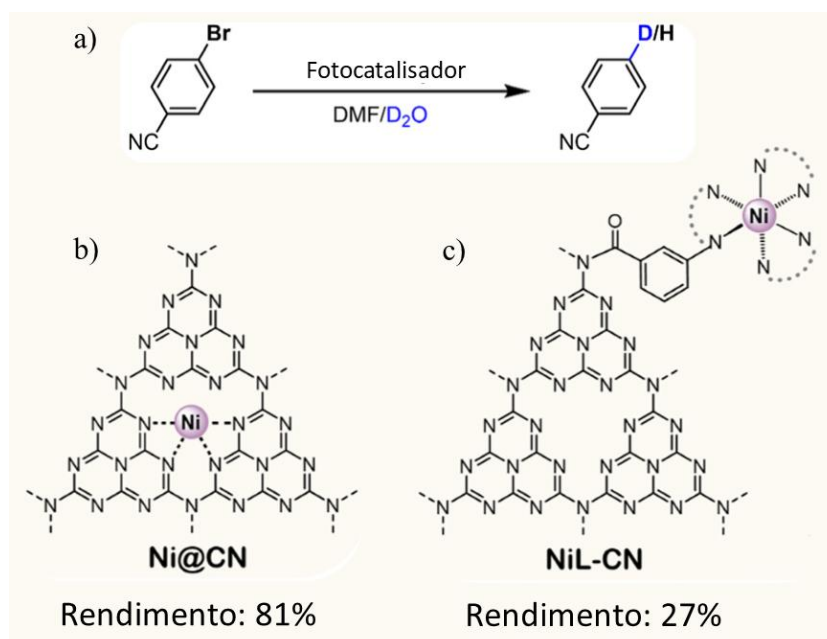


Figura 36: a) Reação de PCHT em compostos halogenados; b) estrutura com *single-atom* de níquel, que atingiu rendimentos de 81%; c) estrutura com complexo de níquel ligado covalentemente a estrutura. Adaptado de Jia *et al.*⁴¹

No campo da PCHT com SAC, Zhao e Chen publicaram um estudo pioneiro, estabelecendo as bases para o uso dos sítios isolados na quebra da água.¹³¹ Os autores relatam o desenvolvimento de um catalisador de *single atom* de paládio ancorado em nitreto de carbono mesoporoso. O sistema destacou-se ao exibir uma atividade fotocatalítica 11 vezes superior à de sua contraparte baseada em nanopartículas convencionais. Do ponto de vista teórico, cálculos de DFT revelaram como a alta dispersão atômica do paládio é a principal responsável pela diminuição das barreiras energéticas, facilitando a dessorção do produto final da superfície do catalisador. Essa engenharia se mostrou versátil, reduzindo diferentes ligações insaturadas (C=C, C=O e N=O), mostrando melhor atividade (100% de rendimento) para alquenos. De maneira complementar, em 2026 Guimarães e Teixeira reportaram um sistema independente de metais nobres, capaz de realizar a hidrogenação seletiva de alquinos a partir da água.²⁴ Utilizando *single atoms* de níquel ancorados em poli(heptazina imida) (PHI), forma de nitretos de carbono altamente cristalinos (**Figura 37**), esse sistema foi projetado para superar as limitações de rendimento enfrentadas ao retirar o auxílio dos metais nobres. A estrutura cristalina do nitreto de carbono permitiu uma melhor distribuição de carga, facilitando o transporte 2D e 3D dos portadores de carga, permitindo o maior

aproveitamento dos elétrons pelos sítios ativos de níquel, responsáveis por tanto a ancoragem do substrato quanto a quebra heterolítica da água. Os *single-atoms* foram coordenados às cavidades do PHI através de uma simples troca catiônica, sem a necessidade de *inputs* energéticos externos, mantendo sua estabilidade através de nitrogênios negativos nos anéis piridínicos. Aplicado na semi-hidrogenação seletiva de alquinos sob irradiação de luz visível, o fotocatalisador Ni-PHI demonstrou excelente desempenho, convertendo mais de 98% de fenilacetileno com seletividades maiores que 90% para estireno, além de estender sua eficiência para o escopo de alquinos internos com diferentes substituintes.

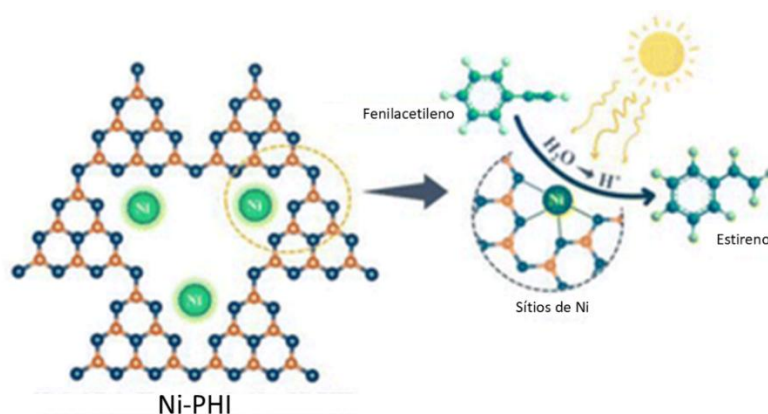


Figura 37: *Single-atoms* de níquel coordenados na estrutura do nitreto de carbono cristalino, ativo na conversão seletiva de alquinos a alquenos. Adaptado de Guimarães *et al.*²⁴

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A transferência de hidrogênio fotocatalítica apresentou alto potencial como alternativa para a hidrogenação termocatalítica convencional, com diferentes aplicabilidades para sistemas homogêneos e heterogêneos. Complexos moleculares apresentam alta eficiência atômica, pois cada molécula do complexo atua como um sítio ativo, e o controle é exercido a nível molecular, possibilitando uma gama de aplicações na hidrogenação assimétrica, através do ajuste de ligantes quirais. Sistemas homogêneos operam predominantemente via transferência de hidrogênio a partir de hidretos metálicos gerados *in situ* (ex: Ir-H, Co-H) com energias de dissociação de ligação baixas. Porém, apresentam alta dificuldade associada à separação do catalisador do meio reacional para reuso, além de menor estabilidade em longos ciclos. Em comparação, semicondutores e nanopartículas oferecem alta estabilidade e reciclo facilitado, permitindo sua operação em fluxo contínuo, ideal para sistemas industriais de hidrogenação. No contexto da transferência de hidrogênio, a redução ocorre na superfície do material sólido, constantemente envolvendo a formação de espécies de

hidrogênio atômico (H^0), transferidas ao substrato que também é coordenado ao sítio ativo. Limitações frequentemente associadas a sistemas heterogêneos, como a baixa economia atômica, são solucionadas pelos avanços dos *single atoms* imobilizados em semicondutores. Mimetizando a esfera de coordenação homogênea, a SACs permite altas seletividades, porém sem abrir mão da estabilidade e simplicidade de sistemas heterogêneos, acessando o melhor de ambos os sistemas.

O metal utilizado como sítio catalítico apresenta preferências similares a substratos específicos em ambos os sistemas. O paládio, como metal nobre, apresenta uma grande variedade em seu escopo, sendo altamente ativo em reduções de alcenos, carbonilas e nitros. Sua “agressividade” catalítica confere aos sistemas hidrogenações completas, promovendo por exemplo, a desoxigenação de carbonilas. Em contrapartida, o níquel se destaca justamente por sua atividade mais branda, permitindo conversões altamente seletivas de alquinos a alcenos.

Uma forte convergência aponta para o uso de água como fonte de hidrogênio ideal nestes processos, por conta de sua sustentabilidade e disponibilidade. Neste campo, a catálise heterogênea mostra-se mais vantajosa, permitindo a diminuição da barreira de ativação da água sob luz visível, além de alto controle sob a formação de subprodutos indesejados da oxidação da água. Em sistemas homogêneo, os complexos moleculares frequentemente requerem mediadores para gerenciar a transferência radicalar, além de tempos mais longos para atingir a conversão completa.

Entre as principais tendências observadas na literatura recente de fotocatalise heterogênea, destaca-se a busca pelo escalonamento dos processos, especialmente por meio da adaptação dos sistemas para plataformas de química de fluxo, aproximando as condições laboratoriais da realidade industrial. Este objetivo está diretamente associado a evolução dos designs catalíticos, alcançando total independência de metais nobres, sínteses com baixa demanda energética e alta estabilidade entre ciclos, tornando os sistemas apelativos para aplicações em larga escala. Por outro lado, para aplicações refinadas, a fotocatalise heterogênea carece de estudos acerca do controle da seletividade enantiomérica, um aspecto crucial para a síntese de fármacos e moléculas bioativas. Nesse cenário, a fotocatalise homogênea permanece como referência, evidenciando uma oportunidade para o desenvolvimento de sistemas com *single atoms* capazes de combinar a robustez dos materiais semicondutores com a elevada precisão estereoquímica dos catalisadores moleculares.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Yan, S.; Yin, H.; Li, N.; Chen, Y.; Ji, C.; Jiang, Q.; Du, J.; Yin, M.; Shen, J.; Zhang, J. Combination of a nanocarrier delivery system with genetic manipulation further improves pesticide efficiency: a case study with chlorfenapyr. *Environmental Science: Nano* **2022**, 9 (6), 2020-2031.
- (2) Akhtar, M. S.; Ali, S.; Zaman, W. Recent advancements in catalysts for petroleum refining. *Catalysts* **2024**, 14 (12), 841.
- (3) Draye, M.; Chatel, G.; Duwald, R. Ultrasound for drug synthesis: A green approach. *Pharmaceuticals* **2020**, 13 (2), 23.
- (4) Guo, M.; Zhang, M.; Liu, R.; Zhang, X.; Li, G. State-of-the-Art advancements in photocatalytic hydrogenation: reaction mechanism and recent progress in metal-organic framework (MOF)-Based catalysts. *Advanced Science* **2022**, 9 (1), 2103361.
- (5) IUPAC, I. Paul Sabatier (to 150th anniversary of his birthday). *Russian Journal of Applied Chemistry* **2004**, 77 (11), 1909-1912.
- (6) Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The preparation and properties of tris (triphenylphosphine) halogenorhodium (I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1966**, 1711-1732.
- (7) Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chemical Reviews* **2020**, 120 (2), 683-733. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00230.
- (8) Garzón-Posse, F.; Quevedo-Acosta, Y.; Gamba-Sánchez, D. Paracetamol synthesis for active learning of amide functional groups in undergraduate chemistry laboratories. *Journal of Chemical Education* **2022**, 99 (6), 2385-2391.
- (9) Hu, Y.; Huang, W.; Wang, H.; He, Q.; Zhou, Y.; Yang, P.; Li, Y.; Li, Y. Metal-Free Photocatalytic Hydrogenation Using Covalent Triazine Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (34), 14378-14382. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202006618>.
- (10) Zheng, M.; Zhang, J.; Wang, P.; Jin, H.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. Recent advances in electrocatalytic hydrogenation reactions on copper-based catalysts. *Advanced Materials* **2024**, 36 (14), 2307913.
- (11) Zhao, X.; Chang, Y.; Chen, W.-J.; Wu, Q.; Pan, X.; Chen, K.; Weng, B. Recent progress in Pd-based nanocatalysts for selective hydrogenation. *ACS omega* **2021**, 7 (1), 17-31.
- (12) Cho, H. H.; Strezov, V.; Evans, T. J. Environmental impact assessment of hydrogen production via steam methane reforming based on emissions data. *Energy Reports* **2022**, 8, 13585-13595.
- (13) Agency, I. E. *The Global Hydrogen Review*; International Energy Agency, 2025. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2025>.
- (14) Yang, M.; Hunger, R.; Berrettoni, S.; Sprecher, B.; Wang, B. A review of hydrogen storage and transport technologies. *Clean Energy* **2023**, 7 (1), 190-216.
- (15) Ali, M. S.; Khan, M. S. H.; Tuhin, R. A.; Kabir, M. A.; Azad, A. K.; Farrok, O. Hydrogen energy storage and transportation challenges: A review of recent advances. *Hydrogen Energy Conversion and Management* **2024**, 255-287.
- (16) Tunç, M.; Solmaz, R. Occupational health and safety assessment of hydrogen transport by trucks. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, 144, 851-859.

- (17) Wang, H.; Liu, B.; Liu, F.; Wang, Y.; Lan, X.; Wang, S.; Ali, B.; Wang, T. Transfer hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by Al₂O₃ using ethanol as a solvent and hydrogen donor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, 8 (22), 8195-8205.
- (18) Qie, X.; Khan, R.; Fan, B. Transfer hydrogenation reactions by using simple biomass alcohols as hydrogen sources. *Current Organic Chemistry* **2022**, 26 (14), 1350-1358.
- (19) Garg, N.; Sarkar, A.; Sundararaju, B. Recent developments on methanol as liquid organic hydrogen carrier in transfer hydrogenation reactions. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, 433, 213728.
- (20) Wei, Y.; Liang, Y.; Luo, R.; Ouyang, L. Recent advances of Cp* Ir complexes for transfer hydrogenation: focus on formic acid/formate as hydrogen donors. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2023**, 21 (37), 7484-7497.
- (21) Nie, R.; Tao, Y.; Nie, Y.; Lu, T.; Wang, J.; Zhang, Y.; Lu, X.; Xu, C. C. Recent advances in catalytic transfer hydrogenation with formic acid over heterogeneous transition metal catalysts. *ACS Catalysis* **2021**, 11 (3), 1071-1095.
- (22) Roeder, G. J.; Kelly, H. R.; Yang, G.; Bauer, T. J.; Haller, G. L.; Batista, V. S.; Barath, E. Selective Heterogeneous transfer hydrogenation from tertiary amines to alkynes. *ACS Catalysis* **2021**, 11 (9), 5405-5415.
- (23) Wen, J.; Qin, H.; Yan, K.; Yang, X.; Sun, X.; Wei, W.; Yang, J.; Wang, H. Electrochemical-induced transfer hydrogenation of imidazopyridines with secondary amine as hydrogen donor. *Organic letters* **2020**, 22 (22), 8824-8828.
- (24) Noleto, L. F. G.; da Silva, M. A. R.; da Silva Pastana, V. G.; Gabriel Filho, J. B.; Krambrock, K.; Lo, B. T.; Stolfi, S.; Ghigna, P.; Fagnoni, M.; Braglia, L. Proton source selective semi-hydrogenation of alkynes: a water-powered selective photocatalyst based on nickel single-atoms on poly (heptazine imide). *Journal of Materials Chemistry A* **2026**, 14 (8), 4478-4489.
- (25) Jia, T.; Meng, D.; Ji, H.; Sheng, H.; Chen, C.; Song, W.; Zhao, J. Visible-light-driven semihydrogenation of alkynes via proton reduction over carbon nitride supported nickel. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, 304, 121004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121004>.
- (26) Zhao, E.; Li, M.; Xu, B.; Wang, X.-L.; Jing, Y.; Ma, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Chen, Z. Transfer Hydrogenation with a Carbon-Nitride-Supported Palladium Single-Atom Photocatalyst and Water as a Proton Source. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (40), e202207410, <https://doi.org/10.1002/anie.202207410>. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202207410> (accessed 2023/05/27).
- (27) Han, C.; Du, L.; Konarova, M.; Qi, D.-C.; Phillips, D. L.; Xu, J. Beyond hydrogen evolution: solar-driven, water-donating transfer hydrogenation over platinum/carbon nitride. *Acs Catalysis* **2020**, 10 (16), 9227-9235.
- (28) Pourasl, H. H.; Barenji, R. V.; Khojastehnezhad, V. M. Solar energy status in the world: A comprehensive review. *Energy Reports* **2023**, 10, 3474-3493.
- (29) Sun, X.; Jiang, S.; Huang, H.; Li, H.; Jia, B.; Ma, T. Solar energy catalysis. *Angewandte Chemie* **2022**, 134 (29), e202204880.
- (30) Li, S.; Jaeger, J.; Singh, N.; Layke, J. The State of Clean Energy, in 10 Charts. World Resources Institute, 2025.
- (31) Sordello, F.; Calza, P.; Minero, C.; Malato, S.; Minella, M. More than one century of history for photocatalysis, from past, present and future perspectives. *Catalysts* **2022**, 12 (12), 1572.
- (32) Rocha, G. F. S. R.; Diab, G. A. A.; Martins, P. F. R.; Teixeira, I. F. Carbon nitride based materials: The ultimate support for single-atom catalysis. *Revista Virtual de Química* **2023**, 15 (2), 352-366.

- (33) Rocha, G. F. S. R.; da Silva, M. A. R.; Rogolino, A.; Diab, G. A. A.; Noleto, 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.
- (34) Kaphan, D. M.; Brereton, K. R.; Klet, R. C.; Witzke, R. J.; Miller, A. J. M.; Mulfort, K. L.; Delferro, M.; Tiede, D. M. Photocatalytic Transfer Hydrogenation in Water: Insight into Mechanism and Catalyst Speciation. *ORGANOMETALLICS* **2021**, *40* (10), 1482-1491. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00133.
- (35) Bergamaschi, E.; Mayerhofer, V. J.; Teskey, C. J. Light-Driven Cobalt Hydride Catalyzed Hydroarylation of Styrenes. *ACS CATALYSIS* **2022**, *12* (24), 14806-14811. DOI: 10.1021/acscatal.2c05109.
- (36) Murugesan, V.; Ganguly, A.; Karthika, A.; Rasappan, R. C-H Alkylation of Aldehydes by Merging TBADT Hydrogen Atom Transfer with Nickel Catalysis. *ORGANIC LETTERS* **2021**, *23* (14), 5389-5393. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01716.
- (37) Mohamadpour, F.; Amani, A. M. Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC advances* **2024**, *14* (29), 20609-20645.
- (38) Burrows, H. D.; Azenha, M. E.; Monteiro, C. J. Homogeneous photocatalysis. *Catalysis from theory to application*. Coimbra University Press, Coimbra **2008**.
- (39) Nam, W.; Lee, Y. M.; Fukuzumi, S. Redox reactivity of LMCT and MLCT excited states of Earth-abundant metal complexes. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2024**, *45* (6), 503-519.
- (40) Shao, Q.; Lin, H.; Shao, M. Determining locations of conduction bands and valence bands of semiconductor nanoparticles based on their band gaps. *ACS omega* **2020**, *5* (18), 10297-10300.
- (41) Jia, T. T.; Zhang, Y. F.; Lei, Y.; Ming, B. R.; Duan, R.; Ji, H. W.; Li, J. K.; Sheng, H.; Chen, C. C.; Song, W. J.; et al. Shifting from One-to Two-Electron Transfer Towards Water-Donating Photocatalytic Hydrogenation. *CCS CHEMISTRY* **2026**, *8* (3). DOI: 10.31635/ccschem.025.202506308.
- (42) Ayyub, M. M.; Rao, C. Design of efficient photocatalysts through band gap engineering. In *Nanostructured Photocatalysts*, Elsevier, 2020; pp 1-18.
- (43) Cheng, N.; Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Sun, X. Single-atom catalysts: from design to application. *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2* (4), 539-573.
- (44) Azzi, E. Visible-Light Mediated Reactivity of γ , δ -Unsaturated N-Arylsulfonylhydrazones and N-Allenylsulfonylamides: an Approach to Structurally Diverse Tetrahydropyridazines and Chlorovinylpyrrolidines. **2022**.
- (45) Shaikh, A. S.; Gohil, C. J. Photochemical reaction: A lightning phenomena. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis* **2016**, *3* (3), 104-109.
- (46) Venturi, M. Fuels from solar energy. A dream of Giacomo Ciamician, the father of photochemistry. **2005**.
- (47) Barber, J.; Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface* **2013**, *10* (81).
- (48) McConnell, I.; Li, G.; Brudvig, G. W. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. *Chem Biol* **2010**, *17* (5), 434-447. DOI: 10.1016/j.chembiol.2010.05.005 From NLM.
- (49) Navarro, M.; Costa, J.; Sousa, F. L. Concepts behind the redox photocatalysis with quantum dots. *ChemCatChem* **2024**, *16* (11), e202301740.
- (50) Wang, Z.-l.; Wang, J.; Zhang, J.-f.; Dai, K. Overall utilization of photoexcited charges for simultaneous photocatalytic redox reactions. *Acta Phys Chim Sin* **2023**, *39*, 2209037.

- (51) Cauwenbergh, R.; Das, S. Photocatalysis: a green tool for redox reactions. *Synlett* **2022**, 33 (02), 129-149.
- (52) Espinoza-Suárez, E. J.; Bekaliyev, A.; Quesada-Román, L.; Velasco-Garcia, L.; Casadevall, C. Recent Advances in Vesicular Systems for Applications in Artificial Photosynthesis and Photocatalysis. *Small Structures* **2026**, 7 (2), e202500738.
- (53) Velasco-Garcia, L.; Casadevall, C. Bioinspired photocatalytic systems towards compartmentalized artificial photosynthesis. *Communications Chemistry* **2023**, 6 (1), 263.
- (54) Machín, A.; Cotto, M.; Ducongé, J.; Márquez, F. Artificial Photosynthesis: Current Advancements and Future Prospects. *Biomimetics (Basel)* **2023**, 8 (3). DOI: 10.3390/biomimetics8030298 From NLM.
- (55) Behera, D.; Philpot, A.; Force, S.; Wood, A. Understanding HOMO and LUMO. Ossila, 2024.
- (56) Müller, A. V.; Gonçalves, M. R.; Ramos, L. D.; Polo, A. S.; Frin, K. P. A importância do estado excitado 3 MLCT de compostos de Ru (II), Re (I) e Ir (III) no desenvolvimento de fotossensores, oleds e fotorredução de CO₂. *Química Nova* **2017**, 40, 200-213.
- (57) Schreier, M.; Pfund, B.; Guo, X.; Wenger, O. Photo-triggered hydrogen atom transfer from an iridium hydride complex to unactivated olefins. *Chemical Science* **2020**, 11 (32), 8582-8594. DOI: 10.1039/d0sc01820a.
- (58) Taleb, B.; Jahjah, R.; Cornu, D.; Bechelany, M.; Al Ajami, M.; Kataya, G.; Hijazi, A.; El-Dakdouki, M. H. Exploring hydrogen sources in catalytic transfer hydrogenation: A review of unsaturated compound reduction. *Molecules* **2023**, 28 (22), 7541.
- (59) Park, Y.; Tian, L.; Kim, S.; Pabst, T. P.; Kim, J.; Scholes, G. D.; Chirik, P. J. Visible-light-driven, iridium-catalyzed hydrogen atom transfer: Mechanistic studies, identification of intermediates, and catalyst improvements. *JACS au* **2022**, 2 (2), 407-418.
- (60) Zhang, X.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Earth-Abundant Photocatalytic CO₂ Reduction by Multielectron Chargeable Cobalt Porphyrin Catalysts: High CO/H₂ Selectivity in Water Based on Phase Mismatch in Frontier MO Association. *ACS Catalysis* **2021**, 11 (16), 10436-10449. DOI: 10.1021/acscatal.1c02475.
- (61) Arcudi, F.; Đorđević, L.; Schweitzer, N.; Stupp, S. I.; Weiss, E. A. Selective visible-light photocatalysis of acetylene to ethylene using a cobalt molecular catalyst and water as a proton source. *Nature Chemistry* **2022**, 14 (9), 1007-1012. DOI: 10.1038/s41557-022-00966-5.
- (62) Yang, J.; Jing, J.; Li, W.; Zhu, Y. Electron donor-acceptor interface of TPPS/PDI boosting charge transfer for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Science* **2022**, 9 (17), 2201134.
- (63) Shen, G.-B.; Qian, B.-C.; Fu, Y.-H.; Zhu, X.-Q. Thermodynamics of the elementary steps of organic hydride chemistry determined in acetonitrile and their applications. *Organic Chemistry Frontiers* **2022**, 9 (21), 6001-6062.
- (64) Dubey, S. K.; Ravi Kumar, K.; Tiwari, V.; Srivastva, U. Impacts, barriers, and future prospective of metal hydride-based thermochemical energy storage system for high-temperature applications: a comprehensive review. *Energy Technology* **2024**, 12 (4), 2300768.
- (65) Nemukula, E.; Mtshali, C.; Nemangwele, F. Metal hydrides for sustainable hydrogen storage: A review. *International Journal of Energy Research* **2025**, 2025 (1), 6300225.
- (66) Dang, V. Q.; Teets, T. S. Visible-Light Photohydrogenation of Ketones, Aldehydes, and Imines Using a Strongly Reducing Photosensitizer. *Organometallics* **2024**, 43 (16), 1698-1705.

- (67) Rivera-Chao, E.; Olivier, W.; Tilby, M.; Leonori, D. Photocatalytic hydrogenation of alkenes using ammonia-borane. *Chem* **2026**, *12* (1). DOI: 10.1016/j.chempr.2025.102711.
- (68) Zhao, W.; Li, H.; Zhang, H.; Yang, S.; Riisager, A. Ammonia borane-enabled hydrogen transfer processes: Insights into catalytic strategies and mechanisms. *Green Energy & Environment* **2023**, *8* (4), 948-971. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.011>.
- (69) Hu, T.; Jaber, M.; Tran, G.; Bouyssi, D.; Monteiro, N.; Amgoune, A. Photoinduced NiH Catalysis with Trialkylamines for the Stereodivergent Transfer Semi-Hydrogenation of Alkynes. *Chemistry-a European Journal* **2023**, *29* (59). DOI: 10.1002/chem.202301636.
- (70) Schreier, M. R.; Pfund, B.; Guo, X.; Wenger, O. S. Photo-triggered hydrogen atom transfer from an iridium hydride complex to unactivated olefins. *Chemical Science* **2020**, *11* (32), 8582-8594.
- (71) Nakamura, K.; Odama, K.; Fukuta, T.; Sato, Y. Nickel Photoredox/Dual-Catalyzed Transfer Semi-Hydrogenation of Alkynes via Aminoalkyl Nickel Species. *Journal of Organic Chemistry* **2024**, *90* (1), 158-166. DOI: 10.1021/acs.joc.4c02071.
- (72) Liu, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Cao, S.; Ban, X.; Yin, Y.; Zhao, X.; Jiang, Z. Asymmetric Olefin Isomerization via Photoredox Catalytic Hydrogen Atom Transfer and Enantioselective Protonation. *Journal of the American Chemical Society* **2023**. DOI: 10.1021/jacs.3c03732.
- (73) Liu, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Cao, S.; Ban, X.; Yin, Y.; Zhao, X.; Jiang, Z. Asymmetric olefin isomerization via photoredox catalytic hydrogen atom transfer and enantioselective protonation. *Journal of the American Chemical Society* **2023**, *145* (33), 18307-18315.
- (74) Zhu, Y.; Wu, Z.; Guo, H. Light-induced reduction of aryl ketones and aldehydes via Meerwein-Ponndorf-Verley-type reaction with isopropanol under Mild reaction conditions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2023**, *36*, 101309.
- (75) Ballico, M.; Alessi, D.; Jandl, C.; Lovison, D.; Baratta, W. Terpyridine Diphosphine Ruthenium Complexes as Efficient Photocatalysts for the Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *Chemistry-a European Journal* **2022**, *28* (65). DOI: 10.1002/chem.202201722.
- (76) Saha, T.; Mondal, B.; Mahato, R.; Naskar, R.; Hazra, C.; Maity, R. Cyclometalated IrIII Complex Possessing Chiral MIC ligand: Regiospecific sp³ C-H Activation and Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketone. *Chemistry-a European Journal* **2025**, *31* (4). DOI: 10.1002/chem.202403516.
- (77) Kattamuri, P.; West, J. Hydrogenation of Alkenes via Cooperative Hydrogen Atom Transfer. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (45), 19316-19326. DOI: 10.1021/jacs.0c09544.
- (78) Zhao, E.; Zhang, W.; Dong, L.; Zbořil, R.; Chen, Z. Photocatalytic Transfer Hydrogenation Reactions Using Water as the Proton Source. *ACS Catalysis* **2023**, *13* (11), 7557-7567. DOI: 10.1021/acscatal.3c00326.
- (79) Xu, Q.; Cai, N.; Maliutina, K.; Hu, C.; Zhang, D.; Huang, Y.; Mai, Y.; Rosei, F.; Li, Y.; Besenbacher, F. Photocatalytic partial water dissociation by protonated carbon nitride for hydrogenation reactions. *Angewandte Chemie* **2025**, *137* (49), e202517281.
- (80) Chen, S.; Xi, C. Photoinduced catalytical reduction of carbonyl compounds using water as a hydrogen source. *Organic Chemistry Frontiers* **2024**, *11* (19), 5415-5421.
- (81) Zhang, J.; Mück-Lichtenfeld, C.; Studer, A. Photocatalytic phosphine-mediated water activation for radical hydrogenation. *Nature* **2023**, *619* (7970), 506-+. DOI: 10.1038/s41586-023-06141-1.

- (82) Casadevall, C.; Pascual, D.; Aragón, J.; Call, A.; Casitas, A.; Casademont-Reig, I.; Lloret-Fillol, J. Light-driven reduction of aromatic olefins in aqueous media catalysed by aminopyridine cobalt complexes. *Chemical Science* **2022**, *13* (15), 4270-4282. DOI: 10.1039/d1sc06608k.
- (83) Suzuki, A.; Kamei, Y.; Yamashita, M.; Seino, Y.; Yamaguchi, Y.; Yoshino, T.; Kojima, M.; Matsunaga, S. Photocatalytic Deuterium Atom Transfer Deuteration of Electron-Deficient Alkenes with High Functional Group Tolerance. *Angewandte Chemie-International Edition* **2023**, *62* (3). DOI: 10.1002/anie.202214433.
- (84) Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (20), 7783-7817.
- (85) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the chemical society of Japan* **1971**, *44* (4), 1148-1150.
- (86) Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem* **2020**, *6* (7), 1543-1559.
- (87) Wang, B.; Lanterna, A.; Scaiano, J. Mechanistic Insights on the Semihydrogenation of Alkynes over Different Nanostructured Photocatalysts. *ACS CATALYSIS* **2021**, *11* (7), 4230-4238. DOI: 10.1021/acscatal.0c05233.
- (88) Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A. Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials* **2017**, *29* (20), 1601694.
- (89) Li, X.-B.; Xin, Z.-K.; Xia, S.-G.; Gao, X.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. Semiconductor nanocrystals for small molecule activation via artificial photosynthesis. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (24), 9028-9056.
- (90) Bard, A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry* **1979**, *10* (1), 59-75. DOI: [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(79\)80037-4](https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80037-4).
- (91) Salazar-Marín, D.; Oza, G.; Real, J. D.; Cervantes-Urbe, A.; Pérez-Vidal, H.; Kesarla, M.; Torres, J. T.; Godavarthi, S. Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances* **2024**, *19*, 100536.
- (92) Wu, F.; Li, X.; Liu, W.; Zhang, S. Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂ nanoheterojunctions. *Applied Surface Science* **2017**, *405*, 60-70.
- (93) Ge, M.; Li, Z. Recent progress in Ag₃PO₄-based all-solid-state Z-scheme photocatalytic systems. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38* (11), 1794-1803.
- (94) Guaraldo, T. T.; De Brito, J. F.; Wood, D.; Zanoni, M. V. B. A new Si/TiO₂/Pt pn junction semiconductor to demonstrate photoelectrochemical CO₂ conversion. *Electrochimica Acta* **2015**, *185*, 117-124.
- (95) Xu, X.; Han, Z.; Xu, S.; Li, Y. Solar-driven selective photocatalytic self-hydrogen transfer cleavage of lignin models by a ZnIn₂S₄/TiO₂ heterojunction with efficient internal electric field. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2025**, *64* (24), 11771-11781.
- (96) Cheng, P.; Yang, Y. Narrowing the band gap: the key to high-performance organic photovoltaics. *Accounts of chemical research* **2020**, *53* (6), 1218-1228.
- (97) Liu, G.; Yang, H. G.; Wang, X.; Cheng, L.; Lu, H.; Wang, L.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M. Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (52), 21784-21788.

- (98) Tan, H.; Zhao, Z.; Zhu, W.-b.; Coker, E. N.; Li, B.; Zheng, M.; Yu, W.; Fan, H.; Sun, Z. Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6* (21), 19184-19190.
- (99) Kumar, A.; Krishnan, V. Vacancy engineering in semiconductor photocatalysts: implications in hydrogen evolution and nitrogen fixation applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (28), 2009807.
- (100) Seebauer, E. G.; Noh, K. W. Trends in semiconductor defect engineering at the nanoscale. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2010**, *70* (3-6), 151-168.
- (101) Zhang, D.; Ren, P.; Liu, W.; Li, Y.; Salli, S.; Han, F.; Qiao, W.; Liu, Y.; Fan, Y.; Cui, Y.; et al. Photocatalytic Abstraction of Hydrogen Atoms from Water Using Hydroxylated Graphitic Carbon Nitride for Hydrogenative Coupling Reactions. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* **2022**, *61* (24). DOI: 10.1002/anie.202204256.
- (102) Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (22), 7787-7812.
- (103) Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics* **2013**, *76* (4), 046401.
- (104) Valenti, M.; Jonsson, M.; Biskos, G.; Schmidt-Ott, A.; Smith, W. Plasmonic nanoparticle-semiconductor composites for efficient solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (46), 17891-17912.
- (105) Yoo, H.; Heo, K.; Ansari, M. H. R.; Cho, S. Recent advances in electrical doping of 2D semiconductor materials: Methods, analyses, and applications. *Nanomaterials* **2021**, *11* (4), 832.
- (106) Li, T.; Zhang, R.; Fang, N.; Shi, Y.; Li, J.; He, C.; Chu, Y. Metal cluster-mediated photocatalysis: synthesis, characterization and application. *Nanoscale* **2025**, *17* (16), 9834-9869.
- (107) BelBruno, J. J. Clusters and nanoparticles: The experimental–computational connection to understanding. In *Frontiers of Nanoscience*, Vol. 12; Elsevier, 2018; pp 171-188.
- (108) Diab, G. A. A.; Teixeira, I. F. Single-Atom Catalysis. ACS Publications: 2026.
- (109) Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (21), 11703-11809. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00576.
- (110) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (10), 4981-5079. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- (111) Jiang, B.; Du, C.; Chen, C.; Guo, X.; Wu, W.; Zhang, C.; Manan, S.; Jin, Y.; Liang, Z. Vertically Aligned Multiscale Heterojunction Arrays via 3D Printing for Efficient Photocatalytic Nitro-Hydrogenation. *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING* **2026**, *14* (6), 3106-3117. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5c12258.
- (112) Wang, F.; Cao, M.; Chen, Y.; Li, X.; He, D.; Mo, B. A dual-functional CdS QDs/Ag@AgTaO₃ heterojunction for continuous remediation of nitroaromatic contaminated water. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING* **2025**, *13* (6). DOI: 10.1016/j.jece.2025.120100.
- (113) Liu, S.-y.; Dong, S.; Hao, Y.; Qi, K.; Peng, A. Gd-doped ZnFe₂O₄ multi-shell microspheres for enhancing photocatalytic H₂ production or antibiotic degradation. *Journal of Rare Earths* **2025**, *43* (7), 1412-1420.
- (114) Gregory, J. W.; Gong, Y.; Han, Y.; Huband, S.; Walton, R. I.; Hessel, V.; Rebrov, E. V. Au/TiO₂ coatings for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with green light. *Catalysis Today* **2023**, *418*, 114145.

- (115) Miller, E.; Knecht, M.; Bachas, L. Photocatalytic Approaches for Sustainable Olefin Transfer Hydrogenation and Semihydrogenation of Alkynes Using Natural Sunlight. *ACS APPLIED ENERGY MATERIALS* **2022**. DOI: 10.1021/acsaem.2c01643.
- (116) Koç, B. K.; Yıldız, G.; Can, S.; Patir, İ. H.; Metin, Ö. One-pot synthesis of the Red-Black Phosphorus/Pt-PtP2 photocatalysts for the tandem hydrogen evolution and selective hydrogenation of nitroarenes to azoxybenzenes. *Journal of Catalysis* **2025**, *443*, 115974.
- (117) Koç, B.; Yildiz, G.; Can, S.; Patir, I.; Metin, Ö. One-pot synthesis of the Red-Black Phosphorus/Pt-PtP2 photocatalysts for the tandem hydrogen evolution and selective hydrogenation of nitroarenes to azoxybenzenes. *JOURNAL OF CATALYSIS* **2025**, *443*. DOI: 10.1016/j.jcat.2025.115974.
- (118) Jiang, J.; Ding, Y. Hydrogenation of C=N bonds on TiO2 surface: The effect of the Cu2O/TiO2 p-n heterojunction photocatalyst. *SURFACES AND INTERFACES* **2023**, *37*. DOI: 10.1016/j.surf.2022.102625.
- (119) Boochakiat, S.; Jarusuphakornkul, K.; Tantraviwat, D.; Chen, J.; Inceesungvorn, B. Visible-light-driven hydrogenation of nitrobenzene over graphitic carbon nitride/hydrated iron vanadate heterojunction photocatalysts. *SURFACES AND INTERFACES* **2025**, *74*. DOI: 10.1016/j.surf.2025.107696.
- (120) Li, S.; Mo, Q.; Lin, H.; Chen, C.; Zhang, L. Engineering S-Scheme Heterojunction via MOF-on-MOF for Photocatalytic Nitroarene Hydrogenation. *INORGANIC CHEMISTRY* **2025**, *64* (23), 11426-11435. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00350.
- (121) Alsheheri, S.; Khedr, T. Green fabrication of aniline over mesoporous NiS/YVO4 S-type heterostructure photocatalyst under visible light exposure. *MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING* **2025**, *186*. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.109064.
- (122) Lin, Y.; Chen, L.; Zhang, J.; Gui, Y.; Liu, L. Hierarchical In 2 S 3 microflowers decorated with WO 3 quantum dots: Sculpting S-scheme heterostructure for enhanced photocatalytic H 2 evolution and nitrobenzene hydrogenation. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY* **2024**, *174*, 218-225. DOI: 10.1016/j.jmst.2023.06.064.
- (123) Deng, M.; He, Z.; Pang, Y.; Bai, R.; Xie, T.; Zhang, J.; Li, L.; Zhang, J. Surface Hydroxyl Network Promoted Hydrogen Transfer Dynamics for Efficient Photocatalytic Acetylene Semi-Hydrogenation. *Angewandte Chemie* **2026**, e24752.
- (124) Yao, F.; Dai, L.; Bi, J.; Deng, J.; Zhang, L.; Zhao, H.; Zhang, W.; Xiong, P.; Fu, Y.; Sun, J.; et al. Loofah-like carbon nitride sponge towards the highly-efficient photocatalytic transfer hydrogenation of nitrophenols with water as the hydrogen source. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* **2022**, *444*. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136430.
- (125) Pang, J.; Xiong, J.; Yu, Z.; Zhao, Y.; Li, S.; Liu, S.; Wu, Z.; Su, H.; Gao, H.; Tan, R. Amphiphilic two-dimensional Janus photocatalysts with anisotropic charge migration for interfacial orientated photoredox coupling of oil hydrogenation with water oxidation. *JOURNAL OF CATALYSIS* **2025**, *451*. DOI: 10.1016/j.jcat.2025.116387.
- (126) Zhang, L.; Pan, J.; Liu, L.; Zhang, S.; Wang, X.; Song, S.; Zhang, H. Photothermal-Driven High-Performance Selective Hydrogenation System Enabled by Delicately Designed IrCo Nanocages. *SMALL* **2022**, *18* (29). DOI: 10.1002/smll.202201271.
- (127) Wang, Y.; Zheng, J.; Liu, Q.; Shi, Y.; Liu, H.; Huang, Z.; Yi, J.; Yang, Y.; Kuang, Q. Site-Selective Bimetallic Heterogeneous Nanostructures for Plasmon-Enhanced Photocatalysis of Nitrobenzene Hydrogenation. *ACS CATALYSIS* **2024**, *14* (9), 6547-6557. DOI: 10.1021/acscatal.4c00024.
- (128) Li, H.; Gao, Z.; Lei, L.; Liu, H.; Han, J.; Hong, F.; Luo, N.; Wang, F. Photocatalytic transfer hydrogenolysis of aromatic ketones using alcohols. *GREEN CHEMISTRY* **2020**, *22* (12), 3802-3808. DOI: 10.1039/d0gc00732c.

- (129) Qiao, W.; Fan, X.; Liu, W.; Khan, F.; Zhang, D.; Han, F.; Yue, B.; Li, Y.; Dimitratos, N.; Albonetti, S.; et al. Creating and Stabilizing an Oxidized Pd Surface under Reductive Conditions for Photocatalytic Hydrogenation of Aromatic Carbonyls. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2023**. DOI: 10.1021/jacs.2c13196.
- (130) Zhao, E.; Kong, W.; Zoppellaro, G.; Yang, Y.; Nan, B.; Li, L.; Zhang, W.; Chen, Z.; Bakandritsos, A.; Wang, Z.; et al. Atomic Scale Engineering of Multivalence-State Palladium Photocatalyst for Transfer Hydrogenation with Water as a Proton Source. *ADVANCED MATERIALS* **2025**, 37 (32). DOI: 10.1002/adma.202504108.
- (131) Zhao, E.; Li, M.; Xu, B.; Wang, X. L.; Jing, Y.; Ma, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Chen, Z. Transfer hydrogenation with a carbon-nitride-supported palladium single-atom photocatalyst and water as a proton source. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (40), e202207410.