

NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($G-C_3N_4$) COMO EFICIENTES SUPORTES PARA OBTENÇÃO DE CATALISADORES ATÔMICOS

Data de aceite: 01/08/2024

Roberto de Oliveira Fernandes

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Vinicius Gomes da Costa Madriaga

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Ruan Stevan de Almeida Ribeiro

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Thiago de Melo Lima

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Dentro do contexto industrial para a produção de bens de consumo, a catálise se tornou uma ferramenta indispensável para a obtenção de diferentes produtos de forma mais rápida e eficiente. A maior parte dos processos industriais modernos utilizam-se de algum tipo de catalisador para se tornar viáveis economicamente, desde a indústria do petróleo até a indústria alimentícia e agropecuária. Entretanto, em termos científicos, muitos avanços relevantes ainda podem ser produzidos nessa área, o que traz destaque ao estudo e confecção de catalisadores mais eficientes e resistentes aos diferentes processos químicos, bem como, seus estudos aplicados a diferentes tipos de reação que possam viabilizar processos que ainda estão em fase inicial de estudo.

Uma das classificações mais comuns para catalisadores é referente a sua solubilidade no meio reacionais, dividindo-se em catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são aqueles em que o material se encontra totalmente dissolvido

no meio reacional; já na catálise heterogênea, há a formação de mais de uma fase, separando o catalisador do meio reacional, de forma que a reação ocorra na interface (IUPAC, 2012; RAHMAN et al., 2020). Os dois tipos de catalisadores apresentam papéis muito importantes em diferentes aplicações industriais, e cada uma delas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser consideradas em suas utilizações (CUI et al., 2018; CHEN et al., 2018^(a)). Os catalisadores homogêneos geralmente são mais eficientes em comparação com os heterogêneos, além disso, esse tipo de sistema reacional permite um contato maior do catalisador com as moléculas do reagente (ZHANG et al., 2018^(c)). Por outro lado, os catalisadores heterogêneos usualmente são menos nocivos ao meio ambiente e seus processos de separação e reutilização são mais baratos e fáceis em relação aos catalisadores homogêneos, o que na prática, tornam a catálise heterogênea mais viável em um contexto industrial. (CHEN et al., 2018^(a); RAHMAN et al., 2020).

Os maiores requerimentos exigidos na produção dos catalisadores é que eles sejam eficientes, seletivos e, ambientalmente seguros (YAN et al., 2018). Além disso, há um grande interesse em catalisadores possam unir as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos de forma simultânea, ou seja, que sejam muito eficientes e possam ter um uso industrial mais conveniente. Durante décadas, isso se demonstrou um desafio (ZHANG et al., 2018^(a); CHEN et al., 2018^(a)), no entanto, com o avanço da ciência de materiais e suas caracterizações, se tornou possível a obtenção de catalisadores com sítios ativos altamente dispersos e suportados em diferentes tipos de estruturas, maximizando o contato destes sítios com o meio reacional, consequentemente aumentando a performance do catalisador. (CHEN et al., 2018^(a); CUI et al., 2018).

CATALISADORES ATÔMICOS

A diminuição do tamanho dos sítios ativos (especialmente sítios de composição metálica) na superfície de catalisadores heterogêneos, em conjunto com a sua maior dispersão em suportes tem demonstrado resultados promissores em diversos casos e tem sido amplamente estudado (WANG et al., 2019). Um exemplo disto foi realizado por um trabalho publicado por Zhang et al. 2005 que no qual investigaram a atividade de catalisadores de ouro suportados em zircônia com diferentes concentrações e tamanhos de partícula de ouro para a hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno (ZHANG et al., 2005; YANG et al., 2013). A Figura 1 apresenta a atividade específica da reação em função da concentração e do tamanho das partículas de ouro.

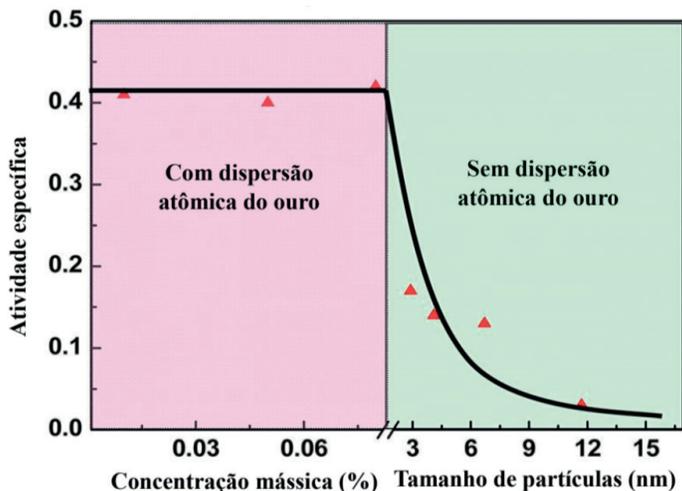


Figura 2: Atividade específica da hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno em função da concentração mássica (lado rosa) e tamanho de partículas dos catalisadores (lado verde).

Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2013.

Conforme se observa na Figura 1, baixas concentrações mássicas e pequenos tamanhos de partícula acarretam atividades maiores, especialmente quando as nanopartículas de ouro atingem dimensões atômicas. De acordo com os autores, isso pode ser atingido com controle dos parâmetros de síntese, em especial quando se utiliza concentrações mássicas inferiores a 0,2% (m/m). Além disso, é possível produzir catalisadores que sejam altamente dispersos mesmo variando as massas, controlando fatores como agitação, temperatura e propriedades do suporte. (ZHANG *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2013).

De acordo com a literatura, em 2011, Zhang e colaboradores utilizaram pela primeira vez o termo “*single-atom catalysts*”, traduzido para catalisadores atômicos, para se referir a uma nova classificação de catalisador que possui átomos isolados que atuam como sítios ativos dispersos sobre um suporte, sem formação de aglomerados. Neste caso, Zhang e colaboradores desenvolveram um catalisador atômico composto por átomos de platina ancorado à superfície de nanocristais de óxido de ferro (FeOx) com o objetivo de catalisar a oxidação de monóxido de carbono (QIAO *et al.*, 2011).

A terminologia *single-atom catalysts*, também conhecida pela sua sigla SACs, começou a ser adotada na literatura para se referir a este tipo de catalisador suportado, e então vários estudos de materiais semelhantes surgiram nessa área. O gráfico da Figura 2 apresenta o número de publicações de artigos com o uso do termo *single-atom catalysts*, de acordo com os dados da plataforma *Web of Science*, e os resultados apresentados mostram que o número de pesquisas relacionados a esta área vem crescendo enormemente nesses últimos anos.

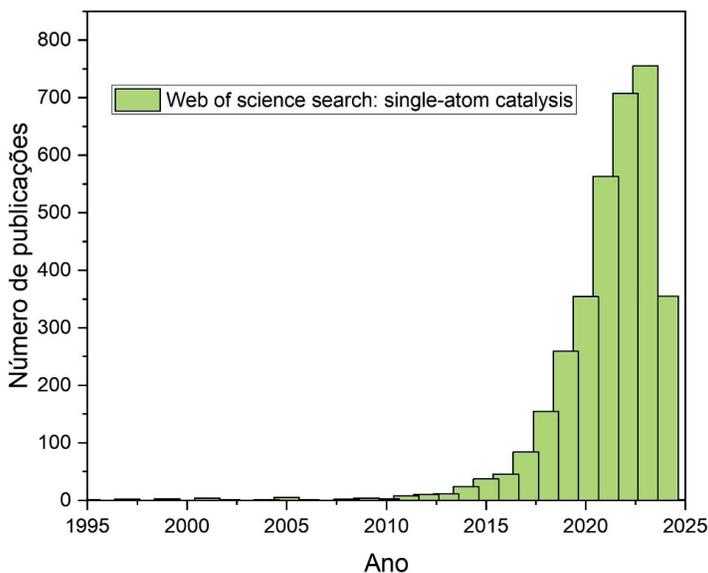


Figura 2: Número de publicações do termo “*single-atom catalysis*”.

Fonte: Web of Science

Vale ressaltar que Zhang e colaboradores não foram os primeiros a produzir SACs, outros pesquisadores já haviam sintetizado esse tipo de catalisador anteriormente. Temos como exemplos, uma pesquisa publicada em 1999 por Iwasawa e colaboradores que conseguiram depositar átomos de platina dispersos em MgO através de métodos de impregnação, com o objetivo de catalisar processos de combustão de propano (ASAKURA et al., 1999); e outra publicada em 2003, por Flytzani-Stephanopoulos e colaboradores que sintetizaram materiais feitos de CeO₂ com ouro e platina atômicamente dispersos para catalisar reações de deslocamento gás-água (FU et al., 2003). Apesar disso, é difícil estimar quando o primeiro catalisador atômico foi produzido, principalmente devido à instrumentação disponível na época para caracterizar tais catalisadores, e com isso, verificar se realmente se encontram dispersos atômicamente, além disso, a ausência de uma norma de classificação desses materiais também torna esse processo mais complicado. Contudo, é provável que as primeiras investigações e tentativas de produções de SACs devam ter começado nos anos 60 (BOUDART et al., 1969).

CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES ATÔMICOS

Os catalisadores atômicos podem ser definidos, portanto, como catalisadores nos quais todas as espécies metálicas se apresentam em escala atômica, isoladas e estabilizadas por um suporte ou por uma liga com outro metal (ZHANG et al., 2018^(c)). Estes catalisadores conseguem comportar simultaneamente diversas vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, uma vez que o tamanho atômico de partícula propicia um contato máximo entre reagentes e sítios ativos. Eles possuem boa estabilidade térmica e fácil reutilização, como um catalisador heterogêneo, e apresentam alta eficiência e dispersão, podendo ser quase tão uniformes quanto um catalisador homogêneo (ZHANG et al., 2018^(c); TAO et al., 2019). Diversos autores interpretam que os conceitos de catálise atômica servem como uma ponte para conectar a catálise heterógena com a homogênea (ZHANG et al., 2018^(a); CUI et al., 2018; CHEN et al., 2020; CHENG et al., 2019; SU et al., 2019; WANG et al., 2019). A Tabela 1 apresenta uma comparação da catálise homogênea, heterogênea e as vantagens da atômica.

Catálise homogênea		Catálise atômica		Catálise heterogênea
Alta exposição de sítios ativos	→	Alta exposição de sítios ativos		Baixa exposição de sítios ativos
Sítios uniformes	→	Sítios uniformes		Sítios ativos não uniformes
Baixa estabilidade		Boa estabilidade	←	Boa estabilidade
Difícil recuperação		Fácil recuperação	←	Fácil recuperação

Tabela 1: Comparação da catálise homogênea, heterogênea e atômica.

Por apresentarem sítios atômicos bem definidos, estes catalisadores servem como sistemas de modelos ideais para realizar estudos computacionais, para assim obter uma ideia em nível atômico dos sítios ativos e dos mecanismos de reação catalítica correspondentes. As análises teóricas obtidas com base em estudos computacionais utilizam como base os conceitos da Teoria do Funcional da Densidade (também conhecido pelo seu termo em inglês, *Density Functional Theory*), que no qual podem fornecer orientações fundamentais e previsões razoáveis do desempenho desses materiais em diferentes condições (LI et al., 2020).

A escala atômica dos sítios ativos pode apresentar características que um agrupamento nanoparticulado não apresentaria, como por exemplo, uma interação mais forte entre o metal e o suporte, o que evita que esses sítios se agreguem, uma maior eficiência na coordenação de moléculas do reagente nestes sítios, bem como um caminho reacional de menor energia no processo reacional em si. (ZHANG et al., 2018) A Figura 3 apresenta, de forma ilustrativa, as mudanças nos níveis de energia eletrônica em função do arranjo dos átomos. As configurações de coordenação e a maior definição dos orbitais, que agora são orbitais atômicos, são um dos principais fatores que possibilitam de forma mais eficaz a realização das análises computacionais teóricas (LI et al., 2020).

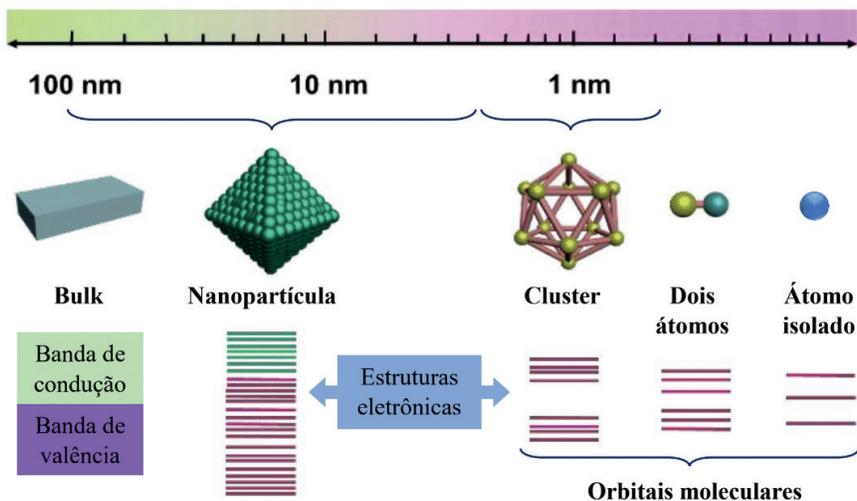


Figura 3 Mudanças no nível de energia eletrônica em função do arranjo dos átomos

Fonte: Adaptado de HOU et al., 2020

PRODUÇÃO DE CATALISADORES ATÔMICOS

Os principais componentes utilizados para a síntese dos catalisadores atômicos são: o precursor metálico, sendo este podendo ser um sal metálico ou um complexo organometálico; e o suporte que no qual irá acoplar as espécies metálicas. A partir dos componentes, são aplicados diversos tipos de técnicas que possam introduzir os componentes metálicos dispersos atômicamente dentro do suporte, sendo um destes, por via química úmida. Este método é um dos mais utilizados para a produção de catalisadores atômicos, por ser considerado, principalmente, um método de fácil operação, de baixo custo e com possibilidade de ser aplicado em larga escala (CHEN et al., 2018; KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020). Este tipo de rota, na maioria dos casos, consiste nas seguintes etapas:

- I. As espécies metálicas são introduzidas nos suportes na presença de um solvente, por diversos tipos de interações, como por exemplo: impregnação, adsorção e deposição-precipitação. Este tipo de método é ajustado através da manipulação da temperatura, pH do meio e pela escolha do solvente (KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020);
- II. O material passa por um processo de secagem (SUN et al., 2020);
- III. Por fim, é aplicado um pós-tratamento, que representa uma etapa de ativação do catalisador. Esta etapa pode envolver processos de redução, oxidação e /ou ativação térmica e tem a finalidade de remover os ligantes dos sítios metálicos e produzir os sítios ativos de maneira estável (KAISER et al., 2020).

A Figura 4 ilustra as etapas descritas para formação de um catalisador atômico via rota química úmida utilizando um suporte com características do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Um dos principais requerimentos e desafios para a produção de catalisadores atômicos é garantir a dispersão atômica dos metais nos suportes, sem que haja uma aglomeração. Esse fenômeno de aglomeração ocorre devido a energia livre da superfície dos metais que aumentam conforme se diminui a escala das partículas. Para que isso aconteça, é necessário que as interações entre os metais e o suporte sejam fortes o suficiente para evitar que os átomos do metal interajam entre si, mas sem comprometer a atividade do catalisador (YANG et al., 2013; CHEN et al., 2017; CHENG et al., 2019). Ademais, é importante que o suporte tenha uma alta área específica de superfície que possa comportar, de forma estável, os átomos metálicos (LIANG et al., 2015). A Figura 5 ilustra a relação ideal entre uma espécie metálica com o suporte:

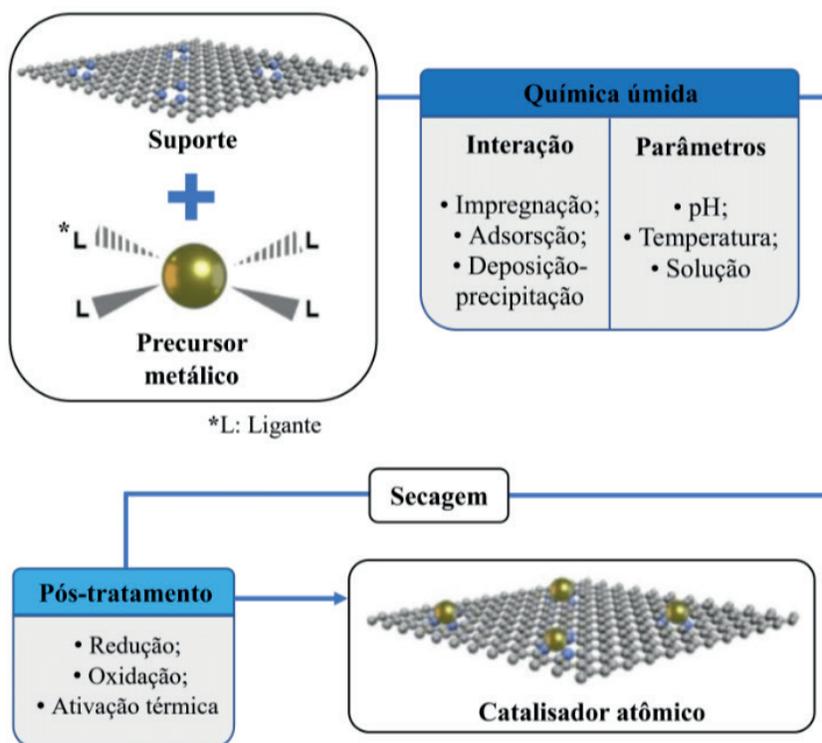


Figura 4: Principais etapas de produção de catalisadores atômicos via química-úmida.

Fonte: KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020

A obtenção de um catalisador atômico estável depende da escolha do suporte e a sua respectiva interação com os átomos isolados. Existem diferentes tipos de estratégias para fortalecer a interação entre esses dois componentes, e dependendo do tipo de estrutura do suporte e o as propriedades dos sítios metálicos envolvidos, cada um desses métodos pode apresentar um resultado mais adequado para o catalisador em questão. Em geral, os métodos são divididos em três princípios: a dopagem do suporte, a inserção de defeitos na estrutura do material ou o confinamento espacial dos sítios ativos (KAISE et al., 2020).

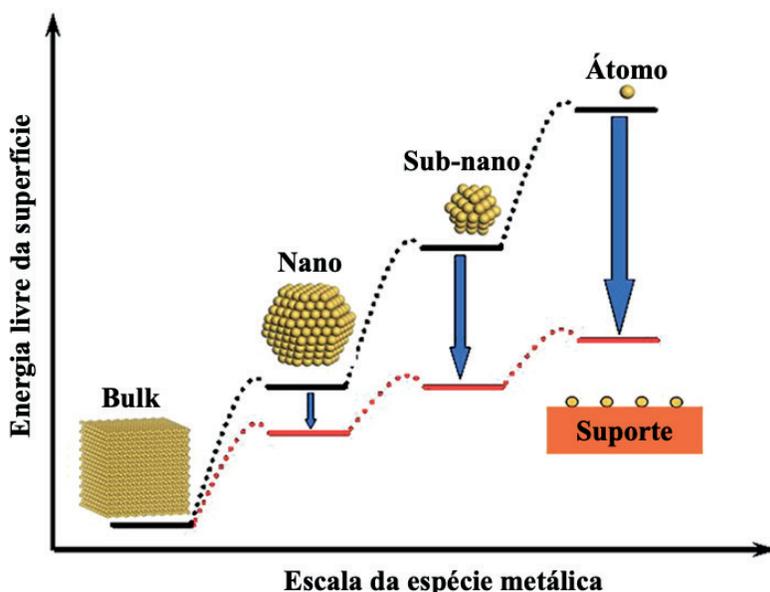


Figura 5: Relação entre a escala de uma espécie metálica e a sua energia livre específica, com e sem a presença do suporte.

Fonte: Adaptado de YANG et al., 2013.

I. Dopagem:

Neste método há a substituição de parte dos átomos da estrutura isomórfica ou dos defeitos intersticiais do suporte por heteroátomos que irão atuar na estabilização através da interação com o sítio ativo (KAISE et al., 2020). Os heteroátomos mais utilizados são o oxigênio, nitrogênio e enxofre, eles são usualmente introduzidos em estruturas de carbono, como grafeno ou nitretos de carbono. Esses heteroátomos são selecionados devido a presença de pares de elétrons livres da estrutura ligante com os carbonos, que no qual permitem, por intermédio deles, a possibilidade de coordenação ligante direta com os metais que atuarão como sítios catalíticos, estabilizando-os. (KAISE et al., 2020; ZHANG et al., 2020).

II. Inserção de defeitos estruturais:

Uma outra estratégia de produção estável de catalisadores atômicos é a formação controlada de defeitos nos suportes, essa é uma forma eficaz de impedir a migração dos átomos metálicos nos suportes, evitando agregação. A existência dos defeitos pode alterar a estrutura eletrônica ao redor desta região e o ambiente de coordenação do suporte, no qual acarretam a aparição de estruturas não preenchidas (também chamadas de “buracos”) e sítios de coordenação não saturados. Esses defeitos vão ser úteis para haver a captura dos compostos precursores dos metais e, por fim, ancorar os átomos metálicos durante o pós-tratamento, já que possuem o ambiente eletronicamente e fisicamente propício (CHEN et al., 2018). A remoção de cátions metálicos, oxigênio, enxofre e carbono da estrutura do suporte produzem defeitos e são as aplicações mais comuns que utilizam esta técnica para comportar os sítios atômicos (LIU et al., 2020).

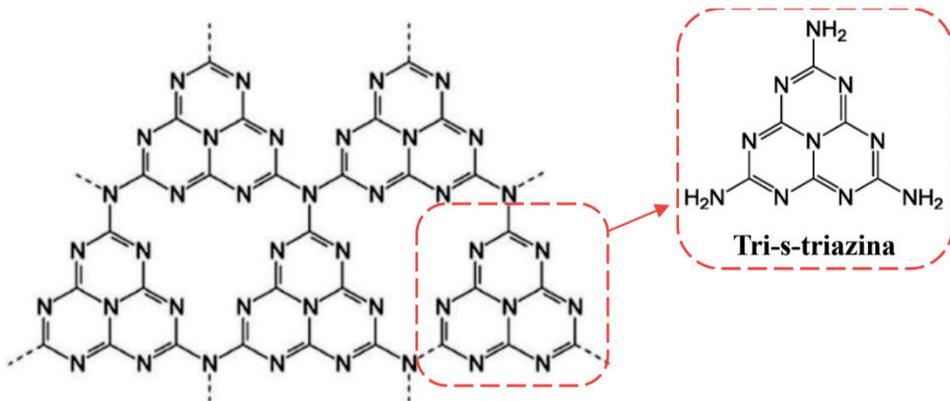
III. Confinamento espacial:

O encapsulamento espacial de átomos metálicos dentro da estrutura de um suporte pode ajudar a evitar a agregação destes por meio de uma separação física (ZHANG et al., 2020). Para a aplicação deste tipo de técnica, são utilizados suportes com microporos distribuídos de forma uniforme e com cavidades de tamanhos adequados para aprisionar e isolar as espécies metálicas em escala atômica (LIU et al., 2020). Os materiais porosos podem ser zeólitas, MOFs, estruturas orgânicas covalentes e nitretos de carbono grafíticos (KAISE et al., 2020). a inserção dos sítios de forma uniforme e atômica distribuída através de um *template* na estrutura porosa do suporte, e uma posterior remoção desse ligante com a calcinação do material. Em alguns casos, é comum a síntese do supor no entorno desse precursor metálico, de forma a aprisioná-lo de maneira mais uniforme. (CHEN et al., 2018; LIU et al., 2020).

NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO COMO SUPORTE PARA SACS

O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) é um material que, em recentes pesquisas, vem sendo utilizado na produção de catalisadores atômicos. Ele é um composto com baixa toxicidade, livre de metais e estável em ar atmosférico. Além disso, o nitreto de carbono apresenta diversas formas alotrópicas, sendo as principais o $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, cúbico- C_3N_4 , pseudocúbico- C_3N_4 e $g-C_3N_4$; entretanto, a forma mais estável em condições ambiente é o nitreto grafítico (XU et al., 2015; SIDDIQUEE et al., 2020).

O arranjo estrutural do $g-C_3N_4$ se assemelha ao grafite em termos estruturais, sendo constituído de carbono e nitrogênio, composto por unidades básicas e repetitivas de tris-s-triazina. (XU et al., 2015). O $g-C_3N_4$ é composto por camadas de polímeros bidimensionais adjacentes que interagem entre si por forças de Van der Waals, enquanto os átomos de carbono e nitrogênio dispostos nos planos são hibridizados com ligações do tipo sp^2 , formando um sistema conjugado π altamente deslocalizado (FU et al., 2020). A Figura 6 apresenta a estrutura molecular do nitreto de carbono grafítico e a sua unidade básica.



Nitreto de carbono grafítico

Figura 6: Estrutura molecular do nitreto de carbono grafítico e a sua unidade básica.

Além disso, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possui propriedades de um semiconductor orgânico livre de metais. Este polímero apresenta banda de absorção de energia dentro da região da luz visível, com valor de *band gap* em torno de 2,7 eV, cujas bandas de valência e de condução se encontram em -1,1 eV e +1,6 eV, respectivamente. Este tipo de característica permite aplicabilidade para as áreas de fotocatalise, como a elaboração de células solares e da produção de hidrogênio a partir de reação do tipo *water splitting*, por exemplo (WANG et al., 2009; AI et al., 2015; LI et al., 2016; RIBEIRO et al., 2020).

O primeiro relato científico de síntese de nitreto de carbono (C_3N_4), de acordo com a literatura, data em 1834, pelos pesquisadores Berzelius e Liebig, que os quais produziram um polímero linear à base de tri-s-triazina e o nomearam como “Melon”. (PANDIKUMAR; RAMESHKUMAR, 2020; SIDDIQUEE, 2020). Franklin, em 1922, descobriu a composição química do “Melon” e que o nitreto carbônico do tipo $(\text{C}_3\text{N}_4)_n$ poderia ser o produto final da polimerização do “Melon” após processos de aquecimento (ONG et al., 2016; RIDHWAN et al., 2019; PANDIKUMAR; RAMESHKUMAR, 2020). Em 1937, Pauling e Sturdivant, através de estudos de difração de raios-X, mostraram que as unidades coplanares tri-s-triazina eram unidades estruturais elementares de todos os derivados poliméricos (LIAO et al., 2019). Em 1940, Redemann e Lucas descobriram que o composto “Melon” pode apresentar uma estrutura de grafite estável (RIDHWAN et al., 2019).

Ademais, tem sido constatado em recentes pesquisas a aplicabilidade do nitreto de carbono grafítico em diversas áreas da catálise. Em 2006, foi descoberta pela primeira vez a sua aplicação como catalisador heterogêneo adequado para reações de Friedel-Crafts (FREDERIC et al., 2006). Enquanto, em 2009, foi demonstrado o seu desempenho como fotocatalisador livre de metal para a produção de H_2 a partir de água, com auxílio da luz visível (WANG et al., 2009). Em 2016, Li e colaboradores aplicaram este material para a produção de catalisadores atômicos, nessa pesquisa foi dispersado platina em escala

atômica na matriz polimérica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, que no qual, também foi utilizado para a produção fotocatalítica de H_2 a partir de água, sob luz visível (LI et al., 2016). A Figura 7 apresenta um resumo, em forma de linha temporal, sobre o histórico de descobertas relacionadas ao composto.

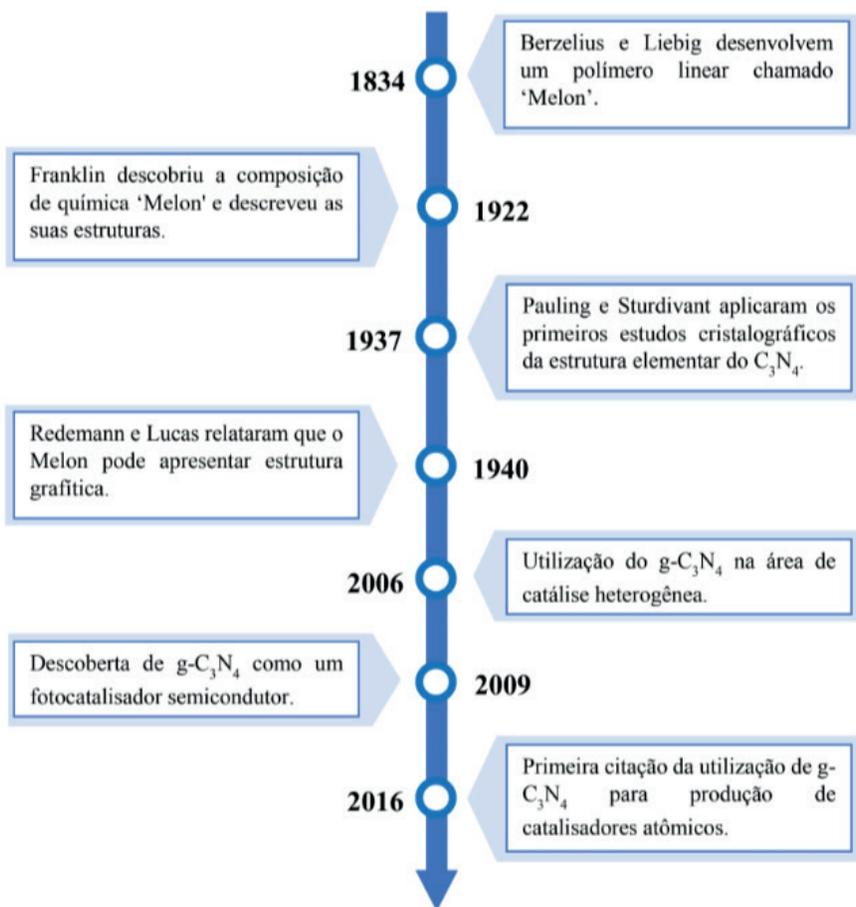


Figura 7: Linha do tempo das descobertas sobre $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

A Figura 8 apresenta o número de publicações relacionadas ao nitreto de carbono grafítico e o nitreto de carbono, no site *Web of Science*, no intervalo de 1990 até 2024. Os recolhimentos dos dados no site foram realizados na opção de pesquisa avançada e a base de busca para nitreto de carbono grafítico e nitreto de carbono foram respectivamente: $\text{TS}=(\textit{graphitic-carbon-nitride}$ OR $g\text{-c3n4})$ e $\text{TS}=(\textit{carbon-nitride}$ OR $c3n4)$. As buscas foram realizadas nestas condições pois é recorrente o uso de tais termos na literatura para se referir a esse material. Vale ressaltar que todo o conjunto de citações de nitreto de carbono grafítico está contido no conjunto de nitreto de carbono.

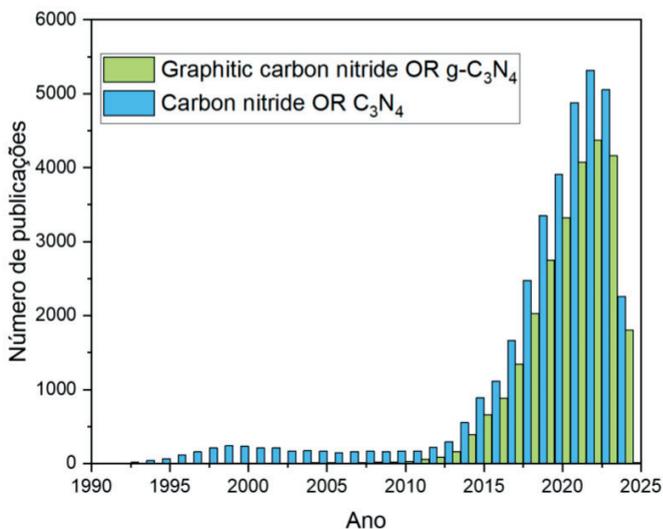


Figura 8: Número de publicações de nitreto de carbono grafítico e nitreto de carbono no intervalo de 1990 até 2024.

Fonte: Web of Science

Devido ao fato do g-C₃N₄ ser a forma alotrópica mais estável em condições ambientes, isso faz com que seja o nitreto de carbono mais estudado (XU et al., 2015). A Figura 9 apresenta a busca realizada no Web of Science para o uso de nitreto de carbono para catalisadores atômicos (termo: carbon nitride single-atom). É notável o número crescente de publicações utilizando formas do C₃N₄ para a síntese de SACs, principalmente nos últimos

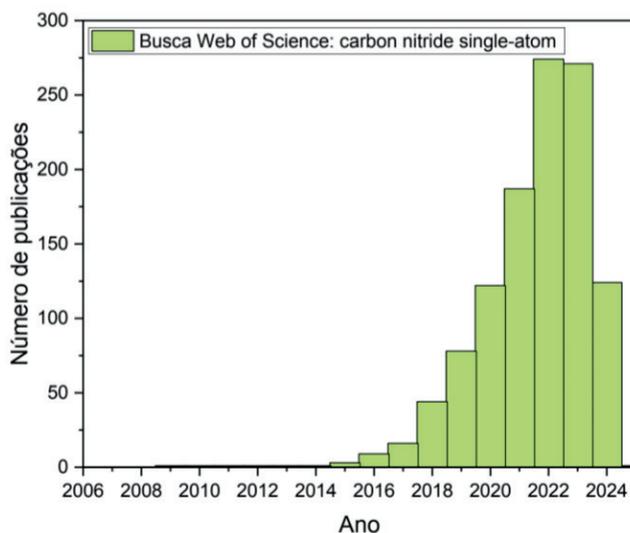
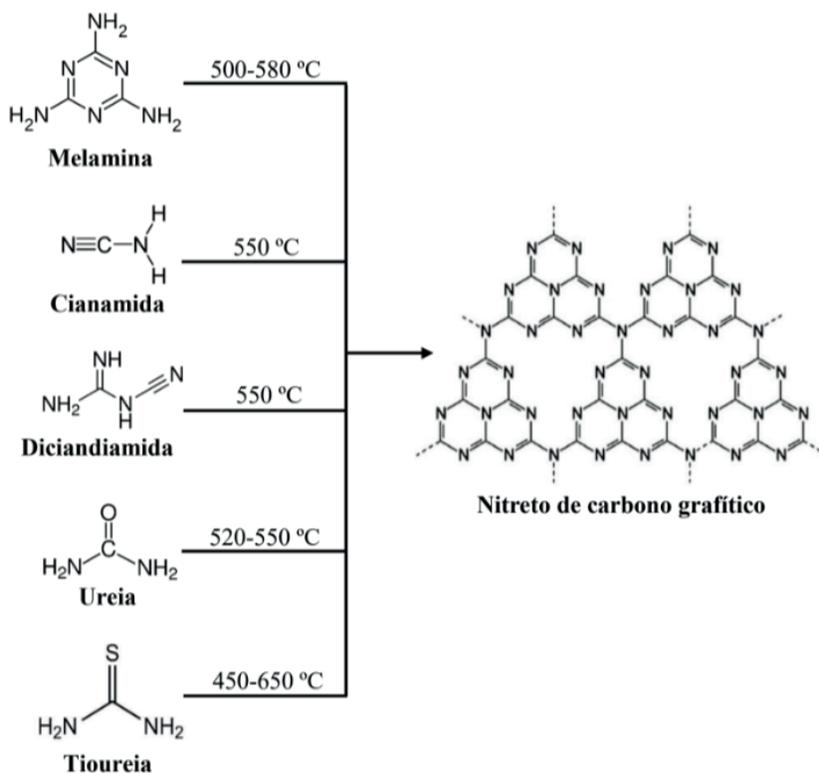


Figura 9: Número de publicações envolvendo o uso de nitreto de carbono para obtenção de SACs no intervalo de 1990 até 2024.

Fonte: Web of Science

O nitreto de carbono grafítico pode ser sintetizado através de tratamentos térmicos controlados. O Esquema 1 apresenta os principais precursores orgânicos para a obtenção do polímero, sendo eles a melamina, cianamida, diciandiamida, ureia e tioureia, junto com os seus respectivos parâmetros comumente aplicados de acordo com a literatura (ONG et al., 2016).



Esquema 1: Parâmetros de síntese de nitreto de carbono grafítico a partir de melamina, cianamida, diciandiamida, ureia e tioureia como precursores.

Fonte: Adaptado de ONG et al., 2016.

De acordo com a literatura, um dos precursores mais indicados para a produção de nitreto de carbono grafítico para a área catalítica, em relação aos demais reagentes, é a ureia. O nitreto de carbono obtido a partir da ureia costuma ter maior área específica e volumes de poros devido a maior perda de gases (NH_3 e CO_2) e vapor d'água durante o aquecimento, isso garante uma maior quantidade de defeitos superficiais no polímero obtido, o que torna esse material mais adequado para aplicação catalítica (ZHANG et al., 2013; ONG et al., 2016). O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possui propriedades eletrônicas e arranjo molecular que permitem coordenar metais em suas cavidades nitrogenadas, que é a característica fundamental para a elaboração de catalisadores atômicos. A Figura 10 apresenta algumas propriedades do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CHEN et al., 2018^(b)).

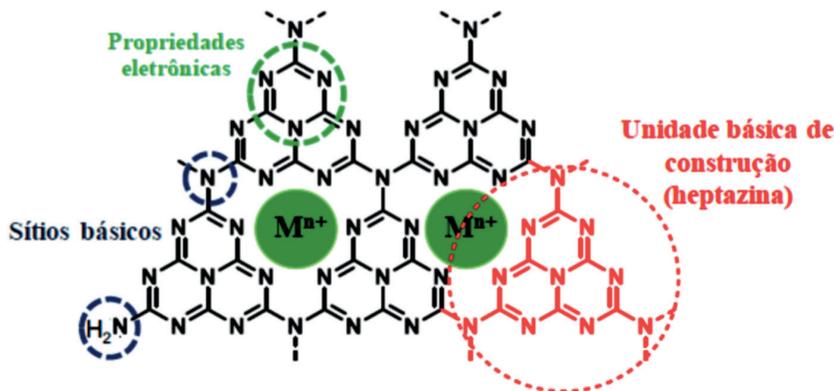
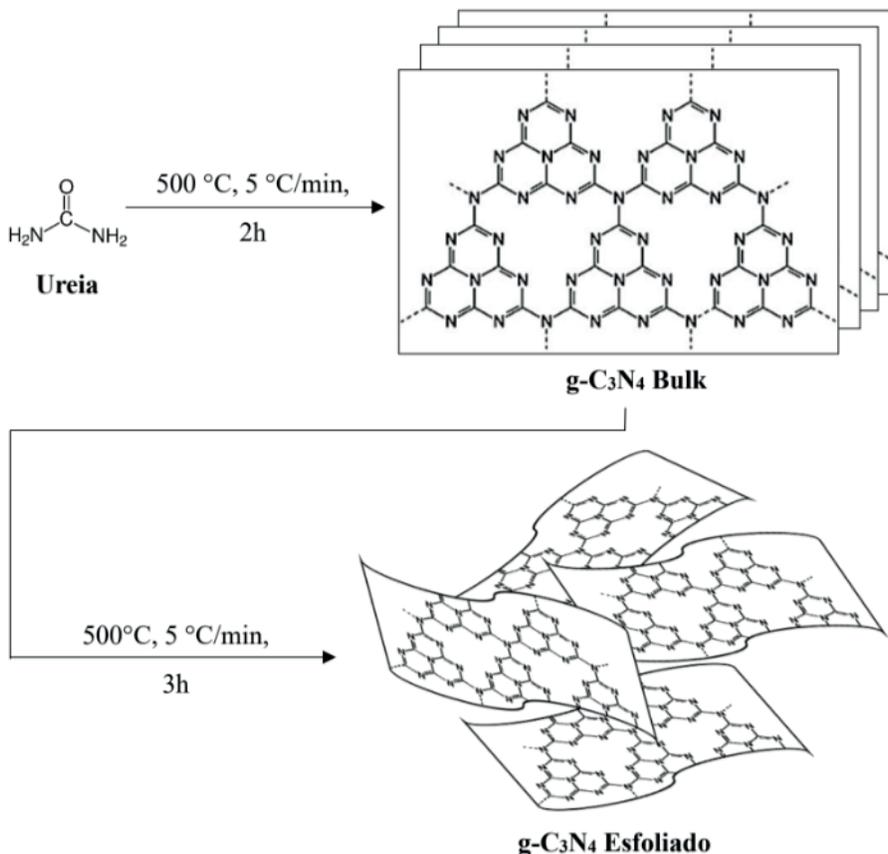


Figura 10: Propriedades do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e a sua capacidade de isolamento de íons metálicos em suas cavidades.

Os átomos de nitrogênio presentes nas unidades de heptazina (tris-s-triazina) são ricos em pares de elétrons isolados e podem confinar os átomos de metais altamente ativos, resultando em catalisadores atômicos baseados em $g\text{-C}_3\text{N}_4$ estáveis, conforme é visto na Figura 10. Uma forma de otimizar a performance do nitreto de carbono é através do processo de esfoliação no polímero, pois a partir desta técnica é possível isolar as unidades de nitreto, desfazendo a interação entre as folhas, aumentando a sua **área específica** e volume de poros, e, conseqüentemente, otimizando a exposição de sítios ativos em processos catalíticos. Dentre as principais formas de se realizar esse procedimento, é comum a utilização da esfoliação térmica, que consiste na calcinação do material em seu estado agregado (bulk) promovendo uma desorganização na estrutura, isolando as folhas de nitreto. Esse método é bastante utilizado, pois ele promove modificações na estrutura gráfica que impedem que o nitreto volte a se reorganizar na forma de material bulk após o procedimento (SANKIR; SANKIR, 2017; FU et al., 2020). O Esquema 2 apresenta os parâmetros de síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Bulk e Esfoliado, a partir da ureia e as suas conformidades moleculares teóricas.



Esquema 2: Parâmetros de produção (temperatura, taxa de aquecimento e tempo) para síntese de g-C₃N₄ Bulk e Esfoliado.

Fonte: GHOSH; RAMAPRABHU, 2017.

Os catalisadores de átomos isolados demonstram atividades catalíticas e seletividades significativamente superior em comparação aos tradicionais sistemas nanométricos, devido às suas propriedades eletrônicas e geométricas únicas. A eficiência atômica maximizada, inerente a esses materiais, promove a sustentabilidade em diversos processos e possibilita a redução de custos. As combinações potenciais entre átomos isolados e suportes, como o nitreto de carbono grafítico, são ferramentas essenciais na construção de catalisadores eficientes para uma ampla gama de reações, desde as tradicionais conversões de moléculas derivadas do petróleo até reações contemporâneas de grande interesse, como a produção de hidrogênio via eletrocatalise e a conversão de moléculas orgânicas provenientes de fontes renováveis.

Assim, os catalisadores atômicos emergiram como sistemas potenciais com características atraentes para diversas aplicações. A facilidade de ancorar átomos isolados na matriz por meio de abundantes sítios nitrogenados no g-C₃N₄, que estabilizam os sítios

ativos na sua forma atômica, facilitou o desenvolvimento de uma variedade de SACs para aplicações em diferentes domínios da catálise. Abordagens convencionais para a síntese de SACs baseados em g-C₃N₄, como a redução química em meio úmido, tratamento térmico de precursores em alta temperatura sob atmosfera inerte e técnicas de auto-organização supramolecular são consideradas vantajosas. No entanto, a interação aumentada entre metal e suporte, embora benéfica para a estabilidade do catalisador, muitas vezes prejudica a atividade catalítica devido à dessorção desfavorável dos produtos. Portanto, é necessário estabelecer um equilíbrio entre a estabilidade e a atividade do catalisador, sendo essencial uma análise aprofundada da interação metal-suporte e dos caminhos mecanísticos de reação.

REFERÊNCIAS

- AI, B.; DUAN, X.; SUN, H.; QIU, X.; WANG, S. Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, v. 258, p. 668–675, 2015.
- ASAKURA, K.; NAGAIHIRO, H.; ICHIKUNI, N.; IWASAWA, Y. Structure and catalytic combustion activity of atomically dispersed Pt species at MgO surface. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, n. 1–2, p. 313–324, 1999.
- BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*. v. 20, p.153–166, 1969.
- CHEN, F.; JIANG, X.; ZHANG, L.; LANG, R.; QIAO, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 39, n. 5, p. 893–898, 2018. (a)
- CHEN, F.; LI, T.; PAN, X.; GUO, Y.; HAN, B.; LIU, F.; QIAO, B.; WANG, A.; ZHANG, T. Pd₁/CeO₂ Single-Atom Catalyst for Alkoxy carbonylation of Aryl Iodides. *Science China Materials*, v. 63, n. 6, p. 959-964, 2020.
- CHEN, Y.; JI, S.; CHEN, C.; et al. Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications. *Joule*, v. 2, n. 7, p. 1242–1264, 2018.
- CHEN, Z.; MITCHELL, S.; VOROBYEVA, E.; et al. Stabilization of Single Metal Atoms on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 8, p. 1605785, 2017.
- CHEN, Z.; VOROBYEVA, E.; MITCHELL, S.; et al. Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. *National Science Review*, v. 5, n. 5, p. 642–652, 2018. (b)
- CHENG, N.; ZHANG, L.; DOYLE-DAVIS, K.; SUN, X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochemical Energy Reviews*, v. 2, n. 4, p. 539–573, 2019.
- CUI, X.; LI, W.; RYABCHUK, P.; JUNGE, K.; BELLER, M. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nature Catalysis*, v. 1, n. 6, p. 385–397, 2018.
- FU, J.; WANG, S.; WANG, Z.; et al. Graphitic carbon nitride based single-atom photocatalysts, *Frontiers of Physics*, v. 15, n. 3, p. 28–30, 2020.

FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Science*, v. 301, n. 5635, p. 935–938, 2003.

GHOSH, S.; RAMAPRABHU, S. “High-pressure investigation of ionic functionalized graphitic carbon nitride nanostructures for CO₂ capture”, *Journal of CO₂ Utilization*, v. 21, p. 89–99, 2017.

HOU, C. C.; WANG, H. F.; LI, C.; et al. From metal-organic frameworks to single/dual-atom and cluster metal catalysts for energy applications. *Energy and Environmental Science*, v. 13, n. 6, p. 1658–1693, 2020.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”), Online version, 2012.

JI, S.; CHEN, Y.; WANG, X.; et al. Chemical Synthesis of Single Atomic Site Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11900–11955, 2020.

KAISER, S. K.; CHEN, Z.; FAUST AKL, D.; MITCHELL, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11703–11809, 2020.

LI, J.; STEPHANOPOULOS, M. F.; XIA, Y. Introduction: Heterogeneous Single-Atom Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11699–11702, 2020.

LI, X.; BI, W.; ZHANG, L.; et al. Single-Atom Pt as Co-Catalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Advanced Materials*, v. 28, n. 12, p. 2427–2431, 2016.

LIANG, S.; HAO, C.; SHI, Y. The Power of Single-Atom Catalysis. *ChemCatChem*, v. 7, n. 17, p. 2559–2567, 2015.

LIAO, G.; GONG, Y.; ZHANG, L.; et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light, *Energy & Environmental Science*, v. 12, n. 7, p. 2080–2147, 2019.

LIU, W.; ZHANG, H.; LI, C.; et al. Non-noble metal single-atom catalysts prepared by wet chemical method and their applications in electrochemical water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, v. 47, p. 333–345, 2020.

ONG, W. J.; TAN, L. L.; NG, Y. H.; 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.

PANDIKUMAR, A.; RAMESHKUMAR, P. Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems. 1 ed. USA: Elsevier, 2020.

QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X.; ALLARD, L. F.; JIANG, Z.; CUI, Y.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeOx. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 8, p. 634–641, 2011.

RAHMAN, M. M.; ARA, M. G.; RAHMAN, M. S.; et al. Recent Development of Catalytic Materials for Ethylbenzene Oxidation. *Journal of Nanomaterials*, v. 2020, n. VIII, p. 1–20, 2020.

RIBEIRO, R. S. A.; FERREIRA, L. E. M.; ROSSA, V.; LIMA, C. G. S.; PAIXÃO, M. W.; VARMA, R. S.; LIMA, T. M. Graphitic Carbon Nitride-Based Materials as Catalysts for the Upgrading of Lignocellulosic Biomass-Derived Molecules. *ChemSusChem*, v. 13, n. 16, p. 3992–4004, 2020.

SANKIR, M.; SANKIR, N. D. *Hydrogen Production Technologies*: 1. Ed. USA: Editora John Wiley & Sons, 2017.

SIDDIQUEE, S.; HONG, M. G. J.; RAHMAN, M. *Composite Materials: Applications in Engineering, Biomedicine and Food Science*: 1. Ed. Editora Springer International Publishing, 2020

SU, X.; YANG, X. F.; HUANG, Y.; LIU, B.; ZHANG, T. Single-Atom Catalysis toward Efficient CO₂ Conversion to CO and Formate Products. *Accounts of Chemical Research*, v. 52, n. 3, p. 656–664, 2019.

SUN, M.; WU, T.; HUANG, B. Designing the future atomic electrocatalyst for efficient energy systems. *Engineering Reports*, v. 2, n. 12, p. 1–28, 2020.

TAO, H.; CHOI, C.; DING, L. X.; *et al.* Nitrogen Fixation by Ru Single-Atom Electrocatalytic Reduction. *Chem*, v. 5, n. 1, p. 204–214, 2019.

WANG, M.; FENG, B.; LI, HUI; LI, HEXING. Controlled Assembly of Hierarchical Metal Catalysts with Enhanced Performances. *Chem*, v. 5, n. 4, p. 805–837, 2019.

WANG, X.; MAEDA, K.; CHEN, X.; *et al.* Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 5, p. 1680–1681, 2009.

XU, H. Y.; WU, L. C.; ZHAO, H.; *et al.* Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors, *PLOS ONE*, v. 10, n. 11, p. 1–20, 2015.

YAN, H.; SU, C.; HE, J.; CHEN, W. Single-atom catalysts and their applications in organic chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 19, p. 8793–8814, 2018.

YANG, X. F.; WANG, A.; QIAO, B.; *et al.* Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 8, p. 1740–1748, 2013.

ZHANG, H.; LIU, G.; SHI, L.; YE, J. Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 1, p. 1701343, 2018. (a)

ZHANG, J.; DONG, K.; LUO, W.; GUAN, H. Selective Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol on Zr-Containing Catalysts Using Lower Alcohols as Hydrogen Donors. *ACS Omega*, v. 3, n. 6, p. 6206–6216, 2018.

ZHANG, L.; REN, Y.; LIU, W.; WANG, A.; ZHANG, T. Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals. *National Science Review*, v. 5, n. 5, p. 653–672, 2018. (c)

ZHANG, Q.; GUAN, J. Recent Progress in Single-Atom Catalysts for Photocatalytic Water Splitting. *Solar RRL*, v. 4, n. 9, p. 2000283, 2020.

ZHANG, W.; ZHANG, Q.; DONG, F.; *et al.* The multiple effects of precursors on the properties of polymeric carbon nitride, *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, 2013.

ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B. Q. Catalysis by Gold: Isolated Surface Au³⁺ Ions are Active Sites for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 43, p. 7132–7135, 2005.