

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE
TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso

Bruna Rocha Serino

REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂ MEDIADA POR
NITRETOS DE CARBONO

SÃO CARLOS – SP
2026

BRUNA ROCHA SERINO

REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂ MEDIADA POR NITRETOS DE CARBONO

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 7/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

BRUNA ROCHA SERINO

REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂ MEDIADA POR NITRETOS DE CARBONO

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 24 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira
Membro da Banca 1	Dra. Izadora Fonseca Reis
Membro da Banca 2	Msc. Marcos Augusto Ribeiro da Silva



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 25/06/2026, às 09:32, 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 **2330489** e o código CRC **6EE6B850**.

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

SEI nº 2330489

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, amigos e a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento de meus conhecimentos científicos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha mãe Sidneia Rabelo Rocha Serino e a meu pai Luiz Carlos Serino, por todo apoio, incentivo e dedicação para que eu pudesse ter uma educação de ensino superior, sem eles eu jamais teria conseguido chegar aonde cheguei. Agradeço a minhas avós Maria Socorro e Felicia por terem ajudado meus pais na minha criação, sempre com muito cuidado e ternura.

Agradeço ao meu orientador, Ivo Freitas Teixeira, pela oportunidade de aprendizado em seu laboratório e pelas valiosas orientações. Agradeço aos meus colegas do LabIvo, por todo apoio, acolhimento e momentos de descontração. Em especial ao meu parceiro Guilherme Rocha, por todo suporte nos momentos difíceis, pelos ensinamentos, paciência, amor e carinho, os dias ficam mais leves ao seu lado.

Gostaria de agradecer minha professora de química do ensino médio, Daniele Ferreira, pelas aulas divertidas, pelos conselhos e ensinamentos, graças a sua influência eu escolhi a carreira acadêmica em química. Também agradeço aos meus amigos de anos, Alex e Marina, obrigada pelas noites divertidas e por sempre estarem do meu lado desde meus 14 anos.

Agradeço as instituições de fomento, CNPq e FAPESP por financiarem meu projeto de iniciação científica e pela oportunidade de desenvolvimento como pesquisadora. Agradeço a UFSCar e ao Departamento de Química pela infraestrutura e ambiente acolhedor, durante minha formação a universidade se tornou minha segunda casa.

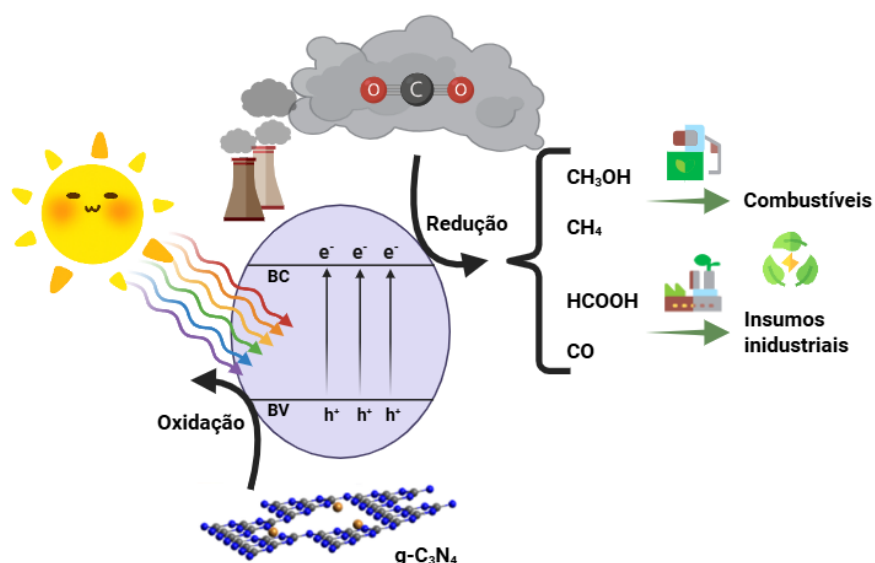
Por fim, mas não menos importante, gostaria do fundo do meu coração agradecer a todos que acreditaram em mim, que me apoiaram, que ouviram meus desabafos, que estiveram do meu lado nos meus momentos de altos e baixos, do carinho e companheirismo que me proporcionaram, não tenho palavras para expressar o quanto sou grata, apensar de não citar nomes, saibam que sempre os levarei em meu coração. Muitíssimo obrigada!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.” (Isaac Newton)

RESUMO

Com o crescimento populacional e a intensificação das atividades industriais nas últimas décadas, houve um aumento expressivo no consumo e exploração de combustíveis de origem fóssil, levando a incrementos significativos nas emissões atmosféricas de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), que impactam diretamente no agravamento do aquecimento global e nas mudanças climáticas. Nesse contexto, tecnologia de Captura e Utilização de Carbono (CUC) têm ganhado relevância por permitirem a conversão direta do CO_2 em produtos de maior valor agregado, como combustíveis e insumos químicos, além de contribuir para a mitigação dos efeitos adversos no meio ambiente pelo aproveitamento sustentável do ciclo do carbono. Diante disso, este trabalho visa apresentar uma revisão bibliográfica sobre fotocatalise como estratégia CUC utilizando nitretos de carbono (g- C_3N_4), abordando desde os fundamentos da catálise homogênea e heterogênea, fotocatalise heterogênea, os mecanismos envolvidos no processo de obtenção de pares elétron-buraco em materiais semicondutores e as principais estratégias empregadas para aprimorar o desempenho fotocatalítico dos g- C_3N_4 , incluindo dopagem com nanopartículas metálicas e *single atoms*, engenharia de defeitos e controle morfológico. Os estudos analisados demonstram que essas modificações favorecem a absorção de luz pela modulação da estrutura de banda, e consequentemente do *band gap*, a separação e transporte de cargas fotogeradas, pela inibição de recombinação, e a conversão catalítica, contribuindo para o aumento da eficiência do processo e na seletividade dos produtos obtidos.

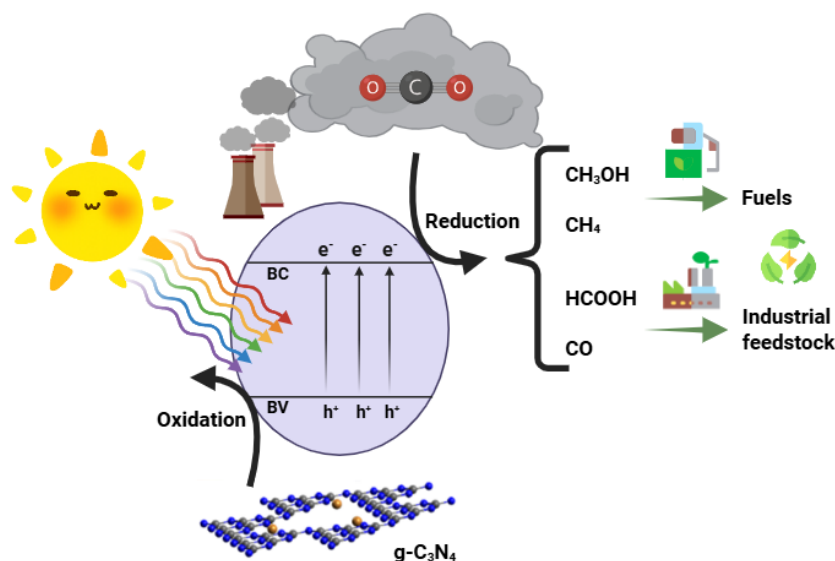
Palavras-chave: redução CO_2 , nitretos de carbono, nanopartículas, *single atoms*



ABSTRACT

With population growth and the intensification of industrial activities over the last decades, there has been a significant increase in the consumption and exploitation of fossil fuel resources, leading to substantial increases in atmospheric emissions of greenhouse gases, mainly carbon dioxide (CO_2), which directly impact the aggravation of global warming and climate change. In this context, Carbon Capture and Utilization (CCU) technologies have gained relevance by enabling the direct conversion of CO_2 into higher value-added products, such as fuels and chemical feedstocks, while also contributing to the mitigation of adverse environmental effects through the sustainable use of the carbon cycle. Therefore, this work aims to present a literature review on photocatalysis as a CCU strategy employing carbon nitrides ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), addressing the fundamentals of homogeneous and heterogeneous catalysis, heterogeneous photocatalysis, the mechanisms involved in the generation process of electron-hole pairs in semiconductor materials, and the main strategies employed to improve the photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, including doping with metallic nanoparticles and single atoms, defect engineering, and morphological control. The studies analyzed demonstrate that these modifications favor light absorption through band structure modulation, and consequently band gap tuning, charge separation and transport by inhibiting recombination, and catalytic conversion, contributing to improvements in process efficiency and product selectivity.

Keywords: CO_2 reduction, carbon nitride, nanoparticles, single atoms



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissão global e quantidade atmosférica de CO ₂ entre os anos de 1751 e 2024. A linha azul representa a quantidade atmosférica total e a linha cinza representa a emissão antropogênica de CO ₂	14
Figura 2. Gráfico de energia de ativação por progresso de reação para uma reação exotérmica genérica quando não catalisada (preto) e catalisada (vermelho).	16
Figura 3. Ilustração representando um ciclo catalítico.....	17
Figura 4. Diagrama de energia potencial para uma reação catalítica homogênea com reagentes e produtos em estado gasoso.	18
Figura 5. Espectro solar na superfície terrestre (área em preto) e no topo da atmosfera (área laranja). Onde 5% da irradiação corresponde ao ultravioleta, 42% ao visível e os 53% restante encontra-se acima do infravermelho.	21
Figura 6. Representação gráfica das etapas fundamentais que ocorrem em um sistema fotocatalítico utilizando materiais semicondutores.	22
Figura 7. (A) Estrutura dos materiais contendo carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig e Berzelius; (B) Unidades básicas dos nitretos de carbono.	23
Figura 8. Linha do tempo sobre as descobertas e aplicação fotocatalítica dos nitretos de carbono	24
Figura 9. Classificação dos materiais g-C ₃ N ₄ com base em suas unidades bases triazina ou heptazina.....	25
Figura 10. Representação da posição das bandas eletrônicas (BV e BC) do g-C ₃ N ₄ e respectivo mecanismo de oxidação da H ₂ O e redução do CO ₂	26
Figura 11. Variações nas posições das bandas eletrônicas causadas por diferentes tipos de modificações em g-C ₃ N ₄ , e potenciais redox da redução do CO ₂ em solução aquosa a pH 7.	27
Figura 12. Imagens de Transmission Electron Microscopy (TEM) dos materiais (a) B-g-C ₃ N ₄ e (b) NS-g-C ₃ N ₄ . Produção de CO (c) e CH ₄ (d)	29
Figura 13. Imagens de TEM dos materiais (a) u-g-C ₃ N ₄ e (b) m-g-C ₃ N ₄ . Produção de CH ₃ OH ou C ₂ H ₅ OH (c) e O ₂ (d) em função do tempo de reação.....	31
Figura 14. Imagens de TEM (a) e High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) (b) do material Pt1.0. (c) Comparação da produção de CH ₄ , CH ₃ OH e HCHO para todos os diferentes materiais em 4 h de reação.	33
Figura 15. Esquema ilustrativo referente à síntese do AuCu-PCN.....	35
Figura 16. Imagens de TEM, HRTEM (a) e Scanning Transmission Electron Microscopy	

(STEM) do material CN/Au.....	36
Figura 17. (a) Evolução de CO e (b) CH ₄ pelos materiais CN/Au, CN1 e CN0 em função do tempo de reação.....	36
Figura 18. Imagem HAADF-STEM do material 1%Co-CN (a) , espectro da transformada de Fourier ponderada por k^3 da espectroscopia EXAFS (b) , e atividade fotocatalítica dos materiais Co-CN contendo diferentes teores metálicos (c)	39
Figura 19. Imagens de Scanning Electron Microscopy (SEM) dos materiais b-C ₃ N ₄ (a) e nc-C ₃ N ₄ (b) . Imagens HRTEM (c) e AC-STEM (d) do material Cu/nc-C ₃ N ₄	40
Figura 20. Atividade fotocatalítica em função do tempo (a) e comparação da produção de metanol com outros materiais reportados em literatura (b) para o material Cu/nc-C ₃ N ₄	41
Figura 21. Imagens SEM (a) , TEM (b) do material Mn ₁ Co ₁ /CN e espectro da transformada de Fourier ponderada por k^3 da espectroscopia EXAFS na borda K do Mn das amostras (c)	42
Figura 22. Comparação da atividade fotocatalítica dos materiais single atoms (Mn ₁ /CN e Co ₁ /CN) e double single atoms (Mn ₁ Co ₁ /CN) para evolução de CO (a) e O ₂ (b) . Taxa de produção de CO dos materiais single atoms em relação ao bulk (CN).	42
Figura 23. Esquema ilustrativo da síntese do Ni/S-CN-N.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das principais características de catalisadores homogêneos e heterogêneos. ^{11,21}	20
Tabela 2. Potencial de redução padrão de reações que podem ocorrer pela transferência de diferentes quantidades de elétrons durante a redução do CO ₂ . ³⁹	26
Tabela 3. Redução fotocatalítica utilizando g-C ₃ N ₄ modificados sem presença de metal.....	31
Tabela 4. Redução fotocatalítica utilizando g-C ₃ N ₄ modificados com NP metálicas.....	36
Tabela 5. Redução fotocatalítica utilizando single atoms metálicos estabilizados em g-C ₃ N ₄	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAC – Captura e Armazenamento de Carbono

CUC – Captura e Utilização de Carbono

TON – Turnover Number

TOF – Turnover Frequency

NP – Nanopartícula

SC – Semicondutores

LED – Light-Emitting Diodes

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

g-C₃N₄ – Nitreto de Carbono

DFT – Density Function Theory

M-PHI – Poli (heptazina imida) com cátions metálicos

ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio

g-C₃N₄ bulk – Nitreto de Carbono precursor

TEM – Transmission Electron Microscopy

VNs – Vacâncias de Nitrogênio

TEOA – Trietanolamina

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy

UV – Ultravioleta

PCN – Nitreto de Carbono Polimérico

PTI – Poli (triazina imida)

CCN – Nitreto de Carbono Cristalino

FESEM – Field Emission Scanning Electron Microscopy

SEM – Scanning Electron Microscopy

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy

SACs – Single Atoms Catalysts

HAADF-STEM – High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy

AC-STEM – Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy

DSACs – Dual-Single Atom Catalysts

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1.	CATÁLISE	16
2.1.1.	CATÁLISE HOMOGÊNEA VS HETEROGÊNEA	19
2.1.2.	FOTOCATÁLISE	20
2.2.	NITRETOS DE CARBONO.....	23
2.3.	REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO ₂	26
2.3.1.	INTRODUÇÃO	26
2.3.2.	ESTUDOS UTILIZANDO g-C ₃ N ₄ SEM METAL	27
2.3.3.	ESTUDOS UTILIZANDO g-C ₃ N ₄ COM NP METÁLICAS	32
2.3.4.	ESTUDOS UTILIZANDO <i>SINGLE ATOMS</i> METÁLICOS ESTABILIZADOS EM g-C ₃ N ₄	37
3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
4.	REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Em um contexto de rápido crescimento da população mundial e intensificação da industrialização, a exploração intensiva de combustíveis fósseis, um recurso finito, para suprir a demanda energética nas últimas décadas resultou em um aumento significativo nas emissões de gases de efeito estufa, agravando os impactos do aquecimento global. Dentre os gases de efeito estufa, o dióxido de carbono (CO_2) é responsável por cerca de 80% do aquecimento causado por emissões de atividades humanas desde 1990. Apesar de não ser a molécula com maior poder de aquecimento, como o metano e o óxido nitroso, suas emissões se acumulam por centenas a milhares de anos devido à sua longa permanência na atmosfera.¹ Segundo uma publicação do *Global Carbon Project*, desde a metade do século XX as emissões anuais de CO_2 têm aumentado significativamente a cada década, sendo a queima de combustíveis fósseis advinda da revolução industrial, o principal contribuinte, passando de 11 bilhões de toneladas por ano em 1960 até chegar a 37,4 bilhões de toneladas em 2024, conforme **Figura 1**.^{2,3} Especialistas estimam que, em comparação com a média de temperatura global entre os anos de 1861 e 1890, um período pré-industrial, houve um aumento de temperatura global de aproximadamente 1,3 °C desde então.⁴

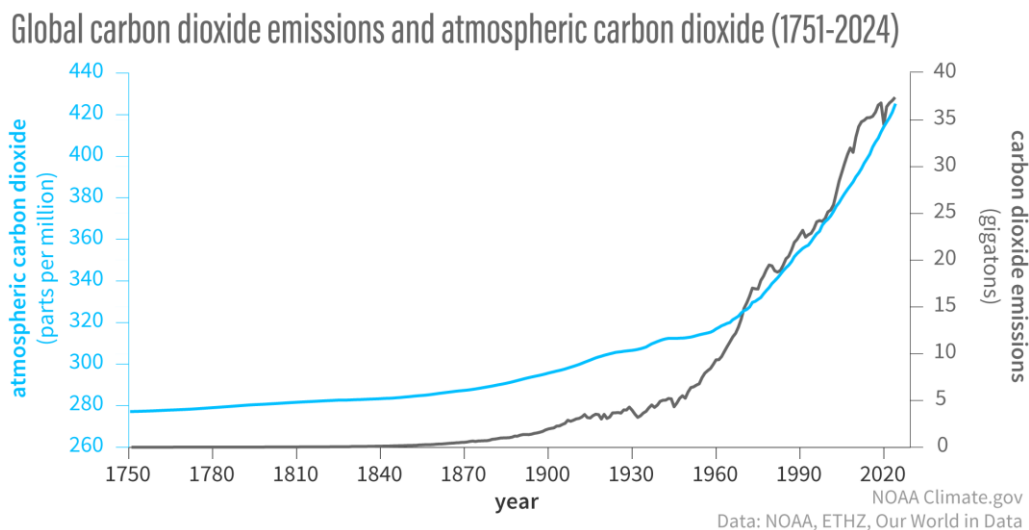


Figura 1. Emissão global e quantidade atmosférica de CO_2 entre os anos de 1751 e 2024. A linha azul representa a quantidade atmosférica total e a linha cinza representa a emissão antropogênica de CO_2 .³

As atividades industriais são responsáveis pela maior parte das emissões de CO_2 , principalmente a produção de cimento e refinarias de petróleo, seguido dos setores de transporte e geração de energia.⁵ Tendo em vista o desafio de mitigação do CO_2 , a Captura e Armazenamento de Carbono (CAC) é considerada uma das tecnologias possíveis de ser empregada, pois consiste em capturar o CO_2 diretamente das plantas de indústrias ou de usinas,

transportar e armazenar em formações geológicas. Entretanto, apesar de seu potencial, a CAC possui desvantagens consideráveis, tanto em questões técnicas quanto econômicas, como altos investimentos monetários, custo de operação variável, alta demanda energética, garantia de armazenamento geológico sem vazamentos e de longo prazo, fora o fato de alguns países possuírem limitações geológicas ou, em alguns casos, somente ter opções em alto-mar, o que aumenta o custo de transporte e armazenamento. Em contrapartida, a Captura e Utilização de Carbono (CUC) é uma tecnologia alternativa mais rentável em relação ao transporte e armazenamento, pois converte o CO₂ capturado em produtos de maior valor agregado, como insumos químicos e combustíveis, além de ser uma fonte renovável pelo fato de o carbono possuir um ciclo fechado. Apesar do CO₂ ser uma molécula termodinâmica e quimicamente estável em condições padrões, é possível que reações químicas ocorram ao fornecer energia suficiente ao sistema ou com a utilização de catalisadores.^{6,7}

Um dos requisitos para que uma reação química espontânea ocorra é que a energia de formação dos produtos seja menor do que a dos reagentes, ou seja, possuir energia livre de Gibbs negativa. Porém, algumas reações, mesmo que termodinamicamente permitidas, não prosseguem facilmente para a formação de produtos, pois estão sujeitas a uma barreira cinética que deve ser superada para alcançar o estado de transição.⁸ Essa barreira é denominada energia de ativação, um conceito introduzido pelo químico sueco Svante Arrhenius, em 1889, a qual separa dois estados energéticos e consiste na menor quantidade de energia necessária para que átomos ou moléculas iniciem uma reação química.⁹

Nesse contexto, a catálise é uma ferramenta fundamental para aumentar a cinética de reações espontâneas e viabilizar reações com alta barreira cinética, pois proporciona um caminho reacional, ou mecanismo, alternativo com menor energia de ativação através do uso de catalisadores, conforme mostra a **Figura 2**.¹⁰ Nos dias atuais, a importância da catálise é evidenciada pelo fato de ser responsável pela obtenção de cerca de 95% do volume de insumos produzidos em processos químicos, sendo 80% empregando catalisadores heterogêneos, 15% catalisadores homogêneos e 5% biocatalisadores.¹¹ Ademais, a catálise também desempenha papel fundamental em medidas de remediação ambiental como, por exemplo, controle de emissões de gases em escapamento de automóveis, usinas de energia e indústrias.¹²

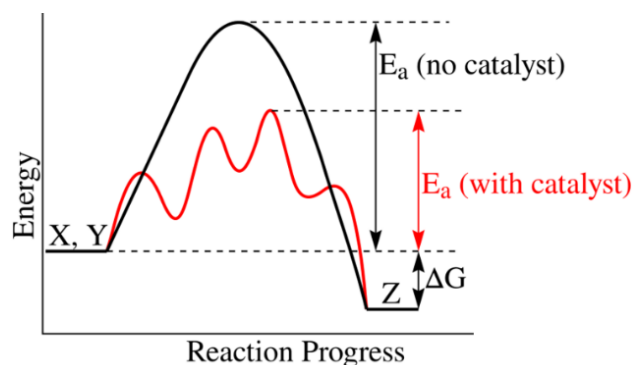


Figura 2. Gráfico de energia de ativação por progresso de reação para uma reação exotérmica genérica quando não catalisada (preto) e catalisada (vermelho).¹⁰

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. CATÁLISE

Em 1836, o termo catálise foi introduzido pelo químico sueco Jacob Berzelius com o intuito de definir uma “força” que parecia governar diversas reações reportadas por outros cientistas da época. Assim surgiu uma das primeiras definições de catálise: reações que são aceleradas por substâncias que se mantêm inalteradas após a reação.¹³ Porém, somente em 1895 seria proposta uma definição válida até os dias de hoje, cunhada pelo químico Wilhelm Ostwald, a qual diz que catálise consiste na aceleração de reações químicas pela presença de uma substância externa que não é consumida, denominada catalisador. Seu trabalho foi considerado de extrema importância para a criação dos primeiros conceitos fundamentais de catálise com base na físico-química, sendo reconhecido com o prêmio Nobel de química em 1909.¹⁴

A catálise consiste em um processo cíclico composto por uma série de reações estequiométricas elementares, onde o catalisador deve ser regenerado para que possa participar em um novo ciclo catalítico.¹⁵ Uma reação catalisada genérica entre dois reagentes A e B, resultando no produto P em um modelo simplificado é ilustrado na **Figura 3**. O processo se inicia com a formação de novas ligações entre os reagentes e o catalisador, levando à formação de espécies intermediárias, que podem estar adsorvidas ou coordenadas no sítio ativo do catalisador. Posteriormente ocorre a reação entre as duas espécies, levando a formação do produto. Por fim, o produto se separa do catalisador restaurando sua forma original, retornando o ciclo catalítico ao seu estado inicial para que se inicie outro ciclo com novos reagentes.¹⁶

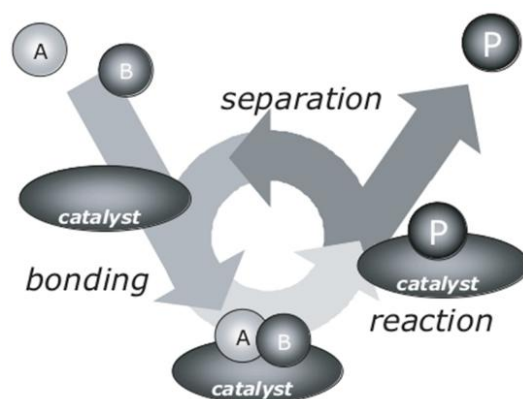


Figura 3. Ilustração representando um ciclo catalítico.¹⁶

Por tratar-se de uma reação cíclica, dois conceitos muito utilizados para avaliar a atividade de um catalisador são o *Turnover Number (TON)* e o *Turnover Frequency (TOF)*. O TON quantifica o número de ciclos que o catalisador consegue participar antes de ser desativado, por exemplo, quantas moléculas de reagente A um catalisador consegue converter em produto. O TOF é basicamente TON por tempo, ou seja, quantas moléculas são convertidas em produtos por determinada unidade de tempo, podendo ser segundo, minuto ou hora. Em teoria um catalisador não seria consumido durante uma reação. Entretanto, devido a reações paralelas, podem ocorrer mudanças químicas e estruturais no sítio ativo do catalisador, ocasionando a diminuição de sua atividade, ou até mesmo completa desativação, surgindo a necessidade de se regenerar ou substituir o catalisador eventualmente.¹⁷

Um diagrama de energia potencial fornece uma compreensão mais aprofundada de como um catalisador acelera uma reação, podendo envolver diversos estados de transição e formação de intermediários mais complexos que uma reação sem uso de catalisador. Conforme ilustra a **Figura 4**, o catalisador oferece um caminho alternativo energeticamente mais favorável para a reação, sem que ocorra modificação na entalpia e na energia livre global em comparação à reação não catalisada. Portanto, um catalisador não afeta a constante de equilíbrio de uma dada reação, pois causa mudanças cinéticas e mantém a termodinâmica inalterada. Ademais, o catalisador acelera tanto a reação direta quanto a inversa, ou seja, ao acelerar a formação de um produto a partir de determinados reagentes, ele também pode acelerar a decomposição do produto em seu material de partida passando pelos estados de transição.¹⁶

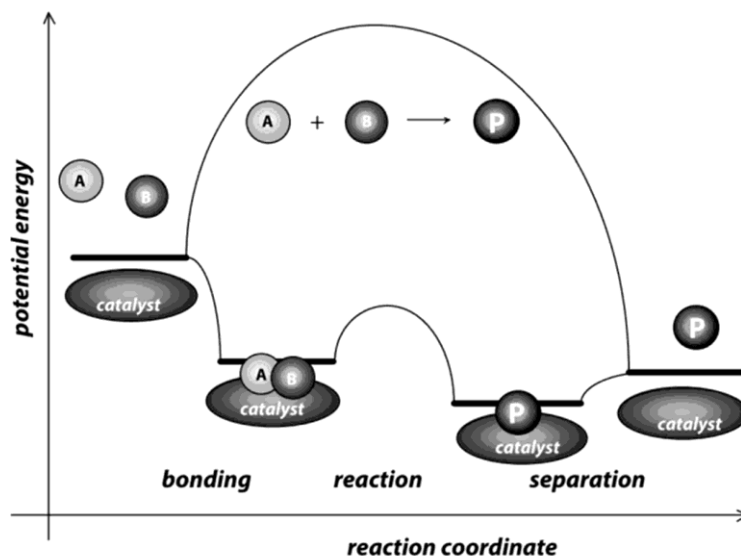


Figura 4. Diagrama de energia potencial para uma reação catalítica homogênea com reagentes e produtos em estado gasoso.¹⁶

A equação de Arrhenius (**Equação 1**) possibilita relacionar a constante de velocidade de uma reação com a energia de ativação, enfatizando a dependência exponencial entre os termos, e evidenciando que quanto menor a energia de ativação, maior a velocidade da reação.¹⁷

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

- k é a constante de velocidade da reação,
- A é o fator pré-exponencial,
- e é o número de Euler,
- E_a é a energia de ativação,
- R é a constante universal dos gases,
- T é a temperatura absoluta.

A alta energia de ativação em uma reação se dá pela necessidade do rompimento de ligações nos reagentes. Um catalisador atua fornecendo novas ligações de menor energia e transitórias, fazendo com que ocorra a redução da energia de ativação do estado de transição, compensando parte da alta energia necessária para romper ligações antigas até que se formem novas ligações entre os substratos, levando à estabilização do sistema pela formação do produto.¹⁸ Ademais, além de acelerar reações, os catalisadores também exercem grande influência na seletividade, onde, dependendo do sistema catalítico utilizado, diferentes produtos podem ser obtidos a partir dos mesmos materiais de partida.¹¹

2.1.1. CATÁLISE HOMOGÊNEA VS HETEROGÊNEA

As reações catalíticas podem ser classificadas em dois grupos principais: catálise homogênea e catálise heterogênea, com base no estado físico do catalisador em relação aos reagentes. Na catálise homogênea, tanto o catalisador quanto os reagentes encontram-se em uma mesma fase, normalmente líquida, formando um sistema uniforme. Catalisadores homogêneos podem variar desde compostos químicos bem definidos, como ácidos de Brønsted e Lewis, íons metálicos, moléculas orgânicas e enzimas, até complexos de coordenação, nos quais a combinação de diferentes ligantes e centros metálicos possibilita a modulação de propriedades catalíticas, aumentando atividade, seletividade e estabilidade.^{17,20} Além disso, esses materiais apresentam alto grau de dispersão em meio reacional, uma vez que cada átomo individual pode atuar como um sítio catalítico ativo, ou seja, as moléculas de reagente conseguem se aproximar por qualquer direção sem que reações concomitantes bloqueiem os sítios vizinhos. Apesar das vantagens mencionadas anteriormente, os catalisadores homogêneos possuem algumas desvantagens do ponto de vista da aplicação em larga escala, como a baixa estabilidade térmica, limitando as condições de temperatura a aproximadamente 200 °C, bem como a dificuldade de separação dos produtos e de recuperação do catalisador. Devido à elevada dispersão e interação dos componentes no sistema, faz-se necessária a utilização de processos de separação mais complexos e custosos como, por exemplo, consecutivas destilações, extração líquido-líquido e troca iônica, ocasionando o aumento do custo do produto final.¹¹

A catálise heterogênea envolve sistemas que possuem diferentes fases, onde geralmente o catalisador está em estado sólido e tanto os reagentes quanto a matriz reacional são líquidos ou gases. Esse tipo de sistema está intrinsecamente condicionado aos fenômenos de transporte e superfície, pois para que a reação ocorra na superfície do sólido é necessário a difusão e adsorção de moléculas de reagente e dessorção dos produtos.²¹ A quantidade e disposição dos sítios ativos na superfície do catalisador não é fácil de ser controlada durante sua síntese. Como consequência, a atividade e seletividade dos catalisadores heterogêneos é menor quando comparado aos homogêneos, pois possuem menor quantidade de sítios ativos expostos por unidade de massa. Entretanto, uma das vantagens desse material em relação ao sistema homogêneo é a fácil separação e recuperação do catalisador, uma vez que o mesmo não se encontra solubilizado no meio reacional é possível a utilização de métodos de separação simples e de baixo custo, como filtração ou centrifugação. Outra vantagem é a alta estabilidade térmica, viabilizando condições reacionais de alta temperatura, o que melhora o desempenho catalítico do material utilizado.²⁰

Dentre os catalisadores heterogêneos existe uma classe conhecida como catalisadores suportados, nos quais os sítios ativos são depositados sobre um suporte sólido com o objetivo de maximizar a dispersão e quantidade de sítios pela superfície do material. Os materiais utilizados como suporte possuem alta área superficial, geralmente nanoestruturados, como o grafeno e seus derivados, nitretos de carbono, óxidos metálicos e sílicas porosas. Já os sítios ativos depositados podem ser: ácidos de Brønsted, onde sua estrutura contém hidrogênios que podem ser doados; ácidos de Lewis, compostos geralmente por metais de transição, com orbitais d aceptores de elétrons; sítios metálicos, onde os aspectos da estrutura cristalina como defeitos superficiais, plano cristalino e distância interatômica influenciam diretamente nas propriedades catalíticas; e óxidos metálicos, similar aos sítios metálicos, porém nesse caso os íons óxido (O^{2-}) podem atuar diretamente na reação, além de gerar vacâncias e defeitos eletrostáticos que influenciam na atividade.²² Por fim, a **Tabela 1** abaixo sumariza e compara as principais características dos catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tabela 1. Comparação das principais características de catalisadores homogêneos e heterogêneos.^{11,21}

	Homogêneo	Heterogêneo
Centro ativo	Todos os átomos, bem definido	Somente átomos na superfície, pouco definido
Concentração necessária	Baixa	Alta
Seletividade e atividade	Alta	Variável
Desativação/sensibilidade a impurezas	Alta	Baixa
Problemas de difusão	Praticamente ausente	Reação controlada por transferência de massa
Condições reacionais	Brandas	Severas
Aplicabilidade industrial	Limitada	Ampla
Estrutura/estequiometria	Bem definida	Imprevisível/Indefinida
Possibilidade de modulação	Alta	Menor
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Separação do catalisador	Difícil e caro	Fácil
Custo associado à perda do catalisador	Alto	Baixo

2.1.2. FOTOCATÁLISE

A energia solar é considerada a fonte energética renovável ideal para ser explorada por ser considerada uma fonte inesgotável, além de abundante, de baixo custo, limpa, sustentável e

prontamente disponível. Essa energia é transportada para a superfície do planeta Terra através de um fluxo contínuo de ondas de radiação eletromagnética (**Figura 5**), com uma potência total de cerca de $3,86 \times 10^{26}$ Watts. Entretanto, como a atmosfera reflete 30% da energia solar irradiada, apenas cerca de 1000 W.m^{-2} dessa energia é recebida por toda a superfície. Apesar da energia produzida pelo Sol ser mais que suficiente para mitigar a crise energética global, há desafios significativos em relação à sua coleta, armazenamento e utilização de forma eficiente.²³

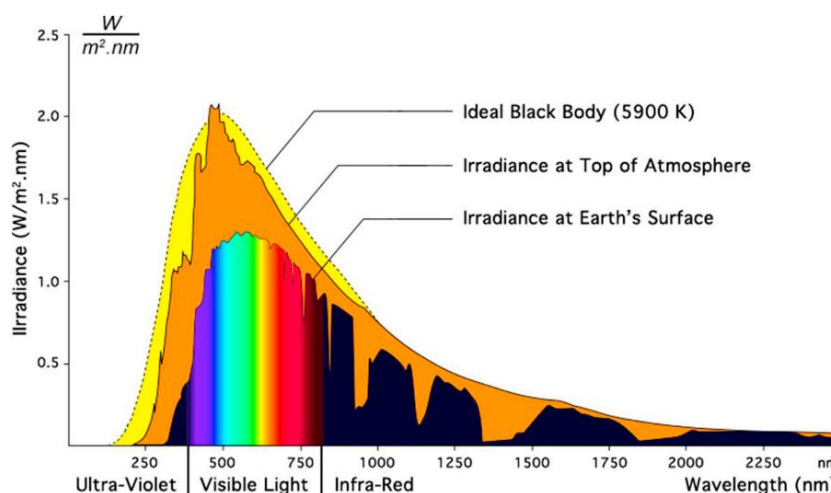


Figura 5. Espectro solar na superfície terrestre (área em preto) e no topo da atmosfera (área laranja). Onde 5% da irradiação corresponde ao ultravioleta, 42% ao visível e os 53% restante encontra-se acima do infravermelho.²⁴

Há milhares de anos, plantas verdes, microalgas e algumas formas de bactérias conseguem captar e armazenar energia solar por meio de reações fotoquímicas. No processo de fotossíntese, a energia fornecida pela radiação solar é absorvida pela clorofila e utilizada para promover reações termodinamicamente desfavoráveis, como a conversão de CO_2 e H_2O em carboidratos, com a produção de O_2 . Contudo, ao considerar o amplo espectro solar, levando em consideração a fração de energia efetivamente captável, bem como variações ao longo de estações e ciclos diurnos e noturnos, a eficiência desse processo raramente ultrapassa 1% na conversão e armazenamento da energia solar, o que impulsiona a busca por aprimoramento através do desenvolvimento de novas ferramentas, como a fotocatalise, que constitui a base para a fotossíntese artificial.²⁵

Nesse cenário, a fotocatalise é um processo que converte energia fotônica em energia química com o auxílio de fotocatalisadores que, quando ativados pela exposição à radiação luminosa, aceleram as reações espontâneas e possibilitam a ocorrência de reações não espontâneas. Fotocatalisadores são materiais com características de semicondutores (SC), como capacidade de absorção de luz, transferência de cargas, estrutura eletrônica favorável, entre

outras. Quando comparados aos sistemas macroscópicos, os SC nanoparticulados apresentam vantagens por possuírem estruturas únicas com maiores razões entre área superficial e volume, o que aumenta seu desempenho catalítico e permite modulações para aplicações diversas, como na produção de energia sustentável, na remediação ambiental e em processos de síntese verde.²⁶

O processo fotocatalítico pode ser resumido em quatro etapas fundamentais: (i) absorção do fóton para criação de pares de cargas fotogeradas; (ii) separação das cargas excitadas em fotoelétrons e fotoburacos positivos (vacâncias eletrônicas); (iii) transferência dos elétrons e buracos para a superfície do fotocatalisador; e (iv) utilização das cargas localizadas na superfície para reações redox (**Figura 6**).^{25,27} A atividade fotocatalítica inicia-se quando o fotocatalisador é irradiado com uma fonte de energia luminosa, como o Sol ou fontes artificiais, incluindo lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de Xenônio e light-emitting diodes (LEDs). Os fótons incidentes com energia ($h\nu$) igual ou superior à energia de *band gap* (E_G) do SC são absorvidos e, com isso, promovem a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) desocupada, resultando na formação de um par de espécies fotogeradas no interior do material, sendo elas um elétron no estado excitado (e^- BC) e um buraco positivo (h^+ BV). Simultaneamente, as cargas se separam e dão início à reação fotocatalítica na superfície do SC, onde espécies adsorvidas aceptoras e doadoras de elétrons reagem, respectivamente, com os elétrons, que atuam como agentes redutores, e os buracos, que atuam como agentes oxidantes. Por fim, essa interação leva à formação de espécies ativas que participam em reações redox com os reagentes no meio reacional.^{23,28}

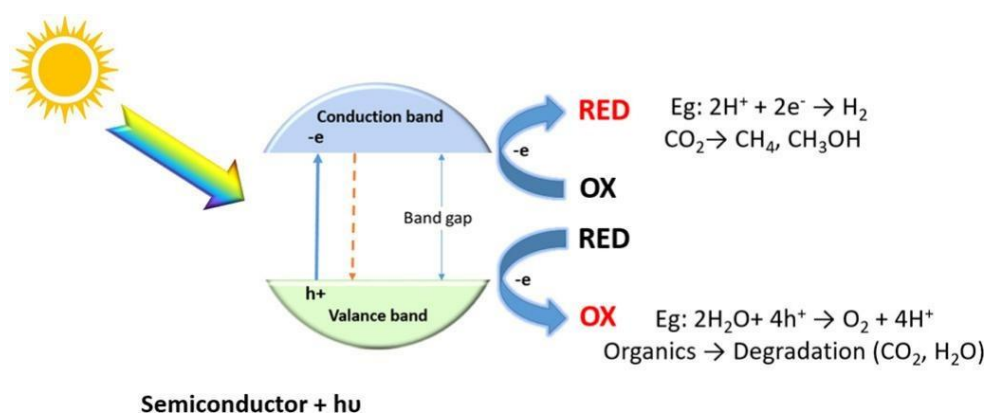


Figura 6. Representação gráfica das etapas fundamentais que ocorrem em um sistema fotocatalítico utilizando materiais semicondutores.²⁹

Durante as etapas de separação e transferência das cargas fotogeradas, uma grande porção dos pares elétron-buraco passam por recombinação, tanto no interior quanto na superfície do catalisador. A recombinação dissipa a energia coletada do fóton na forma de calor ou emissão radiativa luminosa, diminuindo drasticamente a eficiência quântica da reação

fotocatalisada. Entretanto, esse fenômeno pode ser significativamente reduzido adicionando-se sequestradores na reação, pela incorporação de sítios de aprisionamento de cargas na superfície do material ou pelo ajuste do tamanho do fotocatalisador.³⁰ Se a partícula possuir escala nanométrica, o diâmetro torna-se insignificante, o que facilita a transferência das cargas do interior até a superfície, aumentando significativamente a taxa das reações redox, além de reduzir a probabilidade de recombinações.²³

2.2. NITRETOS DE CARBONO

Os nitretos de carbono são uma classe de semicondutores poliméricos a base de carbono e nitrogênio, sendo um dos polímeros artificiais mais antigos reportados na literatura científica.³¹ Os primeiros precursores desse material datam de 1834, quando Berzelius e Liebig sintetizaram uma série de compostos moleculares constituídos por unidades triazina e tris-s-triazina (heptazina) através da pirólise de tiocianato de mercúrio, sendo eles melamina, melam, melem e melon (**Figura 7.a-b**)³².

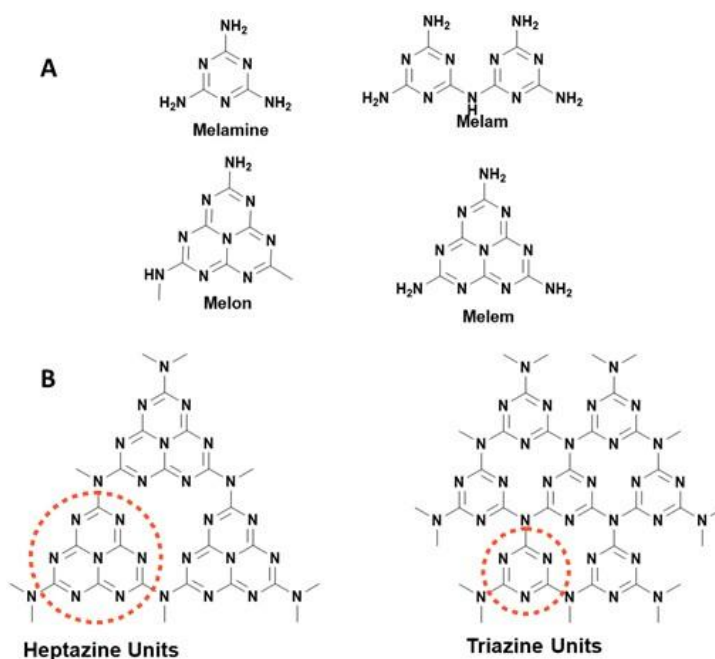


Figura 7. (A) Estrutura dos materiais contendo carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig e Berzelius; **(B)** Unidades básicas dos nitretos de carbono.³²

Somente em 1922 estudos mais aprofundados sobre a estrutura desses compostos foram feitos por Franklin. Ele introduziu o conceito de nitreto de carbono (C_3N_4) e descobriu que a composição empírica dos derivados de melon variavam com o método de síntese.³³ Posteriormente, em 1937, Pauling e Sturdivant sugerem uma unidade coplanar de tri-s-triazina (heptazina) como a estrutura elementar para vários derivados do melon, através de estudos

cristalográficos com raios X.³⁴ Alguns anos depois, em 1940, Redemann e Lucas notaram que havia grande similaridade entre o melon e o grafite, o que culminou na denominação “nitretos de carbono grafiticos (g-C₃N₄)”, onde “grafítico” está relacionado com a estrutura 2D de folhas empilhadas.³² O interesse por esses materiais foi retomado e impulsionado após o estudo pioneiro de Wang et al. em 2009, onde g-C₃N₄ foi utilizado como fotocatalisador livre de metais para evolução de hidrogênio a partir da água.³⁵ A **Figura 8** a seguir sumariza o desenvolvimento histórico dos nitretos de carbono desde sua descoberta até o primeiro trabalho fotocatalítico reportado.



Figura 8. Linha do tempo sobre as descobertas e aplicação fotocatalítica dos nitretos de carbono³⁶

Atualmente, a notação g-C₃N₄ é utilizada para referir-se a uma classe de materiais que podem ser categorizados de acordo com sua unidade estrutural base, sendo eles: g-C₃N₄ baseados em triazina (C₃N₃) e g-C₃N₄ baseados em heptazina (C₆N₇), o qual pode ser subdividido em covalentes e iônicos (**Figura 9**). Investigações sobre a estrutura eletrônica desses materiais por meio de cálculos de *Density Functional Theory* (DFT) demonstram que os g-C₃N₄ baseados em heptazina são energeticamente favoráveis e mais estáveis em condições ambiente em relação às unidades triazina. Além disso, seu maior sistema de ligações π conjugadas favorece a absorção de luz e subsequente transporte das cargas fotogeradas. Entre os materiais baseados em heptazina, os g-C₃N₄ covalentes possuem hibridização sp², com suas unidades heptazinas ligadas por pontes amina (secundária ou terciária). São exemplos desse tipo de material: o g-C₃N₄ do tipo melon, poli (heptazina imida) e o g-C₃N₄ totalmente condensado. Em contrapartida, os g-C₃N₄ iônicos, como as poli (heptazina imidas) com cátions metálicos (M-PHI), possuem contra íons metálicos coordenados em sua estrutura pelos átomos de nitrogênios com carga negativa localizados nas pontes de imida.³⁷

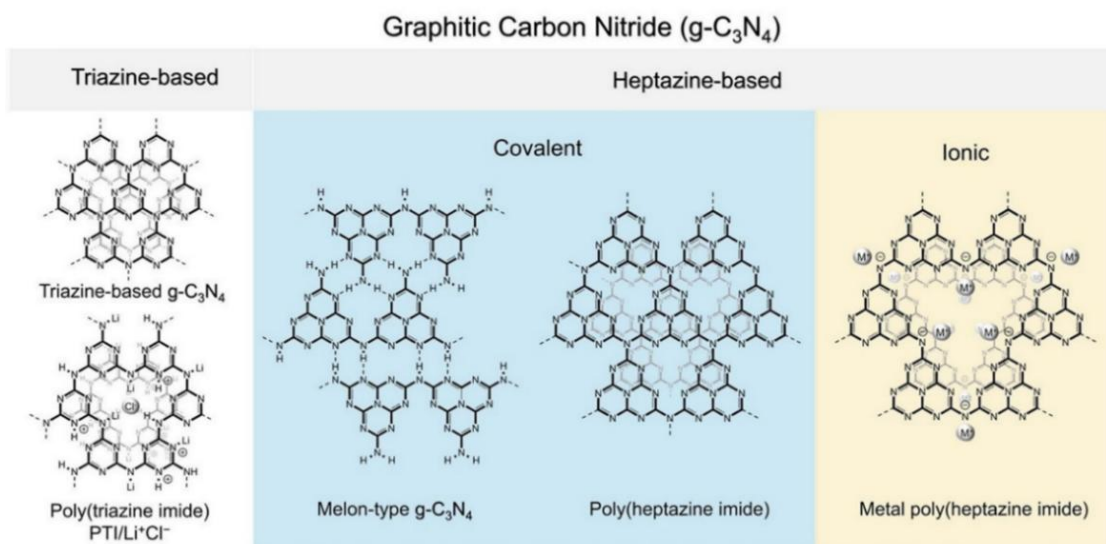


Figura 9. Classificação dos materiais g-C₃N₄ com base em suas unidades bases triazina ou heptazina.³⁷

Como mencionado anteriormente, o interesse em materiais g-C₃N₄ ressurgiu devido às suas propriedades favoráveis para diferentes aplicações fotocatalíticas, principalmente na obtenção de combustíveis solares. A presença de heterociclos C-N aromáticos e de um sistema π deslocalizado confere a esses materiais elevada estabilidade térmica, permanecendo estáveis em temperaturas de até aproximadamente 600 °C mesmo em atmosfera de ar, além de elevada estabilidade química em diferentes meios, como em diversos solventes orgânicos e soluções ácidas e básicas. No que diz respeito às propriedades optoeletrônicas, os g-C₃N₄ apresentam comportamento típico de semicondutores, com absorção óptica na região azul do espectro visível, entre aproximadamente 420 e 460 nm, e *band gap* em torno de 2,7 eV.³⁸ Devido à flexibilidade de sua natureza polimérica, é possível realizar modulações estruturais por meio de estratégias como, por exemplo, engenharia de superfície, dopagens, e ancoragem de nanopartículas e *single atoms*, sem alterações significativas na composição geral do material. Além disso, as posições da BC, em aproximadamente -1,1 eV, e BV, em aproximadamente +1,6 eV *versus* o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), possibilitam a aplicação dos g-C₃N₄ para reações foto-redox, especialmente para redução fotocatalítica de CO₂ (**Figura 10**).³⁹

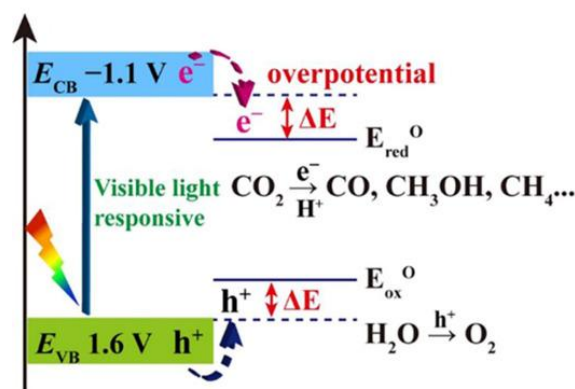


Figura 10. Representação da posição das bandas eletrônicas (BV e BC) do g-C₃N₄ e respectivo mecanismo de oxidação da H₂O e redução do CO₂.³⁹

2.3. REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO₂

2.3.1. INTRODUÇÃO

A conversão do CO₂ em combustíveis de maior valor agregado utilizando luz solar é uma estratégia promissora para a mitigação do efeito estufa, bem como uma forma alternativa renovável frente à crescente demanda energética global. Entretanto, um dos maiores desafios associados à redução do CO₂ decorre de sua alta estabilidade termodinâmica e natureza inerte, necessitando de grandes quantidades de energia para quebrar a ligação C=O (750 kJ/mol). Além disso, a fotoredução do CO₂ envolve diversos processos de transferência multieletrônica assistidos por prótons, levando a formação de produtos diversos. Conforme evidenciado pelas equações presentes na **Tabela 2**, a molécula de CO₂ pode ser reduzida pela obtenção de um ou múltiplos elétrons em reações com potenciais de redução específicos, levando a formação de produtos parcialmente reduzidos, como ácido fórmico (HCOOH), monóxido de carbono (CO), formaldeído (HCHO) e metanol (CH₃OH), ou produtos totalmente reduzidos, como metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos (C₂+).³⁴

Tabela 2. Potencial de redução padrão de reações que podem ocorrer pela transferência de diferentes quantidades de elétrons durante a redução do CO₂.³⁹

Reação	Potencial de redução padrão E ⁰ (V) vs ENH em pH 7
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	- 1,9
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	- 0,61
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	- 0,53

$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	- 0,34
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,33
$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	- 0,27
$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,32
$3\text{CO}_2 + 20\text{H}^+ + 20\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$	- 0,33
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0,41
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	0,82

Em sistemas reacionais onde água é utilizada como doador de prótons, ocorre a competição direta entre a reação de evolução de hidrogênio ($E_{\text{red}}^0 = - 0,41 \text{ V}$) e a redução do CO_2 , reduzindo a eficiência e seletividade para obtenção de produtos C_1 ou C_2^+ . Nesse contexto, fatores cruciais como adsorção e ativação da molécula de CO_2 , absorção de fótons, separação e transporte de cargas fotogeradas, bem como a dessorção dos produtos formados, possuem papel crucial no desempenho e eficiência fotocatalítica. Dessa forma, a seletividade dos produtos obtidos pode ser significativamente afetada pela nanoestrutura e composição dos materiais baseados em g- C_3N_4 , especialmente por modificações capazes de alterar sua estrutura de bandas eletrônicas, conforme ilustra a **Figura 11**.³⁷

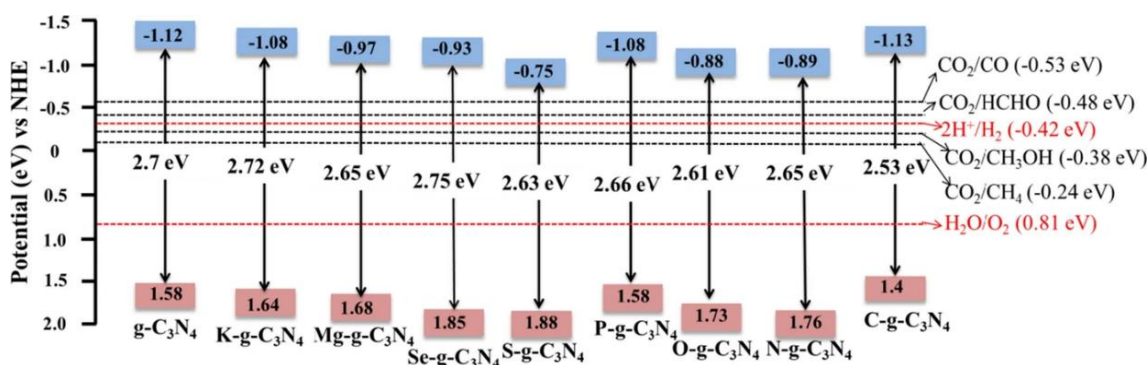


Figura 11. Variações nas posições das bandas eletrônicas causadas por diferentes tipos de modificações em g- C_3N_4 , e potenciais redox da redução do CO_2 em solução aquosa a pH 7.⁴⁰

2.3.2. ESTUDOS UTILIZANDO g- C_3N_4 SEM METAL

Apesar dos g- C_3N_4 possuírem potencial aplicação para a redução fotocatalítica do CO_2 , principalmente devido sua estrutura de banda favorável, o desempenho e seletividade desses materiais é diretamente afetado por limitações intrínsecas, como baixa área superficial específica, rápida recombinação de cargas fotogeradas (par elétron-buraco), e baixa adsorção e

ativação da molécula de CO₂. Nesse contexto, diversas estratégias de modificações estruturais foram exploradas com o intuito de contornar tais limitações.

Huang *et al.* sintetizaram nanofolhas 2D de g-C₃N₄ com alto teor de grupos hidroxila (G-CN) empregando a esfoliação ultrassônica de um precursor, g-C₃N₄ (B-CN), obtido pela condensação térmica de melamina. Após esfoliação, o G-CN apresentou morfologia de nanofolhas ultrafinas com algumas centenas de nanômetros, aumento da área superficial de 8,66 m².g⁻¹ para 26,48 m².g⁻¹, e aumento no *band gap* de 2,77 para 2,81 eV, o que corresponde a um deslocamento hipsocrômico associado ao efeito de confinamento quântico. Os materiais obtidos foram utilizados em testes fotocatalíticos em meio aquoso sob irradiação na região do visível ($\lambda \geq 420$ nm), sendo o CH₄ o único produto detectado em ambos os casos. Após 8 horas de reação, o G-CN apresentou atividade de 7,47 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CH₄, aproximadamente três vezes mais em relação ao B-CN (2,42 $\mu\text{mol.g}^{-1}$). Os autores atribuíram a melhora da atividade fotocatalítica do material G-CN tanto à sua maior área superficial, decorrente da estrutura de nanofolhas ultrafinas, o que promove maior abundância de sítios ativos para adsorção de reagentes, quanto à introdução de elevadas quantidades de grupos hidroxila, induzindo defeitos superficiais que favorecem a separação e subsequente transferência das cargas fotogeradas para as espécies intermediárias adsorvidas na superfície.⁴¹

Com o mesmo intuito, Qin *et al.* obtiveram nanofolhas (NS-C₃N₄) a partir do tratamento térmico de melamina com ácido cianúrico. Segundo os autores, durante a síntese a decomposição do ácido cianúrico libera NH₃ e CO₂, promovendo a esfoliação do material em nanofolhas ultrafinas e induzindo a formação de centros de defeitos na estrutura (**Figura 12.a-b**). As mudanças estruturais ocasionaram ligeiro aumento no *band gap*, 2,7 eV para 2,8 eV, além de absorção em regiões de maior comprimento de onda devido à formação de estados eletrônicos associados aos defeitos. Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos em um sistema de vapor d'água com fonte de radiação visível. Após 6 horas de reação, o g-C₃N₄ *bulk* (B-g-C₃N₄) produziu 6,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de CO e 0,98 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de CH₄, enquanto o NS-g-C₃N₄ produziu 38 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de CO como único produto, evidenciando alta seletividade desse material para a redução do CO₂ em CO (**Figura 12.c-d**). Os autores propuseram que os defeitos estruturais estão localizados nos átomos de N em ponte, o que induz a inversão do caráter ácido-base desses sítios, modificando o mecanismo de adsorção do CO₂ sob o material, passando de uma interação N-CO₂⁻ para N-O-C=O.⁴²

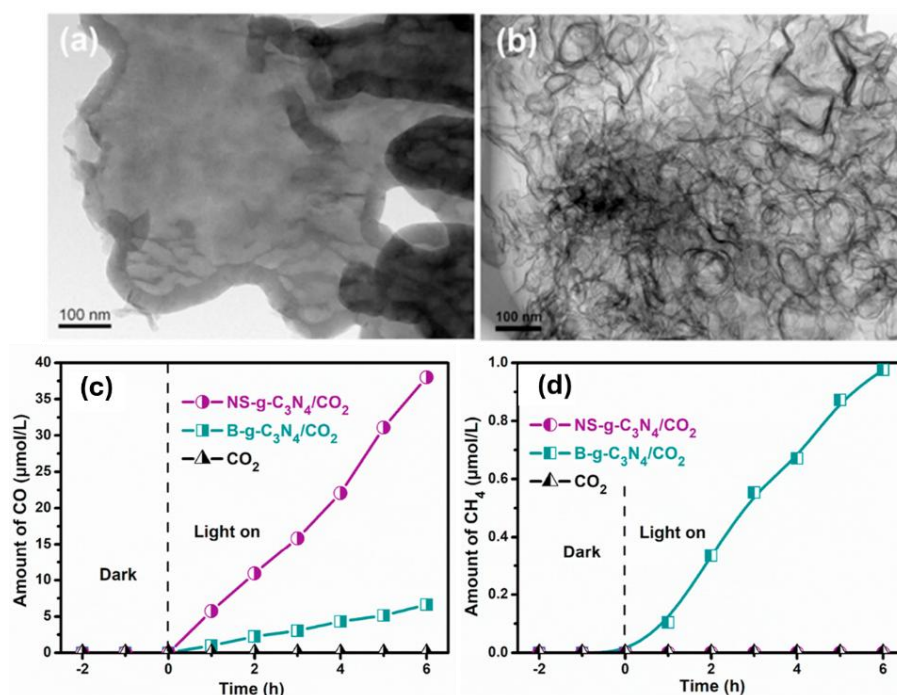


Figura 12. Imagens de *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dos materiais (a) B-g-C₃N₄ e (b) NS-g-C₃N₄. Produção de CO (c) e CH₄ (d).⁴²

A estratégia de obtenção de nanofolhas a partir de um precursor g-C₃N₄ *bulk* também foi explorada por Niu *et al.*, através de uma metodologia desenvolvida pelo grupo, baseada na corrosão oxidativa térmica do material em atmosfera de ar. As nanofolhas de g-C₃N₄ (n-g-C₃N₄) apresentaram aumento expressivo na área superficial, de 50 m².g⁻¹ para 306 m².g⁻¹, além da ampliação do *band gap* de 2,77 para 2,97 eV, associada ao deslocamento das bordas das bandas de valência e condução. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em um sistema sólido-gás contendo CO₂ e vapor d'água. Sob 5 horas de irradiação ultravioleta-visível (UV-vis), o g-C₃N₄ *bulk* apresentou maior seletividade para produção de acetaldeído (CH₃CHO) (~ 0,4 μmol), enquanto o material n-g-C₃N₄ apresentou maior seletividade para produção de CH₄ (~ 0,5 μmol).⁴³

A influência da engenharia racional de defeitos foi investigada por Du *et al.*, mais especificamente o efeito de vacâncias de nitrogênio (VNs) em g-C₃N₄ heptazínicos (HCN). Os materiais com diferentes concentrações de VNs foram sintetizados por meio de uma estratégia de pré-organização supramolecular acoplada com um processo de tratamento térmico controlado em diferentes temperaturas (520, 550 e 580 °C), utilizando melamina e ácido cianúrico como precursores. O material HCN-550°C apresentou morfologia vesicular oca decorada com poros uniformemente distribuídos. Os valores de *band gap* para HCN-520 °C, HCN-550 °C e HCN-580 °C variaram entre 2,90, 2,85 e 2,93 eV, respectivamente. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em um sistema líquido-gasoso com uma solução aquosa de

trietanolamina (TEOA), a qual atua como reagente de sacrifício, e uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação de amplo espectro solar. Em 1 hora de irradiação, o HCN-550 °C apresentou maior produção de CO em relação aos outros materiais, com uma taxa de $36,8 \mu\text{mol g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, enquanto HCN-520 °C e HCN-580 °C produziram 20 e $17,2 \mu\text{mol g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a concentração de vacâncias de nitrogênio determina a eficiência desses materiais por meio da modulação da separação de cargas, transporte das cargas fotogeradas e da dinâmica interfacial de elétrons. Todavia, concentrações excessivas de NVs podem atuar como centros de recombinação de cargas induzidos por defeito, enquanto baixas concentrações limitam a adsorção e ativação da molécula de CO₂, o que evidencia a necessidade de um balanço adequado de defeitos para maior desempenho fotocatalítico.⁴⁴

Mao *et al.* investigaram a influência da microestrutura na seletividade catalítica em g-C₃N₄ sintetizados a partir da pirólise de diferentes precursores, sendo eles ureia (u-g-C₃N₄) e melamina (m-g-C₃N₄). Diferente da morfologia puramente lamelar do m-g-C₃N₄ (**Figura 13.b**), o u-g-C₃N₄ apresentou estrutura ultrafina de flocos com alta distribuição de mesoporos, atribuídos à liberação de grandes quantidades de NH₃ e CO₂ durante o tratamento térmico da ureia (**Figura 13.a**). A introdução dos mesoporos na estrutura do g-C₃N₄ ocasionou um aumento significativo na área superficial específica, passando de $3,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (m-g-C₃N₄), para $39,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, além de aumento do *band gap* de 2,70 (m-g-C₃N₄) para 2,78 eV. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em uma suspensão contendo solução 1,0 M de NaOH saturada com CO₂ supercrítico sob irradiação visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Após 12 horas de reação, o u-g-C₃N₄ produziu 15,1 μmol de metanol, 10,8 μmol de etanol e 51,2 μmol de O₂, com eficiência quântica aparente (AQE) de 0,18%, enquanto o m-g-C₃N₄ apresentou produção de 8,7 μmol de etanol e 24,6 μmol de O₂ com AQE de 0,08% (**Figura 13.c-d**). A partir do rendimento dos produtos formados, os autores verificaram que a razão entre elétrons e buracos consumidos nas reações foi próxima de 1 ($\approx 0,95$), indicando que a reação ocorreu de maneira integrada, envolvendo simultaneamente a redução fotocatalítica do CO₂ e a oxidação da água no mesmo sistema reacional. Ademais, a melhor performance fotocatalítica do u-g-C₃N₄ foi atribuída a sua estrutura mesoporosa e elevada área superficial, que favorecem a adsorção mais eficiente de espécies HCO₃⁻ e promove melhor separação das cargas fotogeradas.⁴⁵

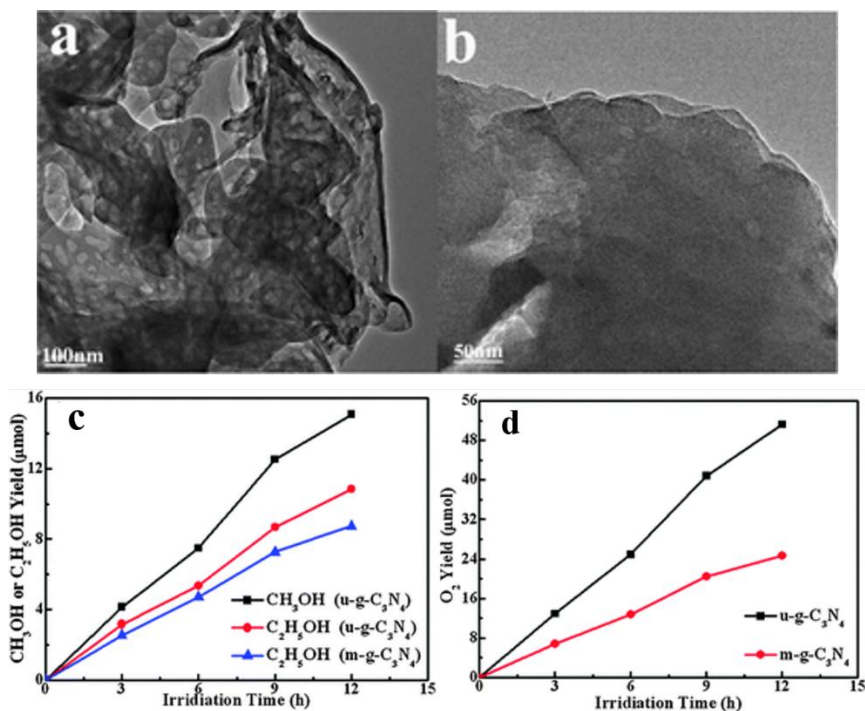


Figura 13. Imagens de TEM dos materiais (a) u-g-C₃N₄ e (b) m-g-C₃N₄. Produção de CH₃OH ou C₂H₅OH (c) e O₂ (d) em função do tempo de reação.⁴⁵

A **Tabela 3** a seguir sumariza as características mais importantes sobre os materiais apresentados nessa seção, bem como os respectivos desempenhos fotocatalíticos.

Tabela 3. Redução fotocatalítica utilizando g-C₃N₄ modificados sem presença de metal.

Catalisador	Modificação	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Fonte de radiação luminosa	Condições reacionais	Atividade (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Atividade material <i>bulk</i> (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Ref.
G-CN	Nanofolhas com grupos hidroxila	26,48	Lâmpada Xe 300 W; visível (λ > 420 nm)	Água; 15 °C; 0,25 bar.	CH ₄ : 0,93	CH ₄ : 0,3	41
NS-g-C ₃ N ₄	Nanofolhas ultrafinas	N/A	Lâmpada Xe 300 W; visível (λ > 420 nm)	Solução aquosa KHCO ₃	CO: 38* μmol/L (6 h)	CH ₄ : 0,98* μmol/L (6 h); CO: 6,6* μmol/L (6 h)	42
g-C ₃ N ₄ nanosheets	Nanofolhas	306	Lâmpada Xe 300 W; UV-visível (λ > 400 nm)	Vapor d'água; 0,6 bar	CH ₄ : 5	CH ₃ CHO: 4	43
HCN-550 °C	Vacância de N	N/A	Lâmpada Xe 300 W; amplo	Solução aquosa de TEOA	CO: 36,8	CO: 17,2	44

			espectro solar	(25% v/v); 20 °C; 1 bar			
				CO ₂			
u-g-C ₃ N ₄	Mesoporos	39,5	Lâmpada Xe 300 W; visível (λ > 420 nm)	supercrítico; Solução aquosa NaOH; 20 °C; 1 bar	CH ₃ OH: 6,29; C ₂ H ₅ OH: 4,5	C ₂ H ₅ OH: 3,63	45

* Os autores desse trabalho reportaram os produtos em $\mu\text{mol/L}$ sem fornecer o volume do reator.

2.3.3. ESTUDOS UTILIZANDO g-C₃N₄ COM NP METÁLICAS

Além das estratégias apresentadas na seção anterior, a incorporação de nanopartículas (NP) metálicas é amplamente utilizada para melhorar a eficiência fotocatalítica dos g-C₃N₄, uma vez que os cocatalisadores podem suprimir recombinação de pares elétron-buraco e fornecer sítios ativos para adsorção e ativação do CO₂. Adicionalmente, NP metálicas plasmônicas podem ampliar a resposta à luz visível e facilitar a migração de cargas fotogeradas.

Em 2014, Yu *et al.* investigaram a influência da incorporação de NP de platina (Pt) na estrutura do g-C₃N₄ *bulk* para redução do CO₂. Primeiramente, o g-C₃N precursor foi sintetizado por meio da calcinação da tiourea, sendo posteriormente disperso em solução aquosa por tratamento com ultrassom. Em seguida, os diferentes compósitos de g-C₃N₄-Pt foram preparados utilizando um método combinado de impregnação do precursor Pt assistida por solução aquosa de NaOH, seguida de um processo redutor com NaBH₄. O teor de Pt foi variado entre 0 e 2,0% em massa (m%), resultando nos materiais denominados Pt0, Pt0.25, Pt0.5, Pt0.75, Pt1.0 e Pt2.0, respectivamente. Em relação a morfologia, o Pt1.0 apresentou estrutura lamelar bidimensional característica de nanofolhas, com deposição de NP irregulares de Pt com diâmetro entre 3-7 nm (**Figura 14.a-b**). Tanto a área superficial (média 12,06 m².g⁻¹, variância 2,67) quanto o diâmetro dos poros (média 7,45 nm, variância 1,26) de todos materiais permaneceram praticamente constantes devido à baixa quantidade de Pt incorporada. Analogamente, o *band gap* (2,7 eV) dos materiais não variou com a incorporação de Pt, indicando que as NP foram depositada superficialmente sem incorporação na rede cristalina do g-C₃N₄ *bulk* (Pt0). Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em sistema gás-sólido, com geração *in situ* de CO₂ e vapor d'água pela reação entre NaHCO₃ e solução aquosa de HCl, sob radiação de amplo espectro solar fornecida por uma lâmpada de Xe. Após 4 horas de reação, o material otimizado Pt1.0 produziu 0,12 μmol de CH₄, 0,098 μmol de CH₃OH e 0,038 μmol de

HCHO, valores 4,8, 2,2 e 1,75 vezes superiores em relação aos obtidos para o Pt0, respectivamente (**Figura 14.c**). Segundo os autores, o aumento do rendimento com o incremento do teor de Pt depositada entre 0 e 1% em massa ocorre, pois, a Pt atua como cocatalisador, prevenindo a recombinação dos pares elétron-buraco fotoexcitados, promovendo o acúmulo de elétrons fotogerados em sua superfície e facilitando a transferência interfacial desses elétrons interfaciais oriundos do g-C₃N₄ para as NP metálicas, favorecendo a redução fotocatalítica do CO₂.⁴⁶

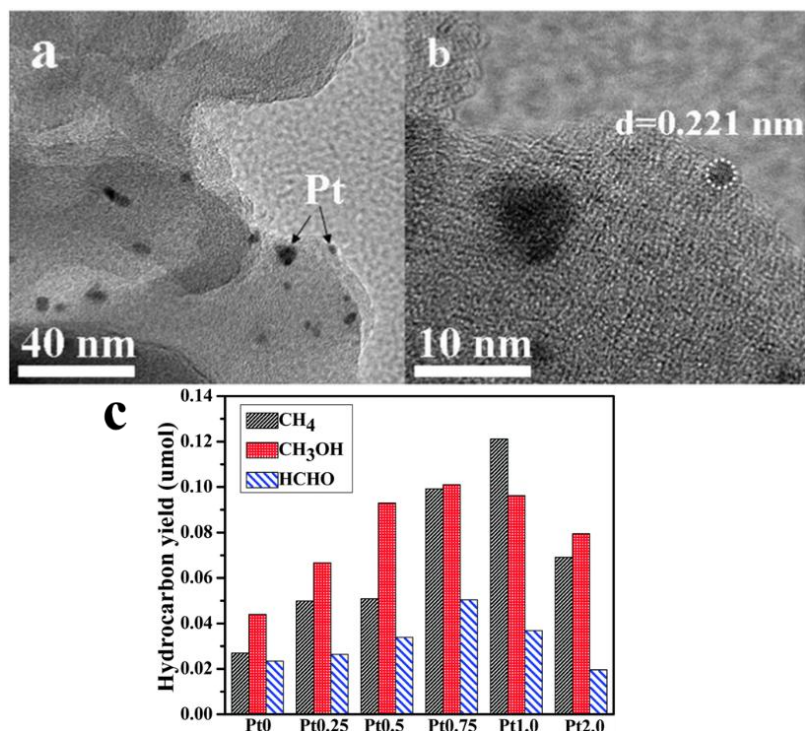


Figura 14. Imagens de TEM (a) e *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM) (b) do material Pt1.0. (c) Comparação da produção de CH₄, CH₃OH e HCHO para todos os diferentes materiais em 4 h de reação.⁴⁶

A modulação eletrônica utilizando metal nobre também foi posteriormente abordada por Tahir *et al.*, que sintetizaram nanofolhas de g-C₃N₄ protonado impregnadas com NP de Ag (Ag/pg-C₃N₄). Inicialmente, o g-C₃N₄ *bulk* foi obtido pela decomposição térmica de melamina, seguida de um tratamento ácido com ácido nítrico para obtenção do material protonado (pg-C₃N₄). Posteriormente, NP de Ag foram depositadas sobre o pg-C₃N₄ por fotodeposição assistida por ultrassom sob irradiação UV, utilizando um precursor de Ag. Diferentes teores metálicos de foram obtidos variando a quantidade de precursor adicionada, resultando em materiais contendo 2, 3, 5 e 7% em massa de Ag. O material *bulk* apresentou morfologia lamelar típica, enquanto o processo de tratamento ácido ocasionou a dispersão das nanofolhas e alisamento da superfície. Após deposição de Ag o material Ag/pg-C₃N₄ apresentou formação

de nanofolhas mais finas e porosas. As propriedades ópticas mostraram pequenas variações do *band gap*, passando de 2,70 eV para 2,63 eV após protonação e para 2,60 eV após deposição de Ag, sem deslocamento significativo da borda de absorção (~450 nm), sendo forte indício de que as NP estão dispersas de forma homogênea na superfície ao invés de incorporadas na estrutura do pg-C₃N₄. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em sistema gás-líquido, empregando água como solvente e doador de prótons, sob irradiação UV e temperatura reacional de 100 °C. Após 2 horas de irradiação, o material otimizado 5% Ag/pg-C₃N₄ produziu 588 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO, o que corresponde a uma impressionante taxa de produção de 294 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com AQE de 0,214%, além de 37,2 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CH₄ e 25 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CH₃OH. Segundo os autores, o melhor desempenho fotocatalítico do Ag/pg-C₃N₄ pode ser atribuído à maior mobilidade dos elétrons fotogerados promovida pelas NP de Ag, que atuam como sítios de transferência e inibidor da recombinação de pares elétron-buraco.⁴⁷

Mais recentemente, Wang *et al.* investigaram os efeitos de integração de um sistema bimetalico AuCu em nanofolhas de g-C₃N₄ polimérico (PCN) obtido por calcinação direta de ureia e formiato de amônio. As NP de liga AuCu foram formadas *in situ* sob a superfície do PCN à partir de precursores de Au e Cu em solução etanólica, submetidos a fotodeposição assistida por fonte de radiação de amplo espectro solar (simulador solar) em atmosfera inerte. O teor de AuCu incorporado foi variado entre 40 e 100% em relação a concentração da solução contendo os precursores, em massa/volume (m/v%) (**Figura 15**). Para fins de comparação, uma série de catalisadores com diferentes razões molares entre Au/Cu (Au:Cu) foram preparados e denominados como AuCu(1:1)-PCN, AuCu(1:2)-PCN e AuCu(1:3)-PCN. Os materiais obtidos apresentam morfologia típica de nanofolhas ultrafinas, advindas do PCN, com NP de AuCu dispersas de forma uniforme por toda superfície. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em sistema aquoso com trietanolamina como reagente de sacrifício sob radiação de amplo espectro solar. Após 5 horas de irradiação luminosa, o material com maior taxa de produção foi o AuCu(0.8)-PCN, com 79,89 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CO e 9,71 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CH₄. Adicionalmente, dentre os materiais com diferentes razões molares, o AuCu(1:1) apresentou altas taxas, produzindo 78,26 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CO, com seletividade de 11,03%, e 9,09 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CH₄. Com base nos resultados obtidos, os autores atribuíram a melhora do desempenho fotocatalítico ao efeito combinado dos dois metais, onde o Au aumenta a cinética de transferência de elétrons fotogerados, enquanto o Cu estabiliza a estrutura da liga metálica e previne formação de aglomerados. As NP bimetalicas promovem maior absorção de luz e modulação da estrutura de bandas, além de atuarem como cocatalizadores, recebendo os elétrons provenientes do PCN e os transferindo para as moléculas de CO₂ adsorvidas.⁴⁸

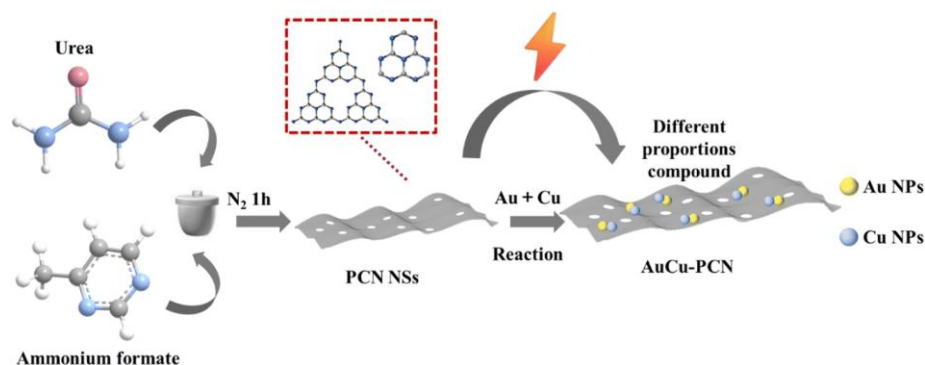


Figura 15. Esquema ilustrativo referente à síntese do AuCu-PCN.⁴⁸

Outra estratégia de modulação baseada em efeitos plasmônicos também tem se mostrado promissora para ampliar simultaneamente a absorção de luz, separação de cargas fotogeradas e ativação da molécula de CO_2 . Li *et al.* reportaram a síntese de g- C_3N_4 funcionalizado com grupos amina e impregnado com NP plasmônicas de Au (CN/Au) para aplicação na fotorredução de CO_2 . Primeiramente, o precursor g- C_3N_4 (CN/0) foi obtido pela direta calcinação de melamina e uréia. O sólido obtido foi impregnado com precursor de Au através de tratamento com plasma de N_2 na total ausência de luz, resultando no material CN/Au (2.0 % em massa) funcionalizado com grupos amina. Para fins comparativos, também foi preparado um material contendo somente grupos amina pelo mesmo tratamento com plasma de N_2 , porém em atmosfera 1:1 $\text{N}_2\text{-H}_2$. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (**Figura 16**) mostram a deposição homogênea de pequenas NP de Au ($\sim 4,05$ nm) sob as nanofolhas de g- C_3N_4 , preservando sua morfologia lamelar. Adicionalmente, o CN/Au apresentou uma diminuição no *band gap* de 2,90 (CN0) para 2,81 eV, e uma banda de absorção adicional em aproximadamente 550 nm, atribuída ao efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) das NP de Au. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em meio aquoso e sob radiação de amplo espectro solar (lâmpada de Xe). Após 2 horas e meia de reação, o material otimizado CN/Au produziu cerca de $70,8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO (taxa de $28,3 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) com seletividade de 85%, e $3,25 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de CH_4 (taxa de $1,3 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$), números 7,6 e 2,6 vezes maiores do que os obtidos por CN0, respectivamente (**Figura 17**). Os autores atribuíram a atividade superior do CN/Au ao efeito sinérgico entre os grupos amina, que aumentam os sítios básicos de Lewis na estrutura do g- C_3N_4 promovendo a adsorção e ativação de CO_2 , e a incorporação de NP plasmônicas de Au, que além de facilitar a migração de cargas fotogeradas, também amplia a faixa de absorção do g- C_3N_4 no visível. Adicionalmente, as NP de Au podem gerar pares elétron-buraco quentes (do inglês *hot electron-hole pairs*) por decaimento não radiativo de plasmons. Esses elétrons quentes gerados ativam elétrons adjacentes por

transferência de energia e promovem aumento localizado de temperatura na interface, o que resulta em maior eficiência fotocatalítica.⁴⁹

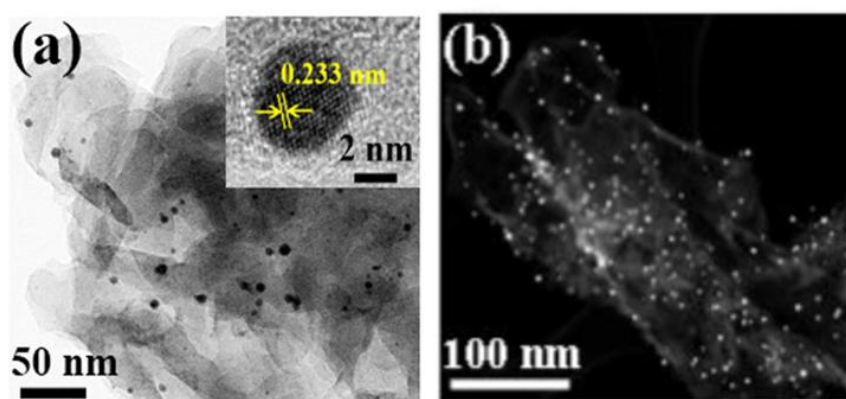


Figura 16. Imagens de TEM, HRTEM (a) e *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM) do material CN/Au.⁴⁹

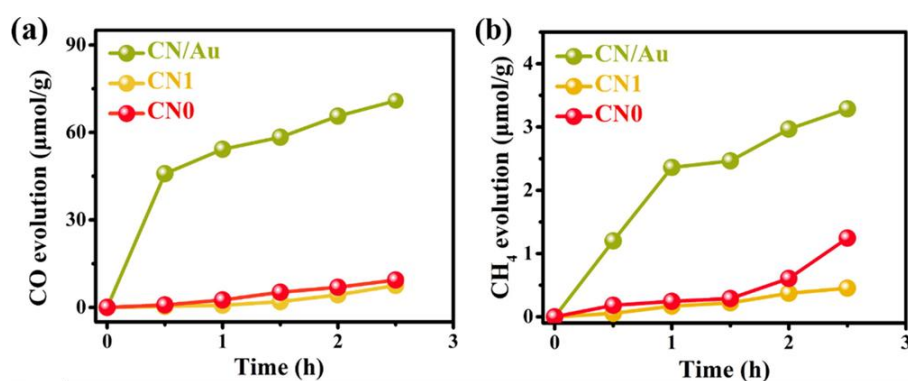


Figura 17. (a) Evolução de CO e (b) CH₄ pelos materiais CN/Au, CN1 e CN0 em função do tempo de reação.⁴⁹

A **Tabela 4** a seguir sumariza as características mais importantes sobre os materiais apresentados nessa seção, bem como os respectivos desempenhos fotocatalíticos.

Tabela 4. Redução fotocatalítica utilizando g-C₃N₄ modificados com NP metálicas.

Catalisador	Teor metálico (%m)	Fonte de radiação luminosa	Condições reacionais	Atividade (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Atividade material <i>bulk</i> (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Ref.
g-C ₃ N ₄ -Pt	1	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Vapor d'água; NaHCO ₃ + solução HCl; 25 °C;	CH ₄ : 0,3; CH ₃ OH: 0,3; HCHO: 0,0875	CH ₄ : 0,063; CH ₃ OH: 0,15; HCHO: 0,05	46

Ag/pg-C ₃ N ₄	5	Lâmpada Hg 200 W; UV-visível	Água; 100 °C; 1 bar	CH ₄ : 124; CO: 1960; CH ₃ OH: 83,3	N/A	47
AuCu/PCN	Au: 1,14%; Cu: 0,16%	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Solução aquosa de TEOA (25% v/v); 0,85 bar	CH ₄ : 9,71; CO: 79,89	CH ₄ : 9,14; CO: 13,56	48
CN/Au	2	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Água	CH ₄ : 1,3; CO: 28,3	CH ₄ : 0,5; CO: 3,7	49

2.3.4. ESTUDOS UTILIZANDO *SINGLE ATOMS* METÁLICOS ESTABILIZADOS EM g-C₃N₄

Nos últimos anos, os catalisadores de átomo único (do inglês *single-atoms catalysts* SACs) estabilizados em g-C₃N₄ têm recebido grande atenção da comunidade científica. Os SACs são a ponte entre as duas maiores classes de catalisadores, pois possuem as vantagens de fácil separação e reuso de seus suportes nanoestruturados heterogêneos, e características altamente desejáveis de materiais homogêneos, como sítios ativos isolados homogeneamente dispersos e centros de coordenação moduláveis. O expressivo aumento da energia livre superficial desses átomos intensifica suas interações com o suporte e com as espécies adsorvidas, favorecendo a transferência de cargas fotogeradas para os sítios metálicos e, consequentemente, aumentando a eficiência fotocatalítica.⁵⁰

Zhang *et al.* reportaram a síntese de g-C₃N₄ amorfo induzido pela dispersão de átomos isolados de Mo (a-Mo/C₃N₄). O material foi preparado por um método de policondensação direta entre o precursor de Mo e melamina, variando a porcentagem molar Mo/melamina de 0 a 5%. Para fins comparativos, um material contendo partículas de Mo (Mo/g-C₃N₄) foi sintetizado por pirólise do precursor de Mo e g-C₃N₄ previamente sintetizado. O a-Mo/C₃N₄ apresentou grandes modificações em sua morfologia, com fragmentação das nanofolhas típicas em estruturas de escala nanométricas com perda significativa de cristalinidade, e sem estruturas aglomeradas aparentes de nanopartículas metálicas. As imagens de *High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy* (HAADF-STEM) mostraram pontos brilhantes de aproximadamente 0,16 nm dispersos sobre a superfície do g-C₃N₄, confirmando a introdução bem-sucedida de *single atoms* de Mo no material. A análise por espectroscopia

EXAFS evidenciou o aumento da desordem estrutural com o incremento do teor de Mo, sendo consistente com a transformação da fase cristalina para amorfa. Além disso, foram identificadas contribuições de baixa coordenação Mo–Mo, indicando a presença de pequenos aglomerados de Mo, em concordância com as imagens de HAADF-STEM. Para o material a-Mo/C₃N₄ (4%), observou-se ainda um sinal atribuído à formação de ligações Mo–C, enquanto as contribuições de Mo–N e Mo–O não puderam ser distinguidas devido à similaridade entre seus comprimentos de ligação. Quanto a estrutura eletrônica, houve redução significativa do *band gap*, passando de 2,69 eV do g-C₃N₄ *bulk* (0%) para 2,57, 1,63, 1,55 e 1,54 eV nos materiais modificados com 1-5% em massa de Mo, respectivamente, representando uma ampliação de absorção na região do visível. Os testes fotocatalíticos foram realizados em sistema gás-líquido aquoso, sob radiação na região visível. Após 6 horas de irradiação, o material otimizado a-Mo/C₃N₄ (4 %) produziu 105 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO, com seletividade de 99,3%, valor muito superior ao g-C₃N₄ *bulk* que produziu apenas 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Além disso, o material contendo partículas de Mo (Mo-C₃N₄) apresentou a menor atividade dentre todos os outros, com apenas 2,1 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO. Os autores atribuíram a performance superior do material contendo 4% de Mo à dispersão atômica dos sítios metálicos (*single atoms*), que fornecem máxima eficiência atômica em comparação ao material com apenas partículas de Mo. Adicionalmente, as ligações Mo-C e Mo-N formadas entre o Mo e o g-C₃N₄ amorfo criam mecanismos mais favoráveis para o transporte das cargas fotogeradas, suprimindo de forma eficiente a recombinação dos pares elétron-buraco e culminando no aumento da atividade fotocatalítica observado.⁵¹

Estratégia semelhante foi utilizada por Fu *et al.* para obtenção de g-C₃N₄ modificado com *single atoms* de Co pela copolimerização termal entre ureia e precursor de Co. Materiais com diferentes teores metálicos foram obtidos variando a quantidade de precursor em relação à melamina de 0 a 3% em massa, denominados g-C₃N₄ (0%), 0,5%Co-CN, 0,75%Co-CN, 1%Co-CN, 2%Co-CN e 3%Co-CN, respectivamente. Através das imagens de HAADF-STEM do 1%Co-CN foi possível confirmar a presença de diversos pontos brilhantes com dimensões entre 0,2 e 0,5 nm distribuídos de maneira uniforme, sem evidência aparente de grandes aglomerados metálicos, atribuídos à presença de *single atoms* de Co (**Figura 18.a**). Tal observação foi confirmada utilizando espectroscopia de Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), cuja transformada de Fourier apresentou apenas um pico em aproximadamente 1,5 Å, atribuído às ligações Co–N, além de não serem observados sinais característicos de interações Co–Co (~2,1 Å) ou Co–O–Co (~2,6 Å) (**Figura 18.b**). Esses resultados indicam que os átomos de Co encontram-se dispersos de forma isolada na matriz do g-C₃N₄, sem formação de agregados metálicos. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos sob

radiação de amplo espectro solar (lâmpada Xe) em sistema líquido-gasoso, com uma mistura de água e acetonitrila como solvente e TEOA como reagente de sacrifício, em proporção 3:1:1, respectivamente. O material otimizado 1%Co-CN apresentou o melhor desempenho, com uma taxa de produção de CO de $94,9 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valor cerca de 379 vezes maior em comparação ao material g-C₃N₄ ($0,25 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), além de um AQE de 0,3% sob irradiação de 420 nm (**Figura 18.c**). Com base nos resultados, os autores concluíram que o aumento significativo na atividade do material 1%Co-CN é decorrente da incorporação de sítios isolados de Co, uma vez que maiores teores de Co (2 e 3%) ocasionaram diminuição de atividade devido à aglomeração dos sítios metálicos com consequente perda de dispersão atômica. Ademais, os sítios de *single atoms* de Co promovem a adsorção e ativação da molécula de CO₂ pela interação dos elétrons do orbital 3d do Co e os elétrons 2p do CO₂.⁵²

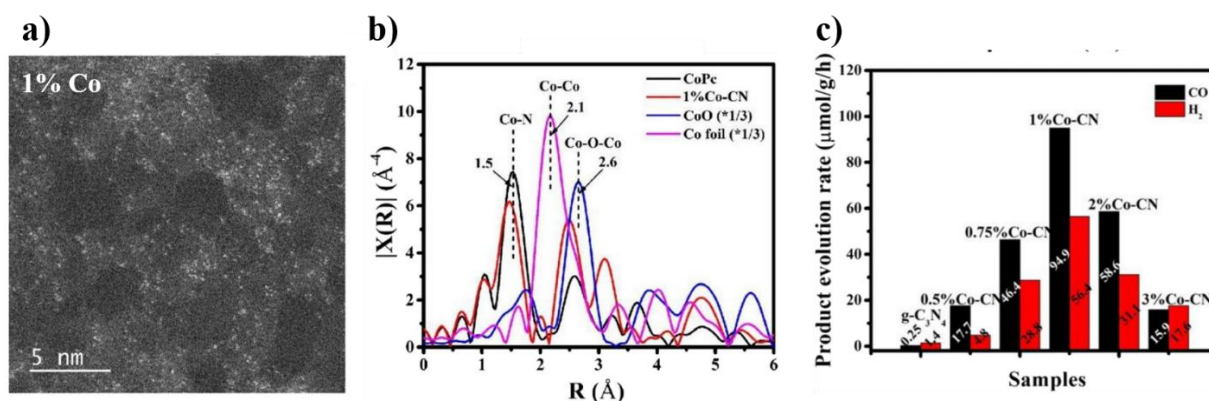


Figura 18. Imagem HAADF-STEM do material 1%Co-CN (a), espectro da transformada de Fourier ponderada por k^3 da espectroscopia EXAFS (b), e atividade fotocatalítica dos materiais Co-CN contendo diferentes teores metálicos (c).⁵²

Em 2024 LeMercier *et al.* reportaram a incorporação de *single atoms* de Cu suportados em g-C₃N₄ nanocristalino para conversão de CO₂ em metanol. Nesse estudo, o g-C₃N₄ bulk (b-C₃N₄) foi obtido pelo método tradicional de pirólise direta de melamina. Posteriormente, o b-C₃N₄ obtido foi novamente submetido a tratamento térmico adicional, um método conhecido como *post-synthetic annealing*, resultando na formação de nanodomínios cristalinos (nc-C₃N₄). A deposição de *single atoms* de Cu foi realizada por meio de um sistema de *magnetron sputtering* à temperatura ambiente, utilizando um plasma de Ar aplicado diretamente a um alvo de Cu, os materiais obtidos foram denominados Cu/b-C₃N₄ e Cu/nc-C₃N₄. Essa abordagem permite a deposição de átomos de Cu em fase gasosa diretamente sobre a superfície de um suporte adequado, dispensando o uso de solventes ou precursores metálicos tradicionais. As imagens de microscopia eletrônica mostraram as diferenças estruturais decorrentes do tratamento de *annealing*, onde o nc-C₃N₄ apresentou domínios nanocristalinos grafitizados inseridos em uma matriz amorfa de C₃N₄, gerando uma estrutura híbrida (**Figura 19.a-b**).

Ademais, as imagens de *Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy* (AC-STEM) confirmam a presença de espécies de Cu, ancoradas preferencialmente aos domínios cristalinos do material precursor, com aproximadamente 71% delas sendo *single atoms*, e os 29% remanescentes sendo pequenos aglomerados de 0,3 nm (**Figura 19.c-d**). Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em sistema gás-líquido aquoso, com adição de NaI como reagente de sacrifício, e fonte de radiação de amplo espectro solar (lâmpada Xe). Todos os materiais testados obtiveram CH₄ como único produto gasoso, sendo observadas taxas quase duas vezes maiores para o Cu/b-C₃N₄ (0,28 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) em comparação com o b-C₃N₄ (0,13 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e cerca de três vezes mais comparado aos materiais nanocristalinos Cu/nc-C₃N₄ (0,09 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e nc-C₃N₄ (0,07 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (**Figura 20.a**). Entretanto, o maior destaque entre os sistemas testados foi para obtenção de produtos líquido, utilizando o material Cu/nc-C₃N₄. A incorporação de 0,11% de Cu em massa direcionou a conversão da reação para obtenção de metanol à uma taxa de produção de 316 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (**Figura 20.b**). Os autores atribuíram essa alteração de seletividade à sinergia entre os domínios nanocristalinos, que promovem a mobilidade das cargas fotogeradas, e aos *single atoms* de Cu, que suprimem a recombinação radiativa dos éxcitons gerados.⁵³

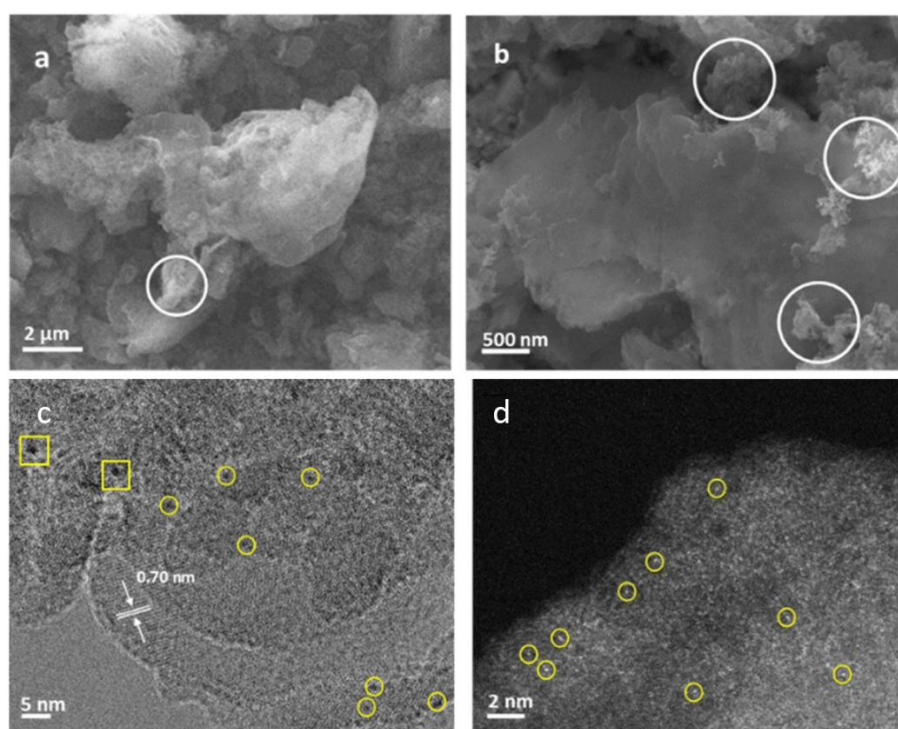


Figura 19. Imagens de *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dos materiais b-C₃N₄ (**a**) e nc-C₃N₄ (**b**). Imagens HRTEM (**c**) e AC-STEM (**d**) do material Cu/nc-C₃N₄.⁵³

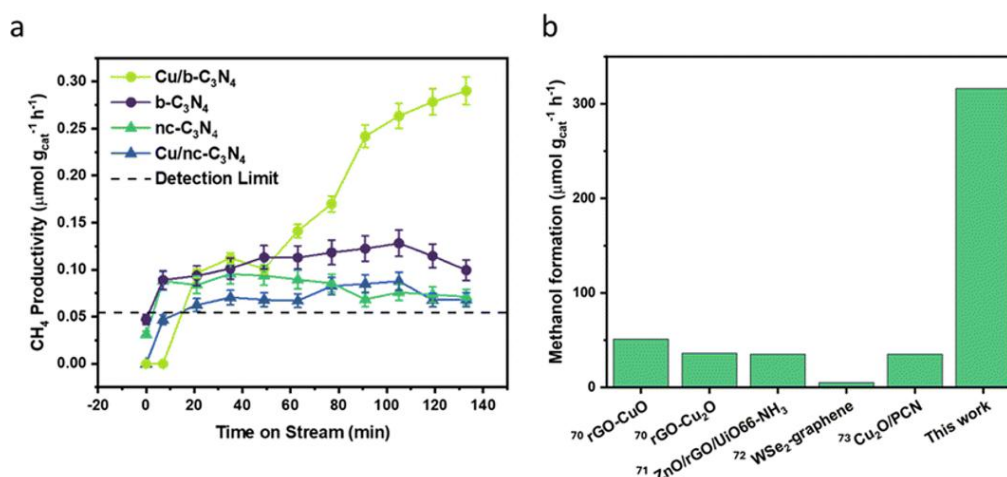


Figura 20. Atividade fotocatalítica em função do tempo (a) e comparação da produção de metanol com outros materiais reportados em literatura (b) para o material Cu/nc-C₃N₄.⁵³

Além dos sistemas monometálicos citados anteriormente, a utilização de um sistema contendo *dual-single-atom catalysts* (DSACs) para redução de CO₂ foi investigada por Ou e Ning *et al.* em 2022. A síntese do material Mn₁Co₁/CN foi conduzida por um método combinado de auto-organização supramolecular e confinamento atômico. Primeiramente, se obteve o material Mn₁/CN pela calcinação do composto supramolecular obtido utilizando ácido tritiocianúrico, melamina e um precursor de Mn em proporção equimolar. Em seguida, o Mn₁/Cn foi submetido à impregnação em solução aquosa contendo precursor de Co, o sólido obtido passou por tratamento térmico adicional, resultando no material Mn₁Co₁/CN. Para fins comparativos, os autores também prepararam g-C₃N₄ *bulk* (CN), pela policondensação de melamina e ácido tritiocianúrico, e outros dois materiais contendo apenas um metal, sendo o Mn₁/CN e Co₁/CN. Todos os materiais submetidos à auto-organização supramolecular com posterior impregnação apresentaram morfologia em forma de bastões porosos de aproximadamente 1-5 μm, e sem aparente formação de aglomerados metálicos (**Figura 21.a-b**). As imagens de HAADF-STEM do Mn₁Co₁/CN mostraram pontos brilhantes isolados, referentes aos átomos de Mn e Co homogeneamente distribuídos na matriz do material. A dispersão atômica dos sítios de Mn também foi confirmada por espectroscopia EXAFS, cuja transformada de Fourier apresentou apenas um pico em aproximadamente 1,63 Å, correspondente à coordenação Mn–N(O), sem a presença do pico característico de ligações Mn–Mn (~2,33 Å) (**Figura 21.c**). Esse resultado evidencia a ausência de nanopartículas de Mn e confirma que os átomos metálicos permanecem altamente dispersos na estrutura do fotocatalisador. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em sistema gás-sólido sob irradiação de amplo espectro solar (lâmpada de Xe). O material otimizado Mn₁Co₁/CN exibiu melhor performance catalítica, com taxa de produção de 47 μmol.g⁻¹.h⁻¹ de CO e seletividade de quase

100%, enquanto os sistemas Mn_1/CN e Co_1/CN apresentaram taxas de 13 e 28 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente, evidenciando a contribuição do Co para o aumento de produção. Além disso, os autores avaliaram a contribuição de cada metal para as semi-reações que envolvem a conversão de CO_2 . Os resultados obtidos mostram que os sítios de Mn promovem a reação de oxidação da água, gerando grandes quantidades de O_2 (177 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), enquanto os sítios de Co promovem a adsorção e ativação da molécula de CO_2 , como evidenciado pela taxa de produção superior para o Co_1/CN (28 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (**Figura 22.a-c**). Segundo os autores, os centros atômicos de Mn atuam como sítios preferenciais para acúmulo de buracos, acelerando a cinética de oxidação da água, enquanto os sítios isolados de Co concentram elétrons e promovem a adsorção e redução do CO_2 .⁵⁴

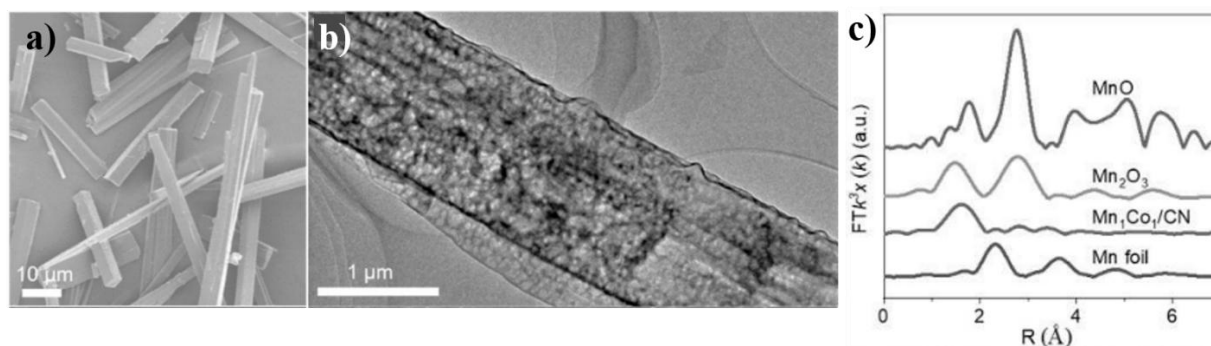


Figura 21. Imagens SEM (a), TEM (b) do material $\text{Mn}_1\text{Co}_1/\text{CN}$ e espectro da transformada de Fourier ponderada por k^3 da espectroscopia EXAFS na borda K do Mn das amostras (c).⁵⁴

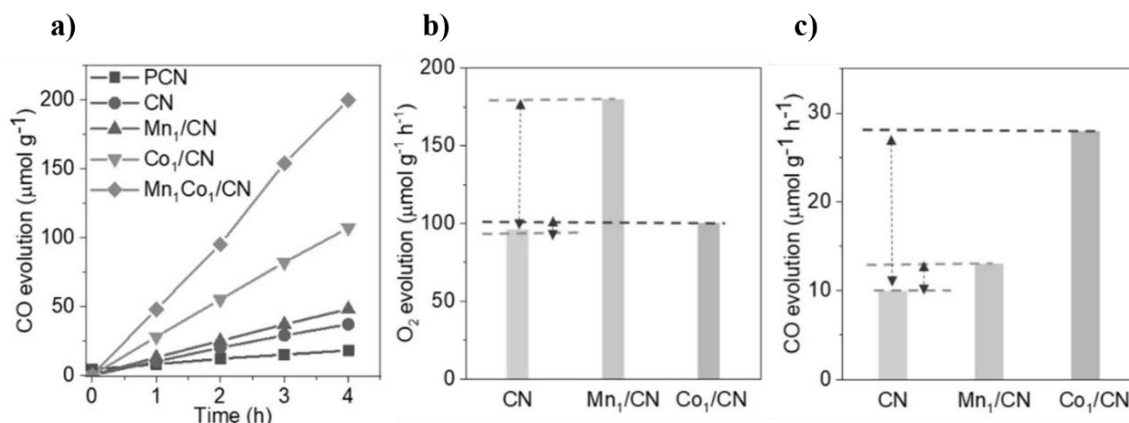


Figura 22. Comparação da atividade fotocatalítica dos materiais *single atoms* (Mn_1/CN e Co_1/CN) e *double single atoms* ($\text{Mn}_1\text{Co}_1/\text{CN}$) para evolução de CO (a) e O_2 (b). Taxa de produção de CO dos materiais *single atoms* em relação ao *bulk* (CN).⁵⁴

Outra abordagem para incorporação de sítios isolados em $\text{g-C}_3\text{N}_4$ consiste na copolicondensação de precursores metálicos com as espécies ricas em nitrogênio. Nesse contexto, Xu *et al.* reportaram a síntese de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ codopado com *single atoms* de Ni e S. Inicialmente, um precursor foi obtido pela calcinação de ureia e um complexo de níquel-tiourea

(Ni (TU)). Em seguida, esse material foi submetido a uma segunda calcinação na presença de NH_4Cl resultando no material Ni/S-CN-N (**Figura 23**). Para fins comparativos, os autores também prepararam um material controle (Ni/S-CN) seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém sem a segunda calcinação. O Ni/S-CN-N apresentou morfologia de nanofolhas empilhadas e curvadas sem formação aparente de aglomerados metálicos. As imagens de HAADF-STEM mostram a presença de pequenos pontos brilhantes espalhados de forma homogênea pela superfície, atribuídos às espécies de Ni. A análise por espectroscopia EXAFS na borda K do Ni corroborou para essa observação, pois a transformada de Fourier apresentou apenas um pico em aproximadamente 1,6 Å, associado às coordenações Ni–N e/ou Ni–O, enquanto o pico característico das ligações Ni–Ni ($\sim 2,1$ Å), observado para Ni metálico, não foi detectado. Esses resultados evidenciam que o Ni se encontra disperso atômicamente sem formação de nanopartículas metálicas. A segunda calcinação assistida por NH_4Cl resultou na delaminação das nanofolhas, além de promover um aumento significativo na área superficial do material, passando de $45,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Ni/S-CN) para $104,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Ni/S-CN-N). Os testes fotocatalíticos foram realizados em meio aquoso sob irradiação de amplo espectro solar (lâmpada Xe). Após 5 horas de reação, o material otimizado Ni/S-CN-N 3% produziu $58,6 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ de CO e $18,9 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ de CH_4 , valor cerca de 7 vezes maior do que o obtido para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro (somente $8 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ de CO como único produto). Os autores atribuíram esse aumento de atividade do Ni/S-CN-N ao efeito combinado entre a incorporação de *single atoms* de Ni/S, que promovem distorções nas unidades heptazina, além de atuarem como centros de acúmulo de elétrons e transferência das cargas fotogeradas.⁵⁵

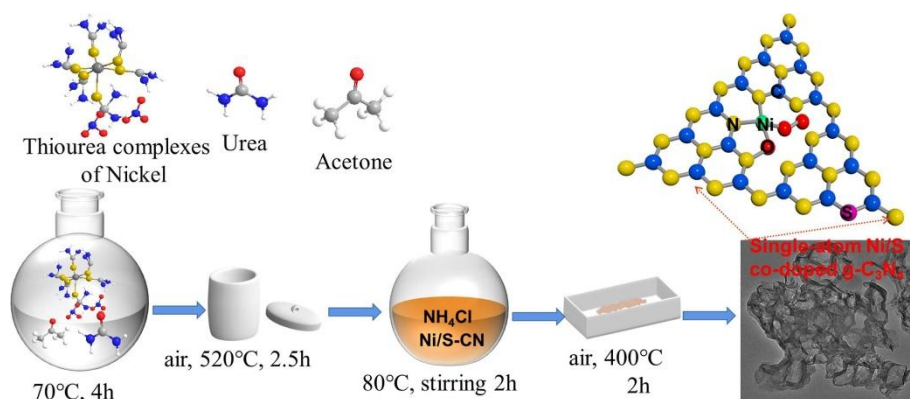


Figura 23. Esquema ilustrativo da síntese do Ni/S-CN-N.⁵⁵

A **Tabela 5** a seguir sumariza as características mais importantes sobre os materiais apresentados nessa seção, bem como os respectivos desempenhos fotocatalíticos.

Tabela 5. Redução fotocatalítica utilizando *single atoms* metálicos estabilizados em g-C₃N₄.

Catalisador	Teor metálico (%m)	Fonte de radiação luminosa	Condições reacionais	Atividade (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Atividade material <i>bulk</i> (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Ref.
a-Mo/C ₃ N ₄	3,3	Lâmpada Xe 300 W; visível (λ > 420 nm)	Água; 25 °C; 1 bar	CO: 17,5	CO: 1,6	51
Co/CN	0,42	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Água + acetonitrila + TEOA (20% v/v); 25 °C; 1 bar	CO: 94,9	CO: 0,25	52
Cu/nc-C ₃ N ₄	0,11	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Água + NaI; 1 bar	CH ₄ : 0,09 CH ₃ OH: 316	CH ₄ : 0,07	53
Cu/b-C ₃ N ₄	0,16			CH ₄ : 0,28	CH ₄ : 0,13	
Mn ₁ Co ₁ /CN	Mn: 3; Co: 1,3	Lâmpada Xe 300 W; filtro para remover IR	Água; 0,8 bar	CO: 47	CO: 10	54
Ni/S-CN-N	Ni: 3,13; S: 0,028	Lâmpada Xe 300 W; amplo espectro solar	Água; 0,8 bar	CH ₄ : 3,78; CO: 11,72	CO: 1,6	55

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, este trabalho de revisão bibliográfica contemplou as aplicações de nitretos de carbono na redução fotocatalítica do CO₂, abordando desde os fundamentos sobre catálise até os avanços mais recentes quanto as possíveis estratégias de modulação desses materiais. Os nitretos de carbono apresentam características atrativas, como elevada estabilidade térmica e química, estrutura ajustável e resposta à luz visível com estrutura de banda favorável, tornando-os atrativos para aplicações fotocatalíticas. Entretanto, a atividade fotocatalítica e seletividade desses materiais são afetadas por sua baixa área superficial, rápida recombinação de pares elétron-buraco, e limitada adsorção e ativação do CO₂.

Nesse contexto, foram apresentadas diferentes estratégias de modulação reportadas em literatura científica, com intuito de superar tais limitações intrínsecas dos nitretos de carbono. Dentre as abordagens apresentadas se destacam a inserção de metais, como nanopartículas e *single atoms*, engenharia morfológica nanométrica e introdução de defeitos estruturais, as quais demonstraram melhorias na separação e transporte de cargas, maior adsorção de espécies ativas, ampliação da absorção de luz pela modificação do *band gap*, e aumento do desempenho fotocatalítico. Ademais, vale ressaltar que os estudos supracitados evidenciaram que as modificações estruturais e eletrônicas influenciam diretamente na seletividade e rendimento dos produtos obtidos. Por fim, tendo em vista o grande potencial de aplicação dessa classe de materiais, fica implícita a necessidade de desenvolvimento de novas estratégias de modificações estruturais para abordar os desafios relacionados à baixa eficiência global do processo, estabilidade dos materiais em longos ciclos de reuso, seletividade para produtos de maiores valores agregados e compreensão dos mecanismos reacionais.

4. REFERÊNCIAS

1. EUROPEAN COMMISSION. Causes of climate change. Disponível em: <https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_en>. Acesso em: 23 maio 2026.
2. GLOBAL CARBON PROJECT. Global Carbon Budget: Fossil fuel CO₂ emissions increase again in 2024. 13 nov. 2024. Disponível em: <<https://globalcarbonbudget.org/fossil-fuel-co2-emissions-increase-again-in-2024/>>. Acesso em: 23 maio 2026.
3. LINDSEY, R. Climate change: atmospheric carbon dioxide. NOAA Climate.gov, 21 maio 2025. Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>>. Acesso em: 23 maio 2026.
4. RITCHIE, H.; ROSADO, P.; ROSER, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. Our World in Data, 2023. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 23 maio 2026.
5. RITCHIE, H. Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? Our World in Data, 2020. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>>. Acesso em: 23 maio 2026.
6. CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ utilization*, v. 9, p. 82-102, 2015. ISSN 2212-9820. DOI: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
7. STYRING, P. et al. Carbon Capture and Utilisation in the Green Economy: using CO₂ to manufacture fuel, chemicals and materials. New York, NY, USA: Centre for Low Carbon Futures, 2011. ISBN 9780957258808. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=XMGTMwEACAAJ>>. Acesso em: 25 maio 2026.
8. CARTER, M. K. Concepts of Catalysis. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, [s. l.], v. 13, n. 9, p. 1-17, set. 2020. e-ISSN: 2278-5736. Disponível em: <https://www.academia.edu/44300673/Concepts_of_Catalysis>. Acesso em: 25 maio 2026.
9. KHAN, M. I. et al. Entropy generation minimization and binary chemical reaction with Arrhenius activation energy in MHD radiative flow of nanomaterial. *Journal of Molecular Liquids*, v. 259, p. 274-283, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.049.
10. SINAR MASHURI, S. I. et al. Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, v. 10, n. 11, p. 1260, 2020. ISSN 2073-4344. DOI: 10.3390/catal10111260.
11. HAGEN, J. Industrial catalysis: a practical approach. John Wiley & Sons, 2015. p.1-16. ISBN 9783527684625. DOI: 10.1002/9783527684625.
12. RODRÍGUEZ-PADRÓN, D. et al. Environmental Catalysis: Present and Future. *ChemCatChem*, v. 11, n. 1, p. 18-38, 2019. ISSN 1867-3880. DOI: 10.1002/cctc.201801248.
13. ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011/04/12/ 2011. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.11.019.
14. KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In: (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2003. ISBN 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.a05_313.
15. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Inorganic Chemistry. 4. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2012. cap. 25, "Catalysis and Some Industrial Processes". ISBN 978-0273742753.
16. CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Concepts of modern catalysis and kinetics. John Wiley & Sons, 2017. "Introduction to Catalysis". p.1-21. ISBN 9783527602650. DOI: 10.1002/3527602658.
17. ROTHENBERG, Gadi. The Basics of Catalysis. In: (Ed.). *Catalysis: concepts and green applications*, 2008. p.39-75. ISBN 9783527621866. DOI: 10.1002/9783527621866.
18. HANEFELD, U.; LEFFERTS, L. Catalysis: An integrated textbook for students. John Wiley & Sons, 2018. ISBN 9783527341597. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=reQ5DwAAQBAJ>>. Acesso em: 25 maio 2026.
19. RODUNER, E. Understanding catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 24, p. 8226-8239, 2014. ISSN 0306-0012. DOI: 10.1039/C4CS00210E.

20. KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D., et al (Ed.). Interface Science and Technology: Elsevier, v.27, 2019. ISBN 1573-4285.
21. BONRATH, W. et al. Catalysis for Fine Chemicals. De Gruyter, 2021. ISBN 9783110571189.
22. FERREIRA, L. E. M. et al. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. Química Nova, v. 45, n. 02, p. 194-206, 2022. ISSN 0100-4042. DOI: 10.21577/0100-4042.20170822.
23. ASSAAN, M. A. et al. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. Topics in Current Chemistry, v. 381, n. 6, p. 31, 2023/10/31 2023. ISSN 2364-8961. DOI: 10.1007/s41061-023-00444-7.
24. YU, J.; ZHANG, L., et al (Ed.). Interface Science and Technology: Elsevier, v.35, 2023. p.1-52. ISBN 1573-4285. DOI: 10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0.
25. ZHU, S.; WANG, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. Advanced Energy Materials, v. 7, n. 23, p. 1700841, 2017/12/01 2017. ISSN 1614-6832. DOI: 10.1002/aenm.201700841.
26. CHAKRAVORTY, A.; ROY, S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. Sustainable Chemistry for the Environment, v. 8, p. 100155, 2024/12/01/ 2024. ISSN 2949-8392. DOI: 10.1016/j.scenv.2024.100155.
27. KIRK-OTHMER. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 19. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780471484967. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=IGiCwQEACAAJ>>. Acesso em: 25 maio 2026
28. SAHU, R. et al. Innovations and fundamentals in visible light-driven photocatalysis for CO₂ reduction. Catalysis Science & Technology, v. 15, n. 4, p. 988-1002, 2025. ISSN 2044-4753. DOI: 10.1039/D4CY01305K.
29. HASHEMI HOSSEINI, B. et al. Sono-photocatalysis for continuous-flow intensification: A disruptive strategy for lignocellulose valorization. Applied Catalysis O: Open, v. 193, p. 206973, 2024/08/01/ 2024. ISSN 2950-6484. DOI: 10.1016/j.apcato.2024.206973.
30. ZHANG, J. et al. Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications. Springer, 2018. ISBN 9789811321146. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=dIKswWEACAAJ>>. Acesso em: 25 maio 2026
31. WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. Angewandte Chemie International Edition, v. 51, n. 1, p. 68-89, 2012. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.201101182.
32. ROCHA, G. F. S. R. et al. Carbon nitride based materials: more than just a support for single-atom catalysis. Chemical Society Reviews, 2023. ISSN 0306-0012. DOI: 10.1039/D2CS00806H.
33. THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. Journal of Materials Chemistry, v. 18, n. 41, p. 4893-4908, 2008. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/B800274F.
34. ONG, W.-J. et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? Chemical Reviews, v. 116, n. 12, p. 7159-7329, 2016/06/22 2016. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
35. WANG, X. et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. Nature Materials, v. 8, n. 1, p. 76-80, 2009/01/01 2009. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat2317.
36. MASI, D.; MA, Y.; ROHANI, S. Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 206, p. 556-588, 2017/06/05/ 2017. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.061.
37. PELICANO, C. M.; ANTONIETTI, M. Metal Poly(heptazine imides) as Multifunctional Photocatalysts for Solar Fuel Production. Angewandte Chemie International Edition, v. 63, n. 24, p. e202406290, 2024/06/10 2024. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.202406290.
38. WANG, X.; BLECHERT, S.; ANTONIETTI, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. ACS Catalysis, v. 2, n. 8, p. 1596-1606, 2012/08/03 2012. DOI: 10.1021/cs300240x.
39. XU, Q. et al. Recent advances in solar-driven CO₂ reduction over g-C₃N₄-based photocatalysts.

- Carbon Energy, v. 5, n. 2, p. e205, 2023/02/01 2023. DOI: 10.1002/cey2.205.
40. HUANG, X. et al. Recent advances of doped graphite carbon nitride for photocatalytic reduction of CO₂: a review. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, n. 12, p. 5133-5164, 2020/12/01 2020. ISSN 1568-5675. DOI: 10.1007/s11164-020-04278-6.
 41. HUANG, Y. et al. Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO₂. *RSC Advances*, v. 5, n. 42, p. 33254-33261, 2015. DOI: 10.1039/C5RA04227E.
 42. QIN, Y. et al. Highly efficient and selective photoreduction of CO₂ to CO with nanosheet g-C₃N₄ as compared with its bulk counterpart. *Environmental Research*, v. 195, p. 110880, 2021/04/01/ 2021. ISSN 0013-9351. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110880.
 43. NIU, P. et al. Switching the selectivity of the photoreduction reaction of carbon dioxide by controlling the band structure of a g-C₃N₄ photocatalyst. *Chemical Communications*, v. 50, n. 74, p. 10837-10840, 2014. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/C4CC03060E.
 44. DU, X. et al. Nitrogen vacancy engineering in heptazine-based carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Chemical Engineering Science*, v. 330, p. 123885, 2026/07/15/ 2026. ISSN 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2026.123885.
 45. MAO, J. et al. Effect of graphitic carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 5, p. 1253-1260, 2013. ISSN 2044-4753. DOI: 10.1039/C3CY20822B.
 46. YU, J. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt nanocomposite photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 23, p. 11492-11501, 2014. ISSN 1463-9076. DOI: 10.1039/C4CP00133H
 47. TAHIR, B.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. Silver loaded protonated graphitic carbon nitride (Ag/pg-C₃N₄) nanosheets for stimulating CO₂ reduction to fuels via photocatalytic bi-reforming of methane. *Applied Surface Science*, v. 493, p. 18-31, 2019/11/01/ 2019. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.257.
 48. WANG, S. et al. Ultrathin polymeric carbon nitride loaded AuCu alloy cocatalysts for efficient photocatalytic CO₂ reduction to syngas. *New Journal of Chemistry*, v. 49, n. 25, p. 11022-11031, 2025. ISSN 1144-0546. DOI: 10.1039/D4NJ05406G.
 49. LI, F. et al. Amine-functionalized graphitic carbon nitride decorated with small-sized Au nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 570, p. 11-19, 2020/06/15/ 2020. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.02.108.
 50. HU, S. et al. Recent Advances in Carbon Nitride Supported Single-Atom Catalysts: Synthesis, Characterization, and Applications for CO₂ Photoreduction. *ChemCatChem*, v. 16, n. 15, p. e202301684, 2024/08/12 2024. ISSN 1867-3880. DOI: 10.1002/cctc.202301684.
 51. ZHANG, R. et al. Atomically dispersed Mo atoms on amorphous g-C₃N₄ promotes visible-light absorption and charge carriers transfer. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 250, p. 273-279, 2019/08/05/ 2019. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.03.025.
 52. FU, J. et al. Activation of CO₂ on graphitic carbon nitride supported single-atom cobalt sites. *Chemical Engineering Journal*, v. 415, p. 128982, 2021/07/01/ 2021. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128982.
 53. LEMERCIER, T. M. et al. Synergy of nanocrystalline carbon nitride with Cu single atom catalyst leads to selective photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 8, n. 8, p. 1691-1703, 2024. 0,
 54. OU, H. et al. Carbon Nitride Photocatalysts with Integrated Oxidation and Reduction Atomic Active Centers for Improved CO₂ Conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, n. 34, p. e202206579, 2022/08/22 2022. ISSN 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.202206579.
 55. XU, J. et al. In situ growth strategy synthesis of single-atom nickel/sulfur co-doped g-C₃N₄ for efficient photocatalytic tetracycline degradation and CO₂ reduction. *Chemical Engineering Journal*, v. 442, p. 136208, 2022/08/15/ 2022. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136208.