

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

**Catalisadores Baseados em Nitretos de Carbono Grafíticos e  
Metais de Transição: Síntese e Aplicações**

**Marcos Augusto Ribeiro da Silva\***

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

**Orientador: Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira**  
**Co-Orientador: Dr. Cauê Ribeiro**

**\*bolsista CAPES**

**São Carlos – SP**  
**2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcos Augusto Ribeiro da Silva, realizada em 24/03/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira (UFMG)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

A todos aqueles que faleceram durante a  
pandemia de COVID-19, em especial meu  
amado tio Prof. Roberto Dias

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, à minha mãe Maria de Nazaré, por me dar suporte, educação e amor durante todos esses anos, serei eternamente grato.

Agradeço à minha parceira de vida, Rita de Kássia, por estar do meu lado e me dar suporte emocional, acadêmico, e tantos outros. Realmente poderia facilmente dedicar minha vida a você.

Agradeço ao meu orientador e parceiro, Ivo Teixeira, por me ensinar tanto nessa minha carreira acadêmica, obrigado por me acolher e compreender minhas deficiências e lutar tanto pelo meu sucesso, se este trabalho está escrito se deve muito por sua causa. Pessoas como o senhor que o mundo acadêmico precisa.

Agradeço a todas pessoas que percorreram minha vida acadêmica, em especial os professores Geraldo, Zamian e Rafael, colegas Willison, Rafael Bastos, Rogério, Ana Paula, entre tantos outros. Vocês me ensinaram tanto durante minha jornada, espero algum dia poder agradecê-los da maneira adequada.

A todos os meus amigos, Claudio, Bruno, Bárbara, Gian, Dani, David, vocês me deram forças e bons momentos de felicidade. Nem tudo se resume a um lattes.

Gostaria de agradecer a CAPES pelo apoio financeiro, assim como CNPq e Fapesp por financiarem meu humilde laboratório, e também a todos que ainda acreditam na pesquisa neste país, somos poucos, mas fiéis.

Agradeço a todos as serventes, secretárias, seguranças e tanto empregos subjugados. Vocês são essenciais em um mundo que só pensa em si mesmo.

Agradeço ao Max Planck e a Embrapa Instrumentação por auxiliarem diretamente no desenvolvimento desta dissertação, assim como ao Dr. Cauê Ribeiro e aos colegas Jéssica Cuenca, Ricardo, Gelson, entre tantos outros.

Por fim, agradeço aos cientistas, médicos e enfermeiros que nos ajudam diariamente a vencer a pandemia do COVID-19. Viva a ciência!

Muito Obrigado!

*I am a scientist, I seek to understand me  
All of my impurities and evils yet unknown  
I am a journalist, I write to you to show you  
I am an incurable  
And nothing else behaves like me*

Guided by Voices

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AC-HAADF-STEM</b>	<i>Aberration-corrected High-angle nnular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
<b>DMG</b>	Dimetilglioxima
<b>DMPO</b>	5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido
<b>DRIFTS</b>	Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EDTA</b>	Etilenodiamino Tetra-Acético de Sódio
<b>EDX</b>	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
<b>EPR</b>	Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica
<b>EXAFS</b>	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
<b>FT-IR ATR</b>	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>GC-FID</b>	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
<b>GC-MS</b>	Cromatografia a Gás com Detector de Espectroscopia de Massas
<b>GCN</b>	Nitreto de Carbono Grafítico
<b>HPC</b>	Hidroperóxido de Cumila
<b>HR-TEM</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
<b>LMO</b>	Oligômero Linear de Melem
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MOF's</b>	<i>Metal Organic Frameworks</i>
<b>PCN</b>	Nitreto de Carbono Polimérico
<b>PHI</b>	Poli(heptazina imida)
<b>PTI</b>	Poli(triazina imida)
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>Tspd4</b>	Trimetilsilil Propionato de Sódio Deuterado
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Quantidade de Fe medida por ICP-OES para catalisadores feitos em diferentes concentrações iniciais de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . .....	21
<b>Tabela 2:</b> Dados das reações de foto-oxidação do benzeno. ....	27
<b>Tabela 3:</b> Valores de conversão e seletividade (azo + azoxi) para reação de redução de nitroaromáticos com diferentes substituintes catalisada por Ni-PHI 1%. ....	50
<b>Tabela 4:</b> Deslocamentos Raman e seus respectivos modos vibracionais das amostras M-PHI. ....	58

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Compostos de carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig <sup>1</sup> .....	1
<b>Figura 2:</b> Representação das fases $\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (a), $\alpha$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (b), g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (c), pseudocúbico-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d), e cúbico-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (e) ao longo do eixo [001] <sup>5</sup> . Carbono: cinza Nitrogênio: azul. ....	2
<b>Figura 3:</b> Unidades básicas de triazina (a) e tris-s-triazina, ou heptazina, (b) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>1</sup> .....	3
<b>Figura 4:</b> Etapas de condensação dos precursores para a formação do nitreto de carbono, mostrando os diferentes intermediários presentes na formação do polímero de nitreto de carbono <sup>1</sup> .....	4
<b>Figura 5:</b> Esquematização das estruturas e microscopia de transmissão (TEM) de LMO, GCN, PTI e PHI. LMO: <i>linear melem oligomers</i> ; GCN: <i>graphitic carbon nitride</i> ; PTI: poli(triazina imida); PHI: poli(heptazina imida) <sup>21</sup> . Os átomos presentes no centro do PTI e PHI são os cátions presentes nos cloretos utilizados na síntese. ....	5
<b>Figura 6:</b> Geometria e estrutura eletrônica e <i>single atoms, clusters</i> e nanopartículas <sup>24</sup> .....	6
<b>Figura 7:</b> Esquematização do procedimento experimental para troca de cátions na estrutura do nitreto de carbono. M: metal.....	7
<b>Figura 8:</b> Síntese industrial do fenol pelo processo cumeno (a) e rota direta de oxidação do benzeno a fenol (b) <sup>41</sup> .....	8
<b>Figura 9:</b> Mecanismo de redução do nitrobenzeno por rota direta a anilina (em baixo) e rota de acoplamento (em cima) <sup>54</sup> .....	10
<b>Figura 10:</b> Valores comerciais de derivados da anilina, nitrobenzeno, azo e azoxibenzeno (em €/kg). Adaptado de Dai et al. <sup>55</sup> .....	10
<b>Figura 11:</b> Distribuição das reservas existentes de gás natural em 1998, 2008 e 2018 <sup>63</sup> .....	11
<b>Figura 12:</b> Ilustração esquemática de um diagrama de energia para ativação de metano em baixas temperaturas por eletro ou fotoativação. O processo de fotoativação não precisa de altas temperaturas para ativar o metano, pois a luz pode fornecer energia para impulsionar essa reação <sup>69</sup> .....	12
<b>Figura 13:</b> Imagens do sistema reacional utilizado para as reações de foto-oxidação do benzeno. Imagem do interior da caixa (esquerda) e do exterior (direita). ....	17
<b>Figura 14:</b> Esquematização do processo de síntese do catalisador; (a) Síntese do nitreto de carbono cristalino (Na-PHI) e (b) esquema de troca de cátions dos ions Na <sup>+</sup> por Fe <sup>3+</sup> . ....	19
<b>Figura 15:</b> (a) Padrões de DRX em pó para Na-PHI e Fe-PHI; (b) imagem HR-TEM do Na-PHI; a transformada rápida de Fourier (FFT) correspondente é fornecida na inserção (esquerda); a área aproximada de um grão e o padrão FFT correspondente são mostrados na inserção à	

direita, os padrões são indexados em uma rede hexagonal. (c) imagem HR-TEM do Fe-PHI e a FFT correspondente (esquerda) indexada em uma rede hexagonal; (d) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular do Fe-PHI mostrando *single-atoms* do metal (os átomos isolados são sinalizados pelos pontos claros na imagem). .....20

**Figura 16:** (a) Espectros de FT-IR do Na-PHI e Fe-PHI. (b) espectros de FT-IR ampliados para uma melhor visualização dos deslocamentos das bandas relativas, indicando uma coordenação do metal central na estrutura do nitrato de carbono.....21

**Figura 17:** a) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Fe (azul) e seu ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI 0.1%, mostrado no espaço k ponderado com k<sup>2</sup>. (b) EXAFS da borda k do Fe (azul) e ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI, mostrado no espaço R ponderado com k<sup>2</sup>. (c) Transformada wavelet para sinal EXAFS ponderado com k<sup>2</sup>.....22

**Figura 18:** Estrutura atômica do Fe-PHI obtida a partir da simulação DFT polarizada por spin. As distâncias entre os átomos de Fe e os átomos de N mais próximos são marcadas em unidades Å. Cor dos átomos: C-preto, N-azul e Fe-rosa. ....23

**Figura 19:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com diferentes fotocatalisadores. ....24

**Figura 20:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI para diferentes ácidos inseridos no meio (10 µL de ácido). ....25

**Figura 21:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI em diferentes tempos de reação.....25

**Figura 22:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI para diferentes porcentagens de Fe.....26

**Figura 23:** Influência da adição de capturadores para elétrons, buracos e radicais hidroxila através da razão entre a produção (medida por *turnover numbers*) com e sem capturadores. .27

**Figura 24:** Espectros de EPR da amostra Fe-PHI em acetonitrila na presença de benzeno e O<sub>2</sub>, com adição de DMPO (5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido). ....28

**Figura 25:** Espectros de EPR no escuro (*dark* no gráfico) e sob irradiação para diferentes intervalos de tempo nas condições de reação do Na-PHI (a) e Fe-PHI (b) adquiridos no estado sólido. ....29

**Figura 26:** Espectros de EPR sob irradiação para Na-PHI e Fe-PHI antes (*before* no gráfico) e depois da reação (*after* no gráfico) adquiridos no estado sólido. ....29

**Figura 27:** (a) Espectros de ressonância Raman de Fe-PHI e Fe-PHI na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coletados usando laser de 785 nm. (b) Voltametria cíclica de Fe-PHI na presença de O<sub>2</sub>

e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no escuro e sob irradiação clara (410 nm) com expansão da região entre 0,4 e 1,4 V. .....	30
<b>Figura 28:</b> Mecanismo proposto para a reação de foto-oxidação do benzeno a fenol catalisada pelo Fe-PHI. ....	31
<b>Figura 29:</b> Testes de reciclagem do catalisador para a reação de foto-oxidação do benzeno com o Fe-PHI 4%. ....	32
<b>Figura 30:</b> Difratomogramas de raios-X em pó para o Fe-PHI antes ( <i>before</i> na imagem) e depois ( <i>after</i> ) da reação de foto-oxidação do benzeno. ....	32
<b>Figura 31:</b> Espectros XPS de alta resolução do N 1s (a) e Fe 2p (b) do Fe-PHI antes ( <i>before</i> no gráfico) e depois ( <i>after</i> ) da reação de foto-oxidação do benzeno.....	33
<b>Figura 32:</b> Imagem do sistema catalítico de redução do nitrobenzeno. ....	36
<b>Figura 33:</b> Esquematização do processo de troca dos íons Na <sup>+</sup> por Ni <sup>2+</sup> para a síntese do Ni-PHI.....	37
<b>Figura 34:</b> Difratomogramas de raios-X de pó para os fotocatalisadores Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI. .....	38
<b>Figura 35:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Na-PHI (PHI na imagem) e Ni-PHI. ....	38
<b>Figura 36:</b> Espectro no infravermelho dos catalisadores Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI. ....	39
<b>Figura 37:</b> Espectros XPS para C 1s (a), N 1s (b) e Ni 2p (c) do Ni-PHI. ....	40
<b>Figura 38:</b> Espectros de DRIFT para adsorção de CO no Ni-PHI. ....	41
<b>Figura 39:</b> Produtos gerados nas reações de redução do nitrobenzeno na presença de NaBH <sub>4</sub> . Os produtos são anilina (esquerda), azobenzeno (centro) e azoxibenzeno (direita). ....	41
<b>Figura 40:</b> Influência da variação da temperatura reacional na conversão e seletividade da reação de redução do nitrobenzeno com Ni-PHI (30 min de reação).....	42
<b>Figura 41:</b> Valores de conversão do nitrobenzeno para diferentes porcentagens de Ni presentes no Ni-PHI (30 min de reação). ....	43
<b>Figura 42:</b> Valores de seletividade para os produtos formados na redução do nitrobenzeno com diferentes concentrações de Ni no Ni-PHI (30 min de reação). ....	44
<b>Figura 43:</b> Valores de conversão do nitrobenzeno para diferentes concentrações de Ni ao longo de 3 horas de reação.....	44
<b>Figura 44:</b> Valores de seletividade para os produtos formados na redução do nitrobenzeno para Ni 4% (a) e Ni 1% (b).....	45
<b>Figura 45:</b> Efeito da variação de solvente usados nas reações de redução do nitrobenzeno (30 min de reação). ....	46

<b>Figura 46:</b> Valores de conversão do nitrobenzeno para reações sem catalisador, Na-PHI e Ni-PHI 1% (30 min de reação). .....	46
<b>Figura 47:</b> Valores de conversão e seletividade para reações com os inibidores NH <sub>3</sub> (a) e KSCN (b) (30 min de reação). .....	47
<b>Figura 48:</b> Valores de conversão e seletividade para reações com o inibidor Dimetilglioxima (DMG) para o Ni-PHI 0,1% (30 min de reação). .....	47
<b>Figura 49:</b> Valores de conversão e seletividade para reações com o inibidor Dimetilglioxima (DMG) para o Ni-PHI 1% (30 min de reação). .....	48
<b>Figura 50:</b> Esquematização do mecanismo de atuação dos inibidores NH <sub>3</sub> (a) e DMG (b) nos sítios ativos de Ni no Ni-PHI.....	49
<b>Figura 51:</b> Mecanismo proposto para a reação de redução do nitrobenzeno em azo/azobenzeno com Ni-PHI.....	50
<b>Figura 52:</b> Valores de conversão e seletividade para reações de redução do nitrobenzeno com a reutilização do Ni-PHI 1% após cada ciclo (3h de reação). .....	53
<b>Figura 53:</b> Esquematização do sistema fotocatalítico para as reações de foto-oxidação do metano. ....	55
<b>Figura 54:</b> Esquematização do procedimento experimental para troca de cátions na estrutura do nitreto de carbono. M: metal.....	56
<b>Figura 55:</b> Padrões de DRX em pó para as amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.....	57
<b>Figura 56:</b> Espectros de Raman para as amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.....	58
<b>Figura 57:</b> Espectros FT-IR das amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.....	59
<b>Figura 58:</b> Diagrama de bandas obtidos por Mott–Schottky e DRS das amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.....	59
<b>Figura 59:</b> Espectros XPS de alta resolução para o Co 2p e O 1s presentes no Co-PHI, Cu 2p do Cu-PHI e Fe 2p do Fe-PHI. ....	60
<b>Figura 60:</b> Distribuição dos produtos formados (em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) durante as reações de foto-oxidação do metano catalisada por Na, Co, Fe e Cu-PHI (4 horas de reação).....	61
<b>Figura 61:</b> Produção de metanol (em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) para diferentes porcentagens de Cu no Cu-PHI para reações de foto-oxidação de metano (4 horas de reação). ....	62
<b>Figura 62:</b> Distribuição dos produtos formados (em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) durante a reação de foto-oxidação do metano com o Cu-PHI 0,5% (4 horas de reação).....	62
<b>Figura 63:</b> Produção de metanol (em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) para reações de foto-oxidação do metano com Cu-PHI 0,5%, sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , sem luz e sem fotocatalisador (4 horas de reação).....	63

<b>Figura 64:</b> Espectros Raman do Cu-PHI 0,5% e Cu-PHI 0,5% e 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a) e ampliado na região de 200-800 cm <sup>-1</sup> (b). .....	64
<b>Figura 65:</b> Espectros Raman do Cu-PHI 0,5%, Cu-PHI 0,5% e 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com e sem luz (a) e ampliado na região de 200-800 cm <sup>-1</sup> (b).....	65
<b>Figura 66:</b> Mecanismo de reação proposto para a foto-oxidação do metano catalisado pelo Cu-PHI.....	66

## RESUMO

CATALISADORES BASEADOS EM NITRETOS DE CARBONO GRAFÍTICOS E METAIS DE TRANSIÇÃO: SÍNTESE E APLICAÇÕES. Nitretos de carbono são compostos poliméricos com proporção  $C_3N_4$  e formados por ligações de nitrogênio  $sp^2$ . Grande parte da literatura utiliza o nitreto de carbono polimérico como catalisador para aplicação em reações orgânicas, entretanto, esta substância possui baixa cristalinidade, elevado grau de desordem estrutural e baixa reprodutibilidade. Neste trabalho, sintetizamos nitretos de carbono cristalinos através de uma reação de termocondensação na presença de NaCl, controlando a organização estrutural do processo de polimerização e com alta reprodutibilidade. Estes compostos, organizados como poli(heptazina imida), ou PHI, possuem cátions inseridos entre as camadas de nitreto de carbono, os quais são trocados por metais de transição como Fe, Ni, Co e Cu. Estes metais se coordenam a estrutura do PHI covalentemente e possuem alto grau de dispersão e tendem a se coordenar à átomos de N, podendo ser classificados como *single atoms*. A catálise por *single atoms* permite uma maior eficiência por mol de metal e um ambiente que se aproxima dos complexos metálicos, em suportes estáveis e recicláveis. Os catalisadores com *single atoms* estabilizados em nitreto de carbono cristalino foram aplicados em diferentes reações de grande relevância. O Fe-PHI mostrou uma alta atividade para reações de foto-oxidação do benzeno, gerando altas conversões e elevada seletividade para fenol (61% de conversão e 99% de seletividade). Análises detalhadas verificaram que os sítios ativos são formados por espécies de ferro-oxo, a formação destas espécies é promovida pela luz. O catalisador de Ni-PHI foi eficiente na conversão do nitrobenzeno em compostos azo e azoxibenzeno, através de um mecanismo de acoplamento onde os sítios de Ni são responsáveis pela abstração de um átomo de oxigênio, tais reações são facilitadas em etanol e na presença de  $NaBH_4$ . O Cu-PHI, por sua vez, foi o catalisador mais eficaz na fotoconversão do metano em metanol (e outros produtos oxigenados) na presença de  $H_2O_2$ , os resultados indicaram que os átomos de Cu reagem fotocataliticamente com o peróxido, formando espécies Cu-OH na superfície do catalisador, as quais reagem com os radicais metil presentes no meio. Os resultados obtidos com o Cu-PHI possuem os maiores valores ( $2900 \mu mol.g^{-1}$ ) relatados, até o momento, para reações de oxidação do metano em condições ambientes.

Palavras Chave: Nitretos de Carbono, Poli(heptazina imida), *Single Atoms*, Benzeno, Nitrobenzeno, Metano.

## ABSTRACT

CATALYSTS BASED ON GRAPHITIC CARBON NITRIDES AND TRANSITION METALS: SYNTHESIS AND APPLICATIONS. Carbon nitrides are polymeric compounds with a  $C_3N_4$  stoichiometric ratio and formed by  $sp^2$  nitrogen bonds. Most of the works in the literature uses polymeric carbon nitride as a catalyst for application in organic reactions, however, this substance has poor crystallinity, high structural disorder and low reproducibility. In this study, we synthesized crystalline carbon nitrides through a thermalcondensation process with NaCl, controlling the structural organization during the polymerization and with high reproducibility. These compounds, organized as poly(heptazine imide), or PHI, possess cations stabilized between its layers of carbon nitride, which can be exchanged for transition metals such as Fe, Ni, Co and Cu. These metals coordinate with the PHI structure covalently, bonding to N atoms and stabilizing as highly dispersed metal sites, which can be called single atoms. Single atoms catalysis allows a higher efficiency per mole of metal and an environment that resembles metallic complexes, all in stable and recyclable supports. Catalysts with single atoms stabilized in crystalline carbon nitride have been applied in different organic reactions with major industrial appealing. The Fe-PHI tested in this work showed a high activity for benzene photo-oxidation reactions, generating relatively high conversions and high selectivity for phenol (61% of conversion and 99% of selectivity). Detailed analyzes verified that the active sites are formed by iron-oxo species, the formation of these species is promoted by light. The Ni-PHI was efficient in the conversion of nitrobenzene into azo and azoxybenzene compounds in a coupling mechanism, where Ni sites are responsible for the abstraction of an oxygen atom, such reactions are facilitated in ethanol and in the presence of  $NaBH_4$ . The Cu-PHI was the most effective catalyst in the photoconversion of methane to methanol (and other oxygenated products) in the presence of  $H_2O_2$ , the results indicated that Cu atoms react photocatalytically with peroxide, forming Cu-OH species on the surface of the catalyst, which react with methyl radicals present in the solution. The results obtained with Cu-PHI showed the highest values ( $2900 \mu mol.g^{-1}$ ) reported, so far, for methane oxidation reactions under ambient conditions.

Key-words: Carbon Nitrides, Poly(heptazine imide), Single Atoms, Benzene, Nitrobenzene, Methane.

## SUMÁRIO

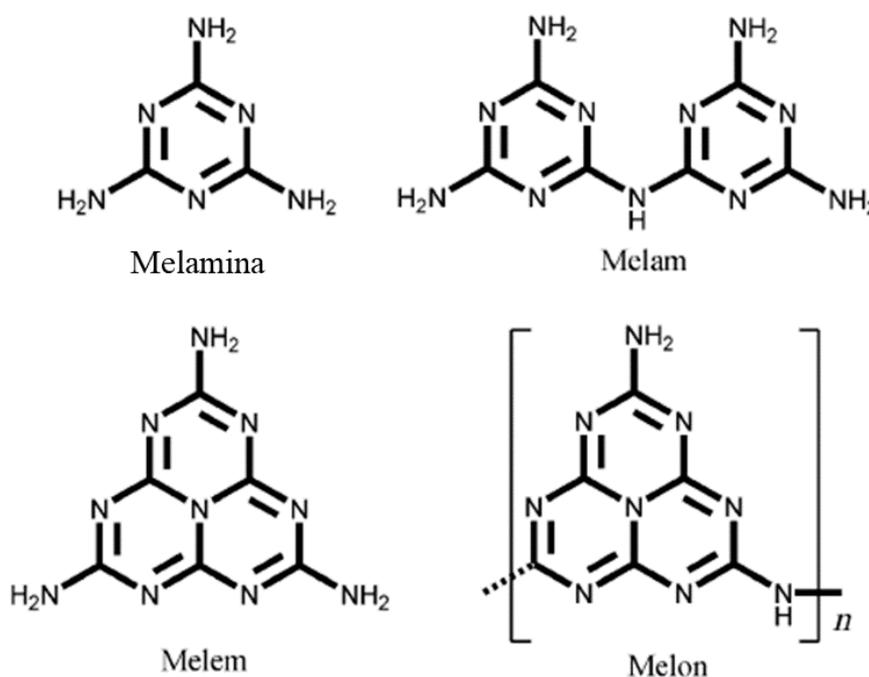
1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Nitretos de Carbono .....	1
1.2	Single Atoms .....	6
1.3	Oxidação do Benzeno para Fenol .....	8
1.4	Redução do Nitrobenzeno.....	9
1.5	Oxidação do Metano .....	11
2	CAPÍTULO 1: FOTO-OXIDAÇÃO DO BENZENO .....	14
1.6	Objetivos.....	14
1.7	Materiais e Métodos .....	14
1.7.1	Síntese do Catalisador.....	14
1.7.2	Caracterização dos Catalisadores .....	15
1.7.3	Testes Fotocatalíticos.....	17
1.8	Resultados e Discussão .....	18
1.8.1	Caracterização do Catalisador .....	18
1.8.2	Testes Fotocatalíticos.....	23
1.8.3	Mecanismo de Reação .....	27
1.8.4	Reciclagem do Catalisador .....	31
1.9	Conclusão .....	34
3	CAPÍTULO 2: REDUÇÃO DO NITROBENZENO .....	35
1.10	Objetivos.....	35
1.11	Materiais e Métodos .....	35
1.11.1	Síntese do Catalisador.....	35
1.11.2	Caracterização do Catalisador .....	35
1.11.3	Testes Catalíticos .....	36
1.12	Resultados e Discussão.....	37
1.12.1	Caracterização do Catalisador .....	37
1.12.2	Testes Catalíticos .....	41
1.12.3	Mecanismo de Reação .....	46
1.13	Conclusão .....	53
4	CAPÍTULO 3: FOTO-OXIDAÇÃO DO METANO .....	54
1.14	Objetivos.....	54
1.15	Materiais e Métodos .....	54

1.15.1 Síntese do Catalisador.....	54
1.15.2 Caracterização do Catalisador .....	54
1.15.3 Testes Fotocatalíticos.....	55
1.16 Resultados e Discussão.....	56
1.16.1 Caracterização dos Catalisadores .....	56
1.16.2 Testes Fotocatalíticos.....	61
1.16.3 Investigação do Catalisador e Possível Mecanismo de Reação.....	63
1.17 Conclusão .....	66
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	67
6 REFERÊNCIAS .....	69

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Nitretos de Carbono

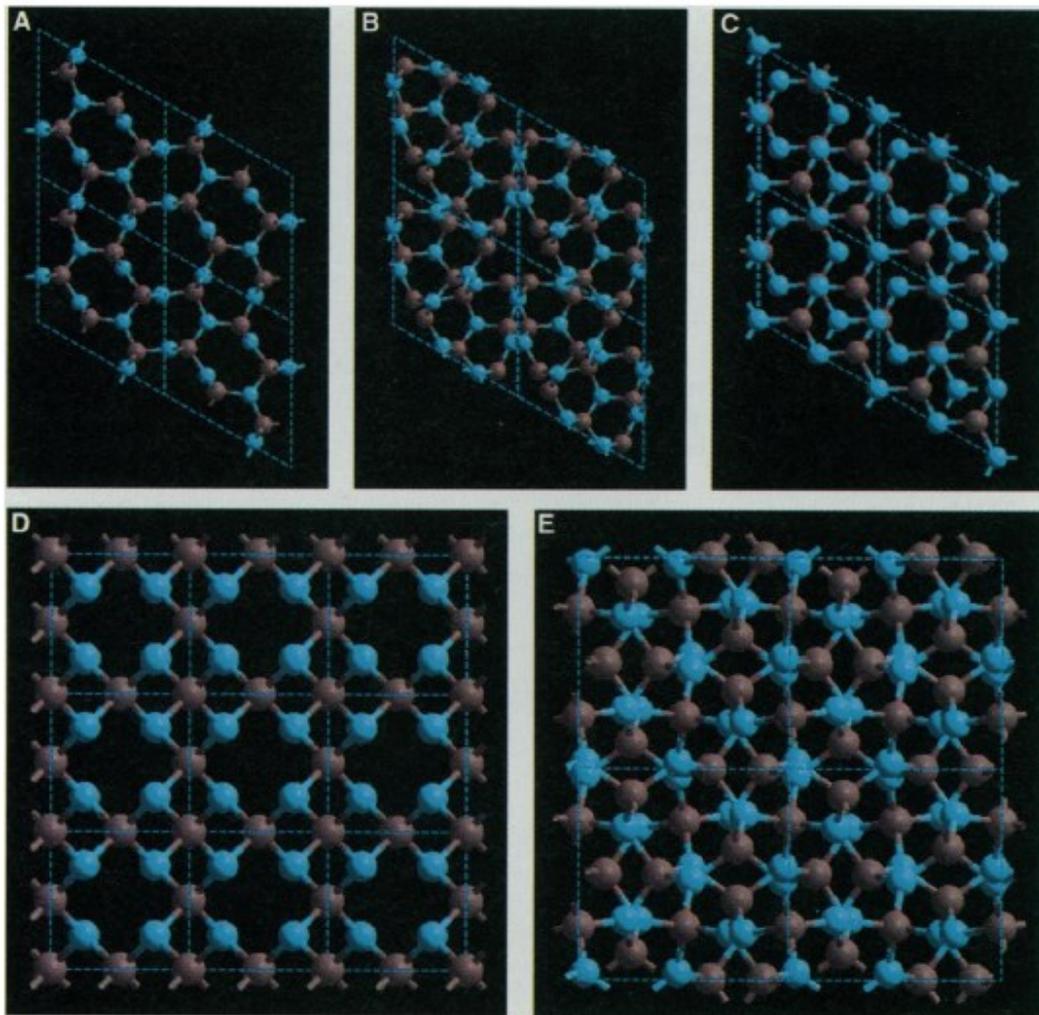
Nitretos de carbono são compostos poliméricos com carbono e nitrogênio conectados por ligações com nitrogênio  $sp^2$  com proporção estequiométrica  $C_3N_4$ . Sua descoberta foi realizada por Berzelius e Liebig em 1834 através da pirólise do tiocianato de mercúrio, formando estruturas aromáticas de carbono e nitrogênio, denominada de “melon” (**Figura 1**)<sup>1,2</sup>. Em 1937, Pauling e Sturdivant idealizaram que as unidades básicas do melon eram formadas por tri-s-triazinas (heptazina) conectadas em um mesmo plano<sup>3</sup>. Dessa forma, Redemann e Lucas notaram a semelhança existente entre o melon e o grafite, ambos possuindo longas estruturas planares formadas por ligações duplas<sup>4</sup>. Diversos estudos tentaram desvendar a composição dos nitretos de carbonos baseados em unidades de melon, porém, com pouco sucesso, uma vez que tais materiais podem ser considerados como uma mistura complexa de polímeros de diferentes tamanhos e arquiteturas<sup>1</sup>.



**Figura 1:** Compostos de carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig<sup>1</sup>.

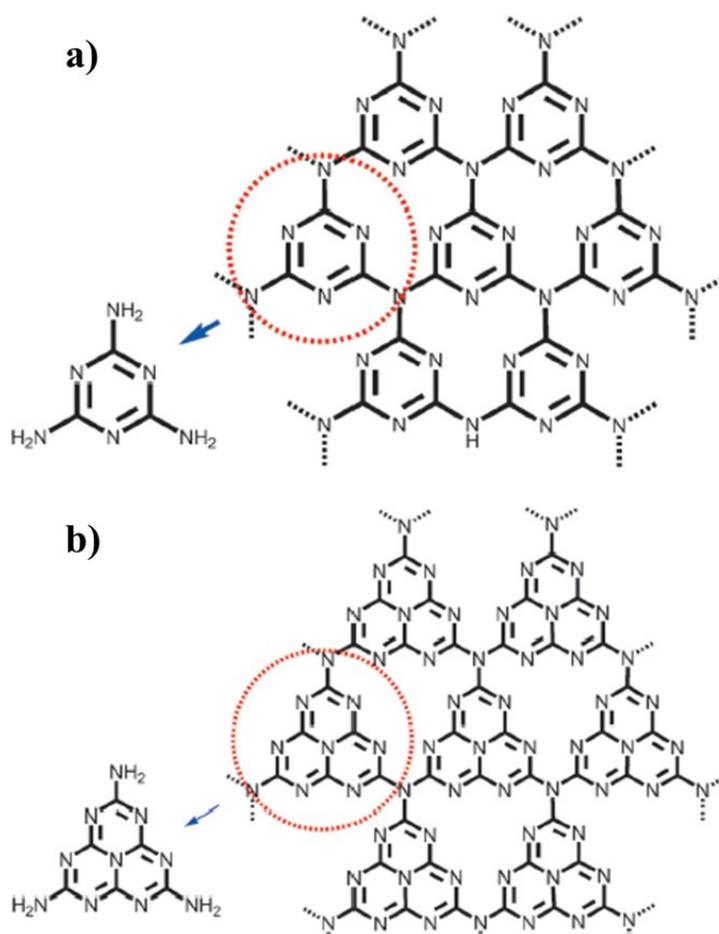
O interesse da comunidade científica na síntese dos nitretos de carbono foi impulsionado por estudos teóricos, especialmente com o  $\beta$ - $C_3N_4$  (**Figura 2a**), que apresentaria uma dureza maior que a do diamante<sup>5,6</sup>. Diversos processos foram usados na tentativa de sintetizar compostos que lembrassem as estruturas cristalinas previstas teoricamente (**Figura 2c**), porém,

a maior parte dos resultados obtiveram misturas de fases cristalinas e amorfas<sup>7</sup>. Embora muita atenção tenha sido dada a fase  $\beta$ - $C_3N_4$ , verificou-se que a fase mais estável, em condições ambientes, do nitreto de carbono era denominada de  $g$ - $C_3N_4$ , com “g” sendo uma abreviatura para grafite ou, comumente, grafitico<sup>5,8</sup>. A estrutura das fases do nitreto de carbono é mostrada na **Figura 2**.



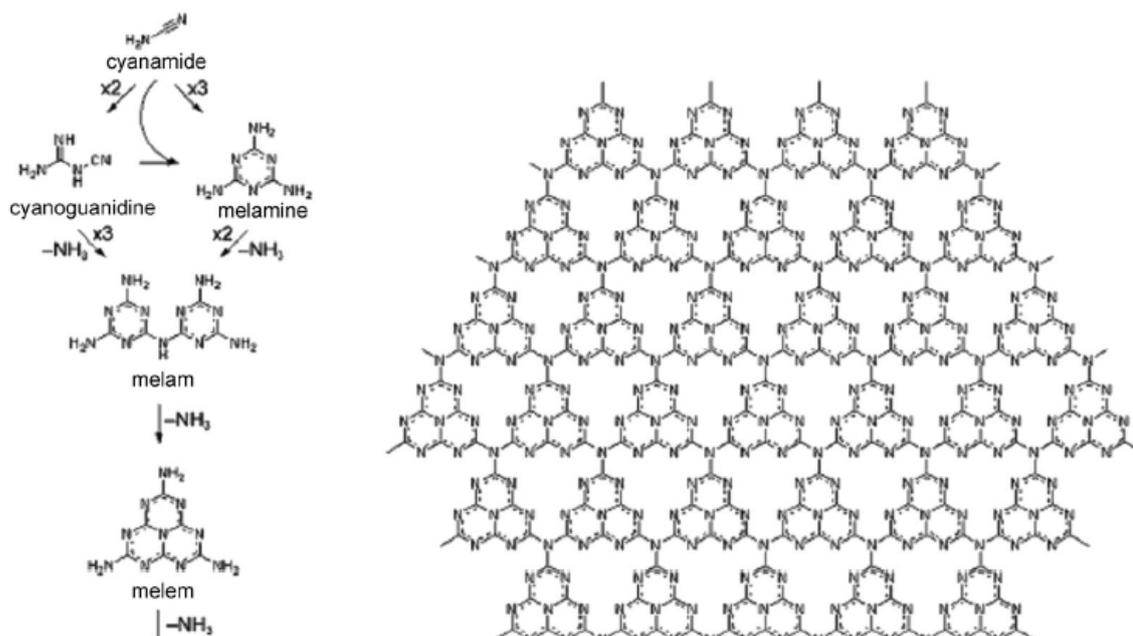
**Figura 2:** Representação das fases  $\beta$ - $C_3N_4$  (a),  $\alpha$ - $C_3N_4$  (b),  $g$ - $C_3N_4$  (c), pseudocúbico- $C_3N_4$  (d), e cúbico- $C_3N_4$  (e) ao longo do eixo  $[001]$ <sup>5</sup>. Carbono: cinza Nitrogênio: azul.

A existência de um “verdadeiro” nitreto de carbono grafitico ainda é discutida por cientistas, uma vez que os materiais relatados na literatura possuem baixa organização estrutural e diversos grupos  $sp^3$ . Teoricamente, um nitreto de carbono ideal deveria apresentar apenas ligações  $sp^2$  interconectadas por aminas terciárias<sup>9</sup>. As unidades básicas do  $g$ - $C_3N_4$  foram inicialmente correlacionadas a grupos triazina (**Figura 3a**), mas grupos heptazinas (**Figura 3b**), descritos anteriormente como as unidades do melon, também podem estar relacionados na construção de uma camada do nitreto de carbono<sup>10,11,12</sup>.



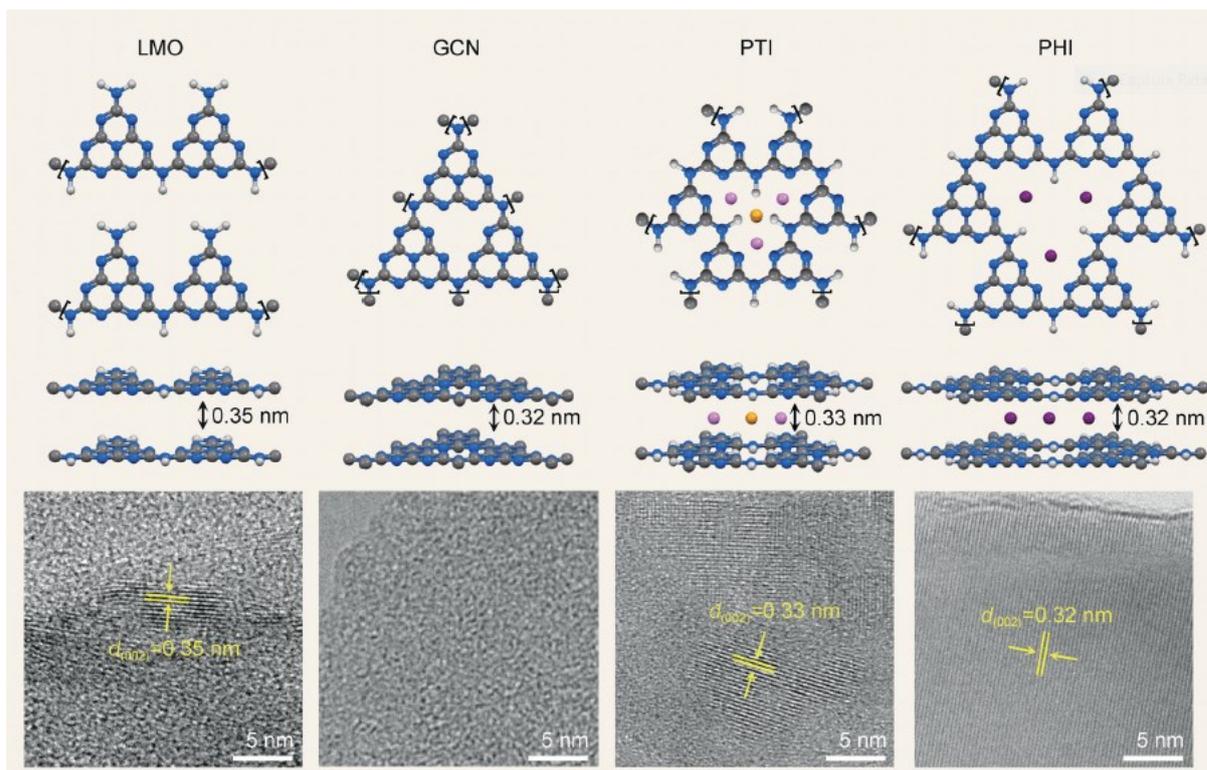
**Figura 3:** Unidades básicas de triazina (a) e tris-s-triazina, ou heptazina, (b) do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>1</sup>

Os materiais comumente denominados como  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  na literatura apresentam oligômeros lineares de melon com baixa cristalinidade e alto grau de desordem estrutural. Até o momento, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  “perfeito” não foi sintetizado, e a nomenclatura mais adequada para os nitretos de carbono empregados em diversas aplicações na literatura é a de nitreto de carbono polimérico (PCN)<sup>1,9</sup>. A principal dificuldade da síntese de nitretos de carbono grafíticos está no processo de polimerização do composto, geralmente feita através da pirólise de precursores de carbono e nitrogênio. A **Figura 4** mostra as etapas de condensação dos precursores até a estrutura final do nitreto de carbono. A principal barreira deste processo está na liberação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) durante a síntese. A alta concentração de amônia no meio desloca o equilíbrio reacional para a produção de compostos menores, ao mesmo tempo, a presença de aminas primárias promove a quebra dos grupos s-triazina<sup>8,13</sup>. Dessa forma, um grande número de defeitos aparece durante a síntese, diminuindo a cristalinidade e a extensão do arranjo 2D do material.



**Figura 4:** Etapas de condensação dos precursores para a formação do nitreto de carbono, mostrando os diferentes intermediários presentes na formação do polímero de nitreto de carbono<sup>1</sup>.

Como uma forma de produzir estruturas mais ordenadas, nitretos de carbonos cristalinos foram obtidos através de sínteses ionotérmicas. Tais sínteses ocorrem através de um tratamento térmico na presença de sais de metais alcalinos, originando estruturas ordenadas de poli(triazina imida) (PTI) ou poli(heptazina imida) (PHI) (**Figura 5**)<sup>14,15</sup>. Estas estruturas se assemelham as descritas anteriormente para o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , porém estes compostos são sais formados durante a síntese, com cátions de metais como contra-íons<sup>15,16</sup>. Inicialmente, misturas de sais foram empregadas (LiCl/KCl, por exemplo)<sup>16,17</sup>, mas um método utilizando apenas um tipo de sal foi desenvolvido por Chen et al.<sup>15</sup> para sintetizar estruturas PHI usando diversos cloretos de metais alcalinos (NaCl, KCl ou CsCl), onde uma reação química entre precursores de nitreto de carbono e o sal ocorre. Este processo leva a presença de íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) intercalados entre as camadas de nitreto de carbono<sup>15; 18-20</sup>. Estas estruturas apresentam alta ordenação e cristalinidade comparada aos materiais sintetizados comumente na literatura<sup>21</sup>, como mostra a **Figura 5**, o que aproxima estes compostos dos estudos teóricos envolvendo os nitretos de carbono grafitico. A presença dos sais durante a síntese garante um maior controle da polimerização e uma melhor esfoliação das camadas do nitreto de carbono, permitindo que as camadas possuam longas distâncias 2D.

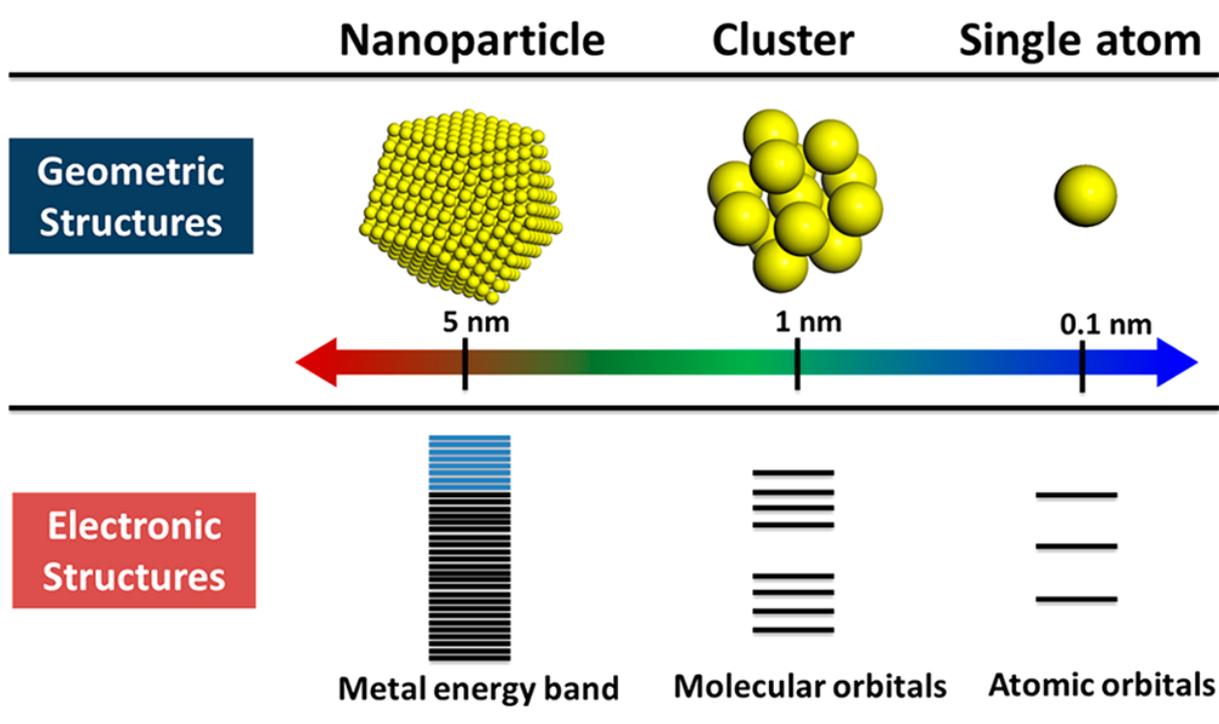


**Figura 5:** Esquematização das estruturas e microscopia de transmissão (TEM) de LMO, GCN, PTI e PHI. LMO: *linear melem oligomers*; GCN: *graphitic carbon nitride*; PTI: poli(triazina imida); PHI: poli(heptazina imida)<sup>21</sup>. Os átomos presentes no centro do PTI e PHI são os cátions presentes nos cloretos utilizados na síntese.

Nitreto de carbono são compostos atóxicos, de baixo custo, alta estabilidade e de fácil síntese, além disso possuem energias de *bandgap* com absorção na região visível do espectro eletromagnético, tendo, assim um grande apelo para a utilização em energias renováveis, como a solar. Os nitreto de carbono sintetizados nesta dissertação foram feitos de acordo com o método descrito por Chen et al.<sup>21</sup>, através da reação da melamina (precursor de C e N) com NaCl. A escolha do sal se deve ao seu menor custo e de sua abundância. Esta reação origina um catalisador com estrutura de poli(heptazina imida) com cátion de Na<sup>+</sup> entre as camadas do nitreto de carbono. A vantagem de trabalhar com este material é sua alta cristalinidade, o que facilita a reprodução de sua síntese, assim como auxilia na identificação dos sítios ativos e a compreensão do mecanismo em reações catalíticas.

## 1.2 Single Atoms

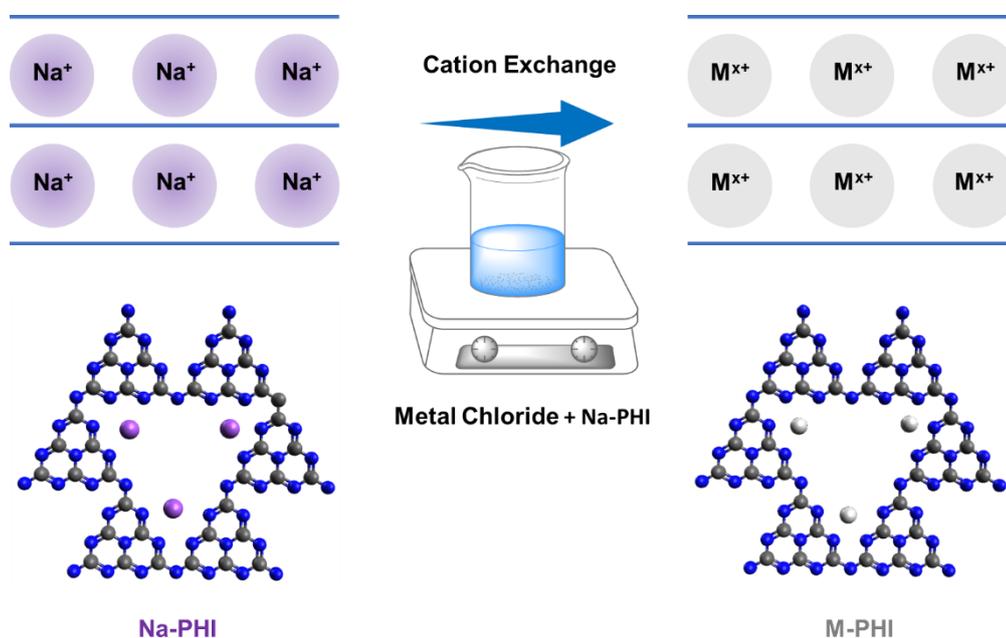
Catalisadores baseados em *single atoms* de metais possuem configurações eletrônicas e distribuição molecular únicas, as quais são desejáveis em conversões químicas. A estabilização de átomos isolados em suportes heterogêneos é uma poderosa estratégia para melhorar o *turnover* catalítico e diminuir a quantidade de metais necessários para catalisar uma reação<sup>22</sup>; <sup>23</sup>. A distribuição eletrônica dos *single atoms* (**Figura 6**) permite uma melhor interação dos orbitais moleculares dos metais com os dos substratos do que em *clusters* ou nanopartículas, dessa forma temos uma maior especificidade dos sítios ativos com os reagentes<sup>24</sup>. Além disso, propriedades de catalisadores homogêneos podem ser alcançadas em sistemas heterogêneos de *single atoms*, com as vantagens intrínsecas de materiais sólidos como estabilidade, separação de fase e reciclagem<sup>22-28</sup>.



**Figura 6:** Geometria e estrutura eletrônica e *single atoms*, *clusters* e nanopartículas<sup>24</sup>.

Diversos estudos produziram *single atoms* em diferentes suportes, como por exemplo, óxidos<sup>29</sup>, MOFs<sup>30</sup>, grafeno<sup>31</sup>, carbonos dopados com N<sup>32</sup> e nitretos de carbono<sup>21</sup>; <sup>25</sup>; <sup>26</sup>; <sup>33</sup>. Polímeros orgânicos são considerados como suportes ideais para uma reação catalítica, uma vez que seus átomos podem alterar sua coordenação de acordo com uma reação desejável.<sup>24</sup>. Como mostrado anteriormente, sais de poli(heptazina imida) ou poli(triazina imida) foram sintetizados através de tratamentos térmicos com cloretos de metais alcalinos, onde cátions

destes metais foram intercalados entre as folhas do nitreto de carbono. Estes cátions, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ , podem ser substituídos por metais de transição como descrito por Savateev et al.<sup>34</sup>. Chen et al. provaram que tais cátions estão imobilizados na estrutura do nitreto de carbono como *single atoms* e podem ser aplicados em reações catalíticas<sup>21</sup>. Recentemente, nosso grupo de pesquisa mostrou que *single atoms* podem ser coordenados na estrutura do nitreto de carbono por um processo simples e reprodutível<sup>33</sup>, com a troca de cátion sendo realizada em meio aquoso e com a formação de ligações químicas entre o metal e o suporte, garantindo que o processo de troca seja irreversível e que esses átomos se fixem no catalisador (**Figura 7**). O processo se estende desde metais nobres (Pt, Pd e Au) até metais da primeira série de transição (Fe, Co, Ni e Cu). Mais descrições do procedimento serão dispostas na parte de materiais de métodos.

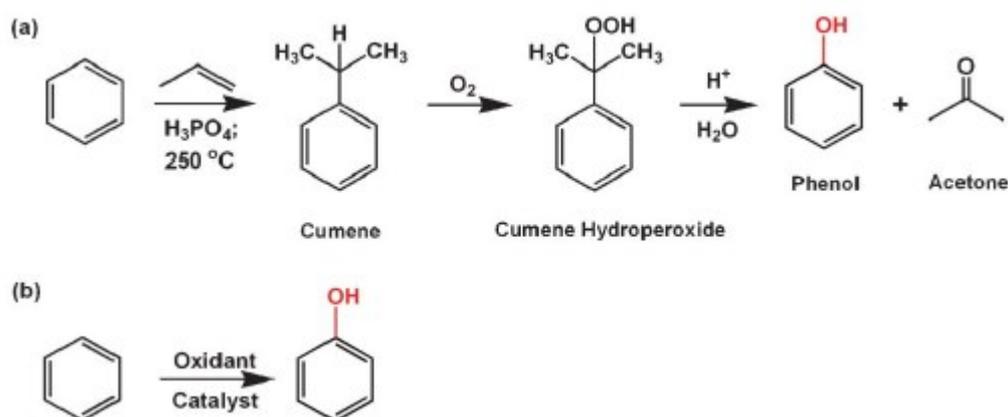


**Figura 7:** Esquematização do procedimento experimental para troca de cátions na estrutura do nitreto de carbono. M: metal.

A síntese de materiais com *single atoms* é um tópico em ascensão, principalmente no ramo da catálise, e desenvolver catalisadores de fácil manipulação e síntese é essencial para se garantir um controle sobre as propriedades químicas desejadas. Neste trabalho, sintetizamos nitretos de carbono altamente cristalinos, na forma de poli(heptazina imida) (PHI), com estruturas próximas as previstas para o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e coordenamos metais isolados em sua estrutura. Diferentes metais foram inseridos no PHI e, de acordo com suas características catalíticas, foram aplicados em diversas reações, atuando como catalisadores em processos de grande interesse econômico e industrial. As reações químicas escolhidas para aplicar os catalisadores sintetizados estão descritas nas próximas seções.

### 1.3 Oxidação do Benzeno para Fenol

Atuando como uma das principais matérias-primas da indústria química, o fenol é um composto orgânico de grande importância para a fabricação de medicamentos, corantes, resinas, pesticidas, etc<sup>35-41</sup>. Atualmente, o processo industrial de síntese do fenol envolve a produção do cumeno a partir de uma reação de alquilação do benzeno com o propeno (**Figura 8a**)<sup>41; 42</sup>. O cumeno é um composto inflamável produzido sob temperaturas e pressões relativamente altas cuja etapa de oxidação, conhecida como processo Hock, consiste na obtenção do hidroperóxido de cumila a partir de  $O_2$ <sup>43</sup>. O hidroperóxido de cumila (HPC) é um intermediário perigoso devido a sua instabilidade e alta inflamabilidade, sendo bastante reativo na presença de ácidos, metais ou impurezas<sup>44</sup>. A etapa de quebra do HPC origina fenol e acetona como produtos, em meio ácido<sup>41</sup>.



**Figura 8:** Síntese industrial do fenol pelo processo cumeno (a) e rota direta de oxidação do benzeno a fenol (b)<sup>41</sup>.

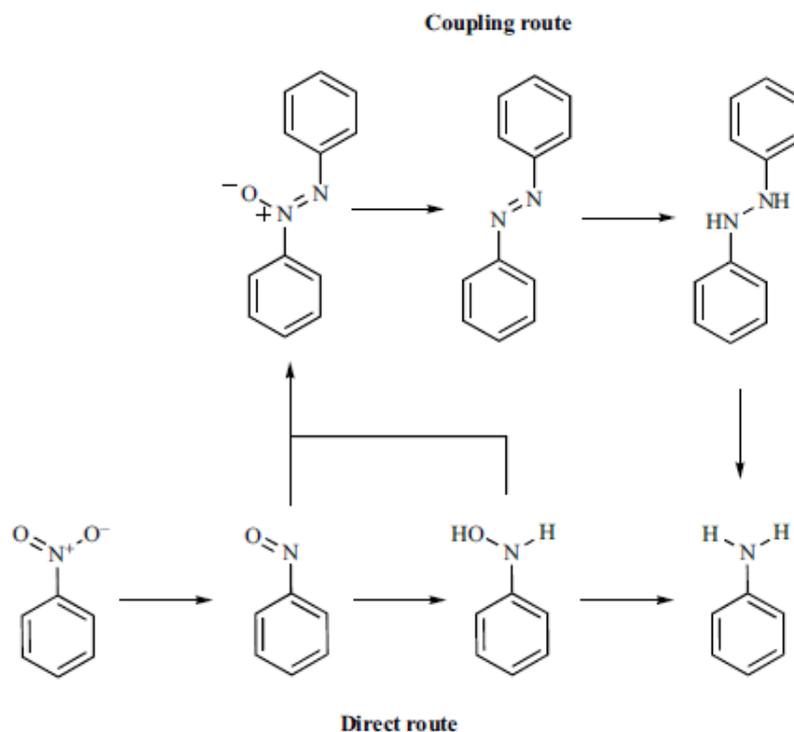
O processo Hock possui algumas desvantagens, entre elas destacam-se o baixo rendimento para a produção fenol (5%), alto consumo de energia e formação de subprodutos como acetona, benzoquinona e hidroquinona<sup>42</sup>. A síntese do fenol pode ser realizada via outros processos, mas todos esbarram em diversos problemas como segurança, rendimento e elevado custo. O desenvolvimento de um processo em etapa única (**Figura 8b**) que converta o benzeno a fenol é de grande importância para a indústria química, mais ainda, é necessário que este processo seja simples, de baixo custo e com risco minimizados e, principalmente, com altos rendimentos.

Durante as últimas décadas, diversos trabalhos tem focado em utilizar catalisadores na conversão do benzeno utilizando diferentes oxidantes como  $H_2O_2$ <sup>37</sup>,  $O_2$ <sup>38</sup>, etc. A utilização da

luz para direcionar reações químicas, processo conhecido como fotocatalise, também foi empregado nesta reação por alguns autores<sup>35-37; 39</sup>. Recentemente, alguns trabalhos evidenciaram que *single atoms* de ferro podem ser sítios bastante poderosos e seletivos para a produção de fenol<sup>45</sup>. Em especial, Pan et al. mostraram que sítios de Fe em materiais de N e C são altamente seletivos para esta reação na presença de peróxido de hidrogênio<sup>46</sup>. Desta forma, devido a similaridade do ambiente químico para coordenação do ferro, acreditamos que o nitreto de carbono pode ser um ótimo candidato para estabilizar átomos isolados de Fe e catalisar a reação de oxidação do benzeno a fenol. Além disso, como o nitreto de carbono é um semicondutor com absorção de radiações no espectro visível, é importante avaliar a influência da luz neste processo, verificando se a atividade do fotocatalisador é aumentada nessas condições.

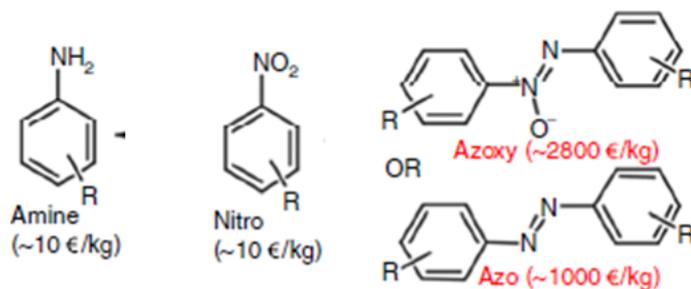
## 1.4 Redução do Nitrobenzeno

A redução do nitrobenzeno é um processo importante na indústria química, uma vez que gera produtos bastante valiosos e essenciais para a fabricação de diversos compostos químicos. A anilina, por exemplo, é um intermediário para a produção de fármacos, pigmentos, polímeros, entre outros<sup>47-50</sup>. A anilina é formada pela hidrogenação completa do nitrobenzeno e diversos metais e suportes já foram relatados na literatura como capazes de hidrogenar o nitrobenzeno. Agentes redutores como  $\text{NaBH}_4$ <sup>51</sup>,  $\text{N}_2\text{H}_4$ <sup>52</sup>,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ <sup>53</sup>, assim como hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ )<sup>47,48</sup>, foram utilizados para gerar anilina. A **Figura 9** ilustra o mecanismo de reação para redução do nitrobenzeno, diferentes etapas podem estar envolvidas até a produção de anilina. A rota direta envolve a sucessiva hidrogenação de moléculas de nitrobenzeno, enquanto que a rota de acoplamento gera compostos com ligações  $\text{N}=\text{N}$ <sup>51; 54</sup>.



**Figura 9:** Mecanismo de redução do nitrobenzeno por rota direta a anilina (em baixo) e rota de acoplamento (em cima)<sup>54</sup>.

O processo de redução do nitrobenzeno possui diversos intermediários, como mostra a **Figura 9**, em especial, o azobenzeno e azoxybenzeno possuem um alto valor agregado<sup>55; 56</sup>. Compostos azo e azoxi são importantes precursores para indústria de corantes, aditivos, eletrônicos e de polímeros<sup>55; 57-60</sup>. Estes compostos possuem um valor agregado maior que o nitrobenzeno e a anilina (**Figura 10**) e, dessa forma, desenvolver métodos que para a obtenção destes compostos é de extrema importância para a química fina.



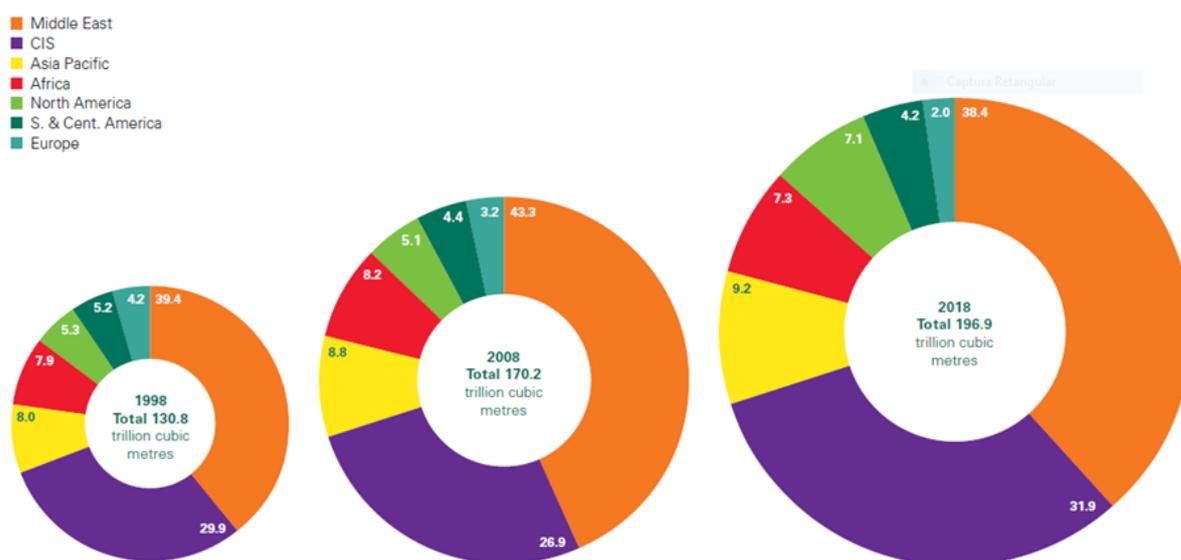
**Figura 10:** Valores comerciais de derivados da anilina, nitrobenzeno, azo e azoxybenzeno (em €/kg). Adaptado de Dai et al.<sup>55</sup>.

Neste trabalho, avaliamos a atividade de diferentes metais coordenados no PHI em reações de redução do nitrobenzeno, verificamos que o catalisador Ni-PHI apresentou uma alta seletividade para a produção de compostos de acoplamento do nitrobenzeno, em especial

azobenzeno, na presença de  $\text{NaBH}_4$  como redutor. A investigação do mecanismo reacional também foi realizada.

## 1.5 Oxidação do Metano

O metano ( $\text{CH}_4$ ) é o hidrocarboneto mais simples e abundante na natureza. O metano é encontrado principalmente no gás natural (84,6-96 v/v %), uma mistura comumente usada como gás de cozinha, para aquecimento de ambientes e água, produção de energia elétrica e como molécula base para síntese na indústria química<sup>61,62</sup>. Em 2019, de acordo com a *BP Statistical Review of World Energy*, as reservas totais comprovadas de gás natural foram de 196,9 trilhões de metros cúbicos em todo o mundo (**Figura 11**)<sup>63</sup>. Além disso, hidratos de gás natural (NGH) são reservas emergentes de metano que podem transformar o gás natural no principal suprimento global de energia. Estima-se que os reservatórios de NGH sejam mais que o dobro de todos os outros combustíveis fósseis existentes<sup>64</sup>.



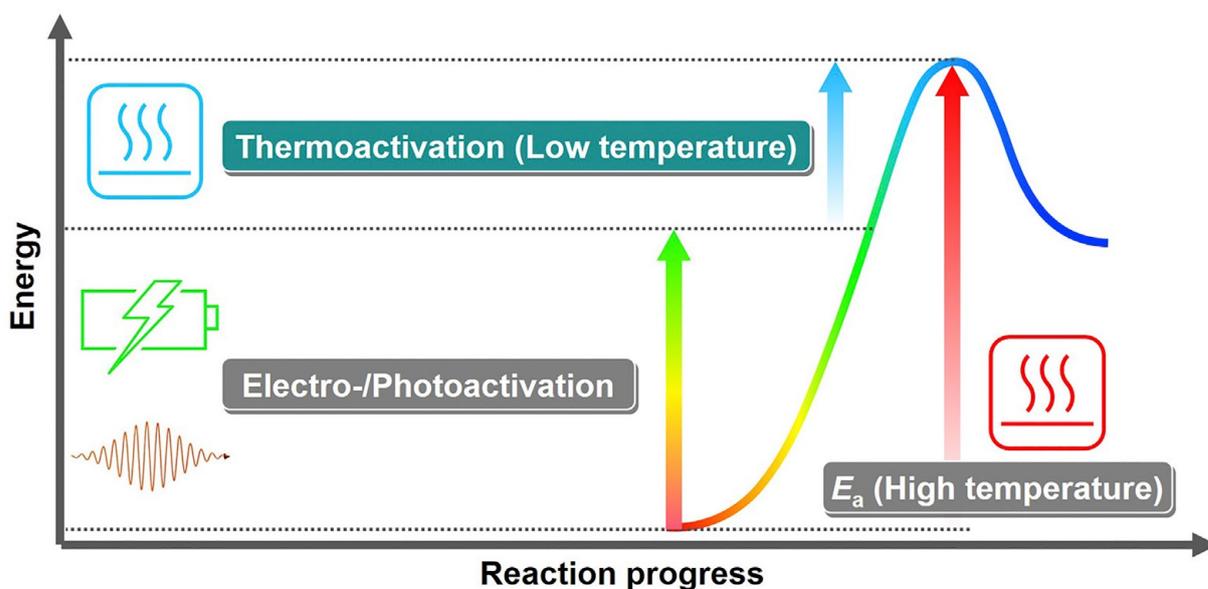
**Figura 11:** Distribuição das reservas existentes de gás natural em 1998, 2008 e 2018<sup>63</sup>.

Apesar de todas as enormes reservas de gás natural, o metano é um gás de efeito estufa, e a sua liberação na atmosfera afeta o clima, contribuindo para o aquecimento global<sup>62; 65-67</sup>. O metano tem um potencial de aquecimento global 25 vezes maior do que o  $\text{CO}_2$ <sup>65; 67</sup> e, muitas vezes, campos de exploração de petróleo queimam metano para produzir dióxido de carbono, com o objetivo de reduzir danos para a atmosfera<sup>65</sup>. Assim, considerando sua abundância e sua

nocividade, é necessário buscar estratégias para converter o metano em produtos de maior valor agregado.

Atualmente, os processos de conversão do metano envolvem sua reação com água (reforma a vapor) em altas temperaturas (827 °C) produzindo o gás de síntese (uma mistura de CO e H<sub>2</sub>) com custos operacionais e de manutenção notáveis<sup>65</sup>. O gás de síntese pode ser convertido em metanol através do processo Fischer-Tropsch, uma reação catalítica a pressões elevadas (50-100 bar) e temperaturas não-brandas (200-300°C)<sup>68</sup>. A produção de metanol para outros líquidos orgânicos é essencial para solucionar problemas de transporte do gás natural na forma gasosa em dutos industriais<sup>65</sup>. O desenvolvimento de técnicas de conversão direta do metano para compostos líquidos é de suma importância para aproveitar o excesso de gás natural nas reservas globais<sup>62; 65; 66; 69; 70</sup>.

Como a maioria dos processos atuais requerem altas pressões e/ou temperaturas para ativar e converter o metano em outros produtos químicos, a fotocatalise surge como uma abordagem branda para conduzir essas reações (**Figura 12**)<sup>67; 69; 71-75</sup>. Assim, neste trabalho, realizamos a utilização de *single atoms* coordenados em nitretos de carbono cristalinos para converter metano em produtos oxigenados líquidos, como metanol ou etanol. Empregamos a luz visível (o principal componente do espectro solar) para ativar os fotocatalisadores e direcionar as reações de conversão do metano. Em especial, o Cu-PHI mostrou um desempenho superior aos demais para a produção de metanol como será descrito nas próximas seções.



**Figura 12:** Ilustração esquemática de um diagrama de energia para ativação de metano em baixas temperaturas por eletro ou fotoativação. O processo de fotoativação não precisa de altas

temperaturas para ativar o metano, pois a luz pode fornecer energia para impulsionar essa reação<sup>69</sup>

## 2 CAPÍTULO 1: FOTO-OXIDAÇÃO DO BENZENO

### 1.6 Objetivos

- Síntese do nitreto de carbono cristalino em sua forma poli(heptazina imida) (PHI);
- Coordenação de metais de transição (Fe, nesta seção) no PHI;
- Caracterização dos catalisadores e investigação do ambiente químico do metal;
- Aplicação do Fe-PHI em reações de foto-oxidação do benzeno.

### 1.7 Materiais e Métodos

#### 1.7.1 Síntese do Catalisador

Na-PHI foi preparado pelo método relatado por Chen et al.<sup>15</sup> utilizando melamina (1 g) e NaCl (10 g). A mistura foi inserida em um cadinho de porcelana e foi aquecida em uma estufa sob fluxo constante de nitrogênio (5 L.min<sup>-1</sup>) a 600°C a uma taxa de aquecimento de 2,3 °C.min<sup>-1</sup>, mantida a 600°C por 4 h. O produto foi removido do cadinho, lavado com água deionizada (1 L) e filtrado. Em seguida, foi seco durante 8h em estufa a 60°C sob vácuo. A síntese do nitreto de carbono polimérico (PCN) foi realizada através do mesmo procedimento, exceto pela não adição de NaCl no meio.

Os íons Fe<sup>3+</sup> foram introduzidos na estrutura PHI pelo método de troca de cátions. Para sintetizar o Fe-PHI (0,1%), Na-PHI (0,1 g) foi adicionado em uma solução de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e a mistura foi sonicada por 30 min. A concentração do FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O utilizada de acordo com a concentração de ferro obtida no material resultante é apresentada na **Tabela 1** (presente em Resultados e Discussão). Em seguida, o Fe-PHI foi extensamente lavado com água deionizada (aproximadamente 12 mL). Os fotocatalisadores foram separados por centrifugação em tubo plástico de 2 mL (8.000 rpm, por 5 min) e secos durante a noite em estufa a 60°C. Outros metais (Pt, Ni, Co, etc) foram inseridos pelo mesmo procedimento, alterando-se apenas o cloreto do metal desejado.

### 1.7.2 Caracterização dos Catalisadores

Os padrões de difração de raios-X de pó foram registrados em difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector do tipo cintilador com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) aplicando passo  $2\theta$  de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 3s por etapa. Os espectros de absorção UV-vis foram adquiridos usando Shimadzu UV 2600 no modo de refletância difusa. Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro Varian1000 FT-IR equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . A análise de combustão elementar foi realizada usando um dispositivo Vario Micro. A espectrometria de emissão ótica-plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) foi realizada usando um instrumento Horiba Ultra 2 equipado com detector de tubo fotomultiplicador.

As medições de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram realizadas com um espectrômetro EPR de banda X MiniScope (MS400 Magnettech GmbH) operando a cerca de 9,42–9,44 GHz de frequência de campo. Para as amostras em suspensão, adicionou-se DMPO (2  $\mu\text{L}$ ) a uma mistura do fotocatalisador em acetonitrila (0,5 ml),  $\text{H}_2\text{O}_2$  e benzeno, na mesma proporção do teste fotocatalítico. Para amostras de pó,  $\text{N}_2$  líquido foi usado para manter a temperatura em 77 K. As condições selecionadas foram: número de pontos: 4096, amplitude de modulação: 0,15 mT, potência: 10 mW, ganho: 5. Para a irradiação, uma fonte de luz spot (lâmpada de 200 W Hg-Xe) com irradiação UV (300–450 nm).

Os dados de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS) foram coletados em BL01C1 em Taiwan Light Source usando o modo de fluorescência, com um tempo médio de varredura de 45 minutos. Os softwares ARTEMIS e ATHENA foram utilizados para tratamento e análise dos dados. O ajuste wavelet foi realizado usando o software HAMA. Os parâmetros de ajuste detalhados estão resumidos no APÊNDICE **Tabela A1**.

Para imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), uma suspensão da amostra em etanol foi sonicada por 10 minutos e depois lançada em uma grade de Cu com um suporte de carbono rendado e seca por 5 minutos. MEV foi realizado usando um duplo Cs corrigido JEOL JEM-ARM200F (S)TEM operado a 80 kV e equipado com uma pistola de emissão de campo frio e um detector de raios X dispersivo de energia de desvio de silício (EDX) de alto ângulo (ângulo sólido até  $0,98$  esterradianos com uma área de detecção de  $100\text{ mm}^2$ ). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular (AC-HAADF-STEM, sigla do inglês *Aberration-corrected high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*) foram coletadas em um

semiângulo de convergência de sonda de 25 mrad. O procedimento de “chuveiro de feixe” foi realizado por 30 minutos para reduzir a contaminação por hidrocarbonetos durante as imagens subsequentes em alta ampliação.

Os espectros Raman foram registrados usando um microscópio Raman confocal alpha300 (WITec) acoplado a uma excitação de laser no comprimento de onda de 785 nm. O feixe de laser foi focado através de uma lente objetiva de microscópio Nikon 20×. Os espectros Raman foram medidos com um tempo de integração de 10 segundos sob potências de laser de excitação de 60 mW, respectivamente. Os espectros foram adquiridos com um detector Andor CCD DU401 A-BV resfriado termoeletricamente colocado atrás do espectrômetro UHTS 300 da WITec com uma resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ . A banda Raman de uma pastilha de silício a  $520\text{ cm}^{-1}$  foi usada para calibrar o espectrômetro. Os experimentos sob condições reacionais foram realizados inserindo a parte inferior da mistura de reação (altamente concentrada em catalisador) sobre uma lâmina de microscópio de vidro.

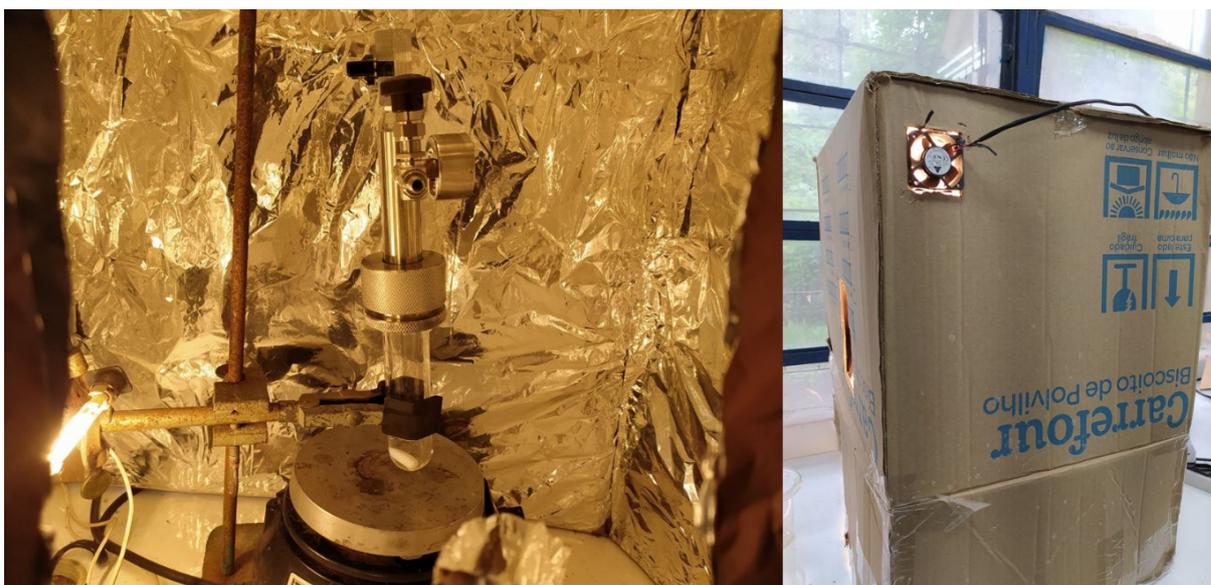
As medidas de Mott-Schottky foram realizadas em um sistema Biologic MPG-2 usando uma configuração de 3 eletrodos consistindo de um fio de Pt funcionando como contra-eletrodo, um Ag/AgCl como eletrodo de referência, e óxido de estanho dopado com F (FTO) de vidro revestido com o material como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi preparado em vidro FTO que foi limpo por sonicação em etanol por 30 min e seco a 353 K. O limite do vidro FTO foi protegido com fita adesiva. A amostra de 3 mg foi dispersa em 0,2 mL de água por sonicação para obter uma mistura de pasta com 20  $\mu\text{L}$  de Nafion. A pasta foi espalhada em vidro FTO pré-tratado. Após a secagem ao ar, a fita adesiva foi removida e o eletrodo de trabalho foi ainda seco a 393 K por 2 h para melhorar a adesão.

Os experimentos de voltametria cíclica foram executados em um sistema Biologic MPG-2 usando uma configuração de 3 eletrodos consistindo de um fio de Pt funcionando como contra-eletrodo, um Ag/AgCl como eletrodo de referência e um GC de 5 mm revestido com o material como eletrodo de trabalho. Uma pasta foi preparada usando 3 mg de amostra e 20  $\mu\text{L}$  de Nafion como aglutinante em 0,2 mL de água, a mistura foi sonicada por 30 min. Os eletrodos de trabalho foram preparados por gotejamento de 7  $\mu\text{L}$  da pasta em cima do eletrodo de carbono vítreo. Finalmente, o eletrodo foi seco durante a noite em uma estufa a 60 °C. O eletrólito utilizado foi uma solução de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio 0,1 M em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Antes de cada experimento, 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) foram adicionados ao eletrólito (concentração final de 0,05 M) e o oxigênio foi borbulhado por pelo menos 10 min. Os voltamogramas cíclicos foram registrados de -0,1 V a 1,6 V a uma taxa de varredura de 5 mV/s no escuro e sob irradiação de luz (410 nm).

As medições de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um ThermoScientific Escalab 250 Xi. Uma fonte de raios-X Al K $\alpha$  microfocada e monocromática (1486,68 eV) e um tamanho de ponto de 400  $\mu$ m foram usados na análise. As amostras foram preparadas com fita de carbono. LiCl foi adicionado a cada amostra para calibrar as energias de ligação para Li. O software ThermoScientific Advantage foi usado para analisar os espectros resultantes.

### 1.7.3 Testes Fotocatalíticos

A reação de oxidação do benzeno foi realizada em um reator de vidro de 50,0 mL com uma lâmpada halógena de 400 W como fonte de luz (**Figura 13**). Em cada teste, foram adicionados Fe-PHI (10 mg), benzeno (0,1 mL), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 mL, 30% v/v) e CH<sub>3</sub>CN (3 mL). Após a reação, foi adicionado dodecano (50  $\mu$ L) como padrão interno com 1,5 mL de THF (4 °C).



**Figura 13:** Imagens do sistema reacional utilizado para as reações de foto-oxidação do benzeno. Imagem do interior da caixa (esquerda) e do exterior (direita).

Os produtos da reação foram analisados com GC e GC-MS. O rendimento de fenol foi calculado como descrito abaixo:

$$\text{Rendimento de Fenol} = \frac{\text{mols de fenol}}{\text{mols de benzeno inicial}} \times 100\%$$

Enquanto que a seletividade do fenol foi calculada como segue:

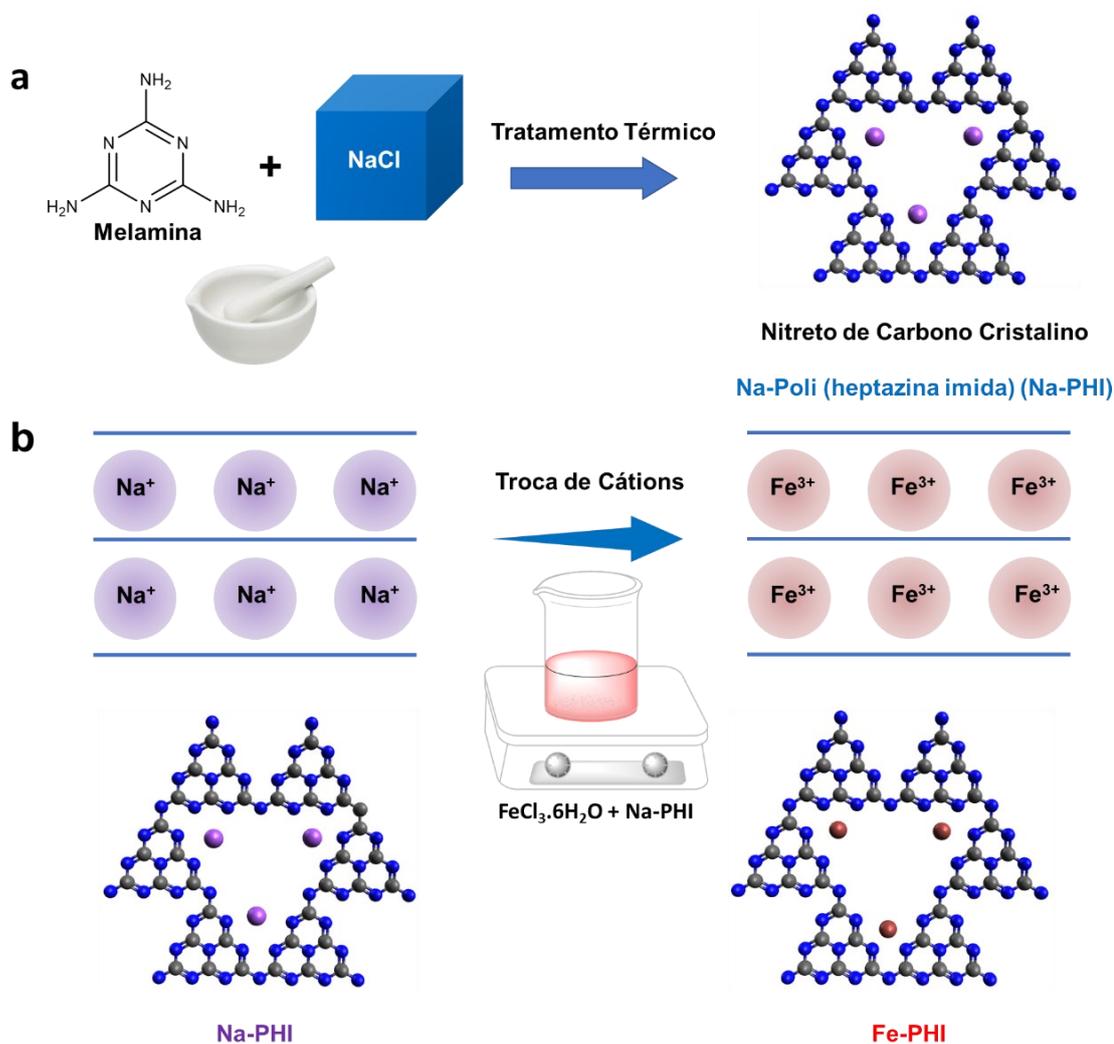
$$\text{Sel. Fenol} = \frac{\text{mols de fenol formado}}{\text{mols formados (fenol + benzoquinona + hidroquinona)}} \times 100\%$$

Experimentos utilizando diferentes capturadores de radicais (EDTA como sequestrador de buracos fotogerados, persulfato de potássio como sequestrador de elétrons e álcool terc-butílico como sequestrador de radicais hidroxila) foram realizados sob as mesmas condições descritas acima, exceto pela adição dos capturadores (0,05 M no solvente correspondente) no sistema de reação.

## 1.8 Resultados e Discussão

### 1.8.1 Caracterização do Catalisador

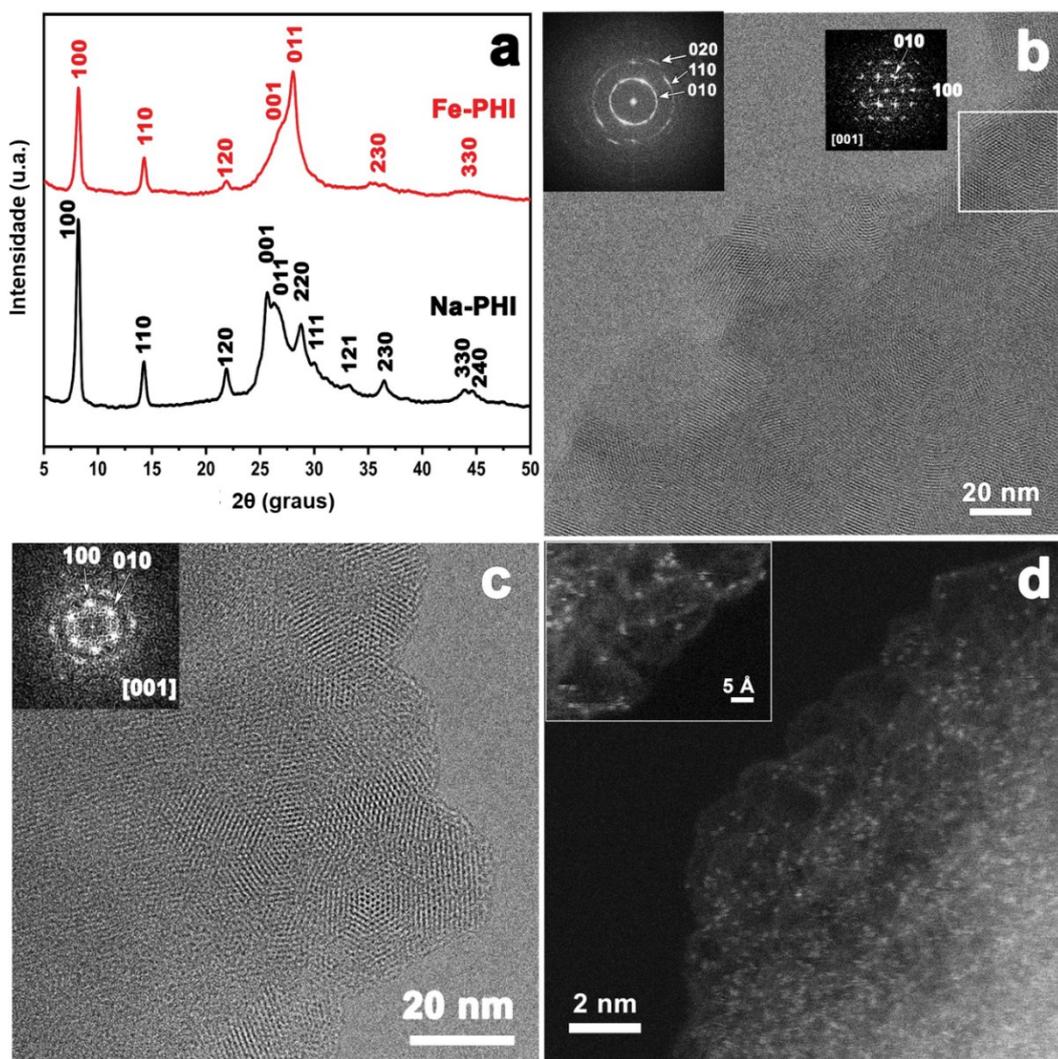
Os materiais utilizados foram obtidos por meio de sínteses ionotérmicas utilizando uma mistura de NaCl e Melamina na proporção 10 para 1 (m/m), respectivamente, e aquecendo-a em uma mufla a 600 °C (2.3 °C.min<sup>-1</sup>) por 4 horas (**Figura 14a**). Desse modo, catalisadores com estruturas poli (heptazina imida) (PHI) foram formados com a presença de íons Na<sup>+</sup> entre as unidades de heptazina, o material final foi denominado como Na-PHI. Com isso, através de um simples método de troca iônica, cátions de Na<sup>+</sup> são trocados por Fe<sup>3+</sup>, os quais são inseridos na matriz do nitrato de carbono. A **Figura 14b** ilustra o processo de troca iônicas de íons Na<sup>+</sup> por Fe<sup>3+</sup>. O catalisador obtido desta etapa é nomeado como Fe-PHI.



**Figura 14:** Esquemática do processo de síntese do catalisador; (a) Síntese do nitreto de carbono cristalino (Na-PHI) e (b) esquema de troca de cátions dos ions Na<sup>+</sup> por Fe<sup>3+</sup>.

As estruturas cristalinas de Na-PHI e Fe-PHI foram analisadas usando difração de raios X em pó (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) (**Figura 15a-c**). As imagens de HR-TEM mostram a alta organização dos catalisadores, indicando que o método de síntese empregado possui vantagens em relação ao método clássico de fabricação de nitretos de carbono (vide DRX do nitreto polimérico presente no APÊNDICE **Figura A1**). Padrões de DRX e da transformada rápida de Fourier (FFT) do Na-PHI e do Fe-PHI podem ser indexados em uma rede hexagonal (grupo espacial P<sub>31m</sub>). As posições das reflexões h00 e hk0 nos padrões de DRX são as mesmas para ambos os catalisadores, indicando que a estrutura 2D das camadas PHI é preservada durante a reação de troca iônica. As camadas do PHI são empacotadas umas sobre as outras ao longo da direção c. A microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo corrigida de aberração (AC-

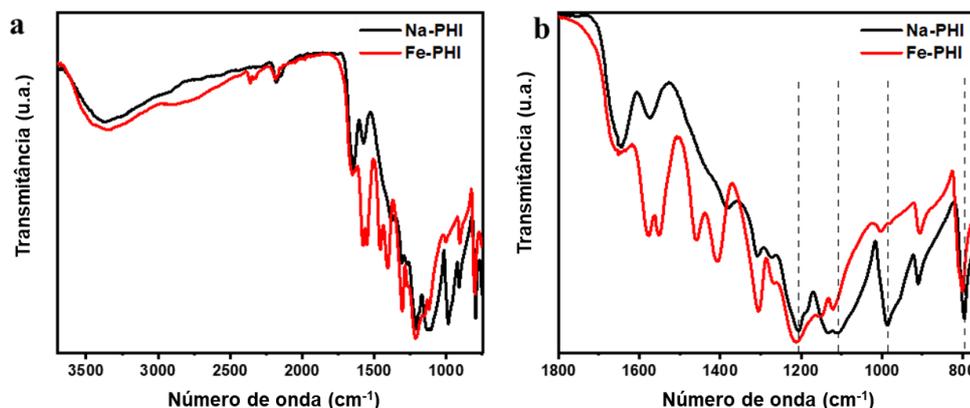
HAADF-STEM) confirma a presença de *single-atoms* de Fe na estrutura do Fe-PHI, como indicado na **Figura 15d**.



**Figura 15:** (a) Padrões de DRX em pó para Na-PHI e Fe-PHI; (b) imagem HR-TEM do Na-PHI; a transformada rápida de Fourier (FFT) correspondente é fornecida na inserção (esquerda); a área aproximada de um grão e o padrão FFT correspondente são mostrados na inserção à direita, os padrões são indexados em uma rede hexagonal. (c) imagem HR-TEM do Fe-PHI e a FFT correspondente (esquerda) indexada em uma rede hexagonal; (d) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular do Fe-PHI mostrando *single-atoms* do metal (os átomos isolados são sinalizados pelos pontos claros na imagem).

Uma evidência inicial de que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão fortemente coordenados na estrutura do PHI é obtida pela análise dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de Na-PHI e Fe-PHI (**Figura 16**). Neles, foi observado um deslocamento para menores números de onda (menor energia) das bandas vibracionais relacionadas à estrutura do PHI após a troca

catiônica, sugerindo que o metal introduzido na estrutura é coordenado. Além disso, a troca de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do PHI é irreversível, uma vez que o Fe-PHI é formado, o mesmo não pode ser convertido novamente em Na-PHI após tratamento com uma solução aquosa de íons  $\text{Na}^+$ .



**Figura 16:** (a) Espectros de FT-IR do Na-PHI e Fe-PHI. (b) espectros de FT-IR ampliados para uma melhor visualização dos deslocamentos das bandas relativas, indicando uma coordenação do metal central na estrutura do nitreto de carbono.

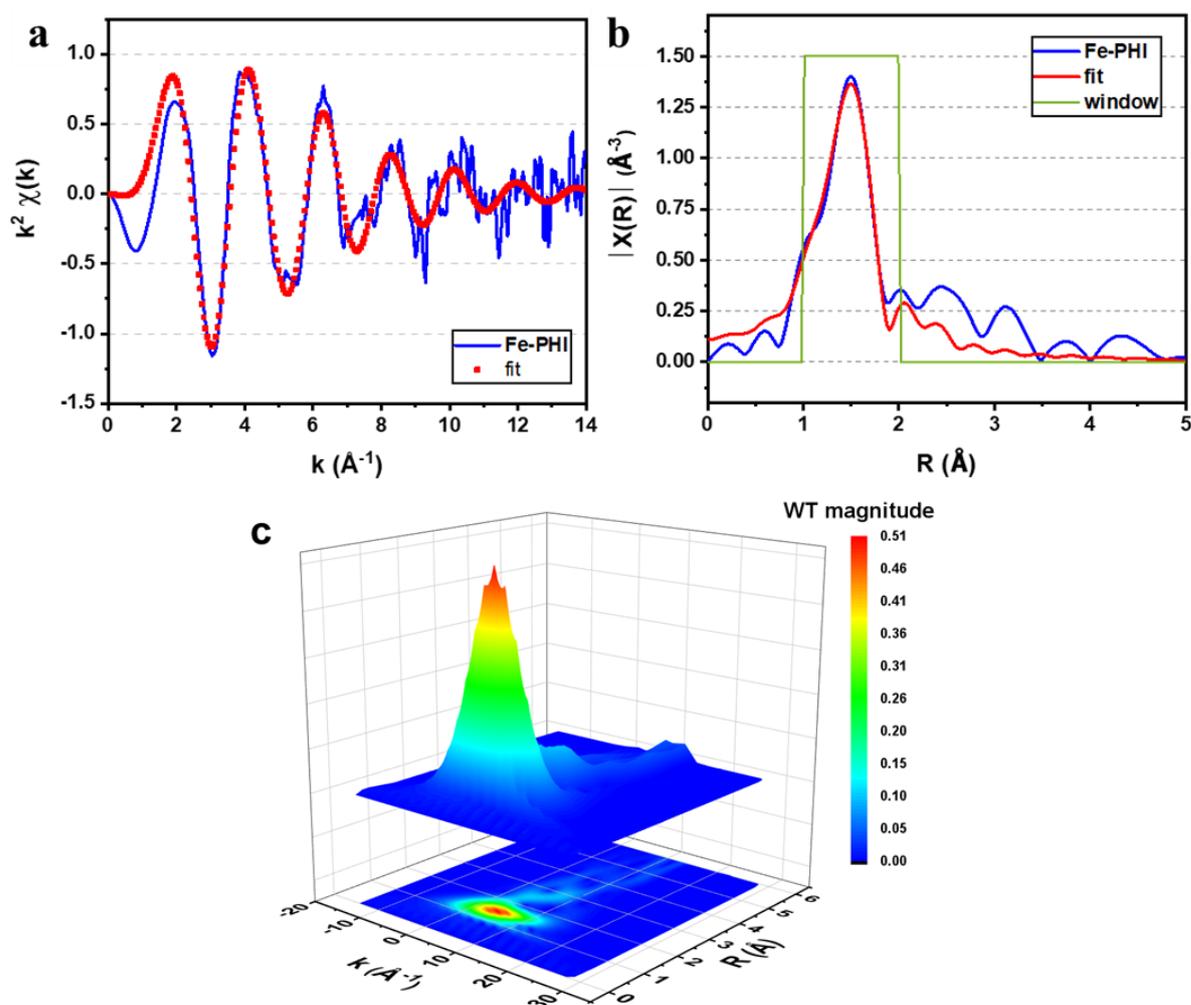
A quantidade de metal inserido no nitreto de carbono depende da concentração da solução. A **Tabela 1** organiza os dados obtidos por ICP-OES para os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no material a partir de cada concentração inicial. Verificamos que a presença de *single atoms* no material está diretamente ligada com a quantidade de ferro, amostras com teor acima de 2% mostram ilhas de  $\text{FeOOH}$  ao longo do catalisador (vide XPS no APÊNDICE **Figura A2**)

**Tabela 1:** Quantidade de Fe medida por ICP-OES para catalisadores feitos em diferentes concentrações iniciais de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Concentração da Solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Quantidade de Ferro (m/m %)
40	5.54
20	1.88
10	0.94
5	0.50
1.0	0.13
0.5	0.02

Para uma investigação detalhada do ambiente químico dos metais de Fe, análises da técnica de estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS) foram realizadas e seu resultado é mostrado na **Figura 17a**, assim como suas transformadas de Fourier (FTs) e de

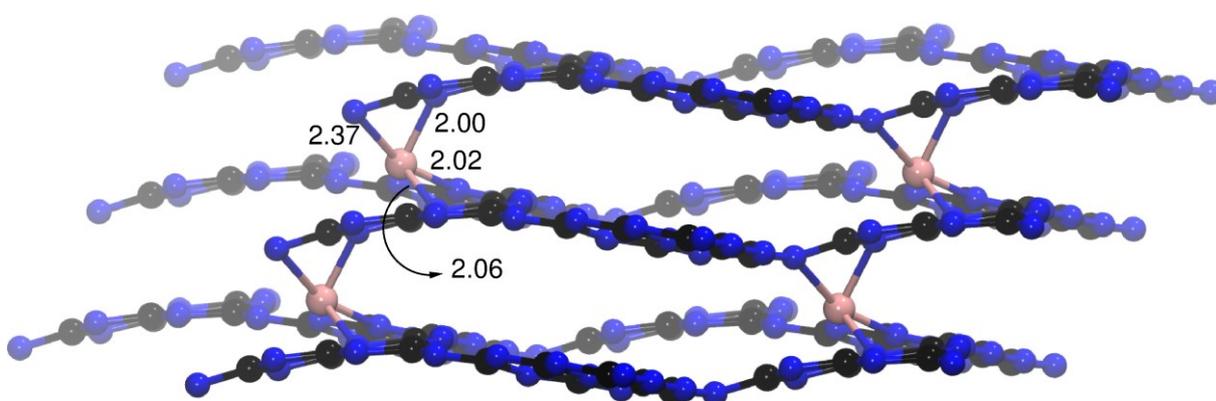
wavelet (WTs) são mostradas na **Figura 17b** e **17c**, respectivamente. Como ilustra a **Figura 17b**, o primeiro pico corresponde à contribuição da ligação Fe-N, com um comprimento de ligação ajustado de  $2,02(\pm 0,1)$  Å, o qual pode ser atribuído à primeira de coordenação da camada Fe-N. A transformada de wavelet para análises de EXAFS permite verificar a dependência de energia ao longo dos eixos x e y, fornecendo maiores informações sobre o espaço onde os átomos estão situados<sup>76; 77</sup>. A **Figura 17c** indica um máximo de intensidade da transformada de WT próximo a  $5,0$  Å<sup>-1</sup>, valor que corresponde a comprimentos de ligação resolvidos entre  $1,0$ - $2,0$  Å. Em contraste, uma intensidade de WT máxima em  $7,5$  Å<sup>-1</sup>, valor correspondente a ligações Fe-Fe (distâncias de  $2,5$ - $3,0$  Å) não é detectada, sugerindo que os átomos de Fe existem como *single atoms* no material. O número de coordenação do Fe é determinado como  $4,8 (\pm 0,5)$ , o que está de acordo com a estrutura otimizada por DFT. Como o EXAFS não permite a diferenciação entre ligações Fe-O e Fe-N, a presença de ligações Fe-O devido a água de cristalização não pode ser excluída.



**Figura 17:** a) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Fe (azul) e seu ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI 0.1%, mostrado no espaço k ponderado com  $k^2$ . (b)

EXAFS da borda k do Fe (azul) e ajuste de curva (vermelho) para Fe-PHI, mostrado no espaço R ponderado com k<sup>2</sup>. (c) Transformada wavelet para sinal EXAFS ponderado com k<sup>2</sup>.

Os cálculos da teoria funcional da densidade periódica (DFT) polarizada por spin fornecem detalhes sobre a estrutura atômica de menor energia do Fe-PHI. As simulações DFT sugerem que os íons Fe<sup>3+</sup> estão localizados entre as camadas do PHI. Os íons Fe<sup>3+</sup> são coordenados a quatro átomos de N, dois de cada camada PHI (**Figura 18**). Análises de carga indicam que a camada do PHI é carregada negativamente, a inserção de átomos de Fe é favorecida devido ao contrabalanceamento das cargas.



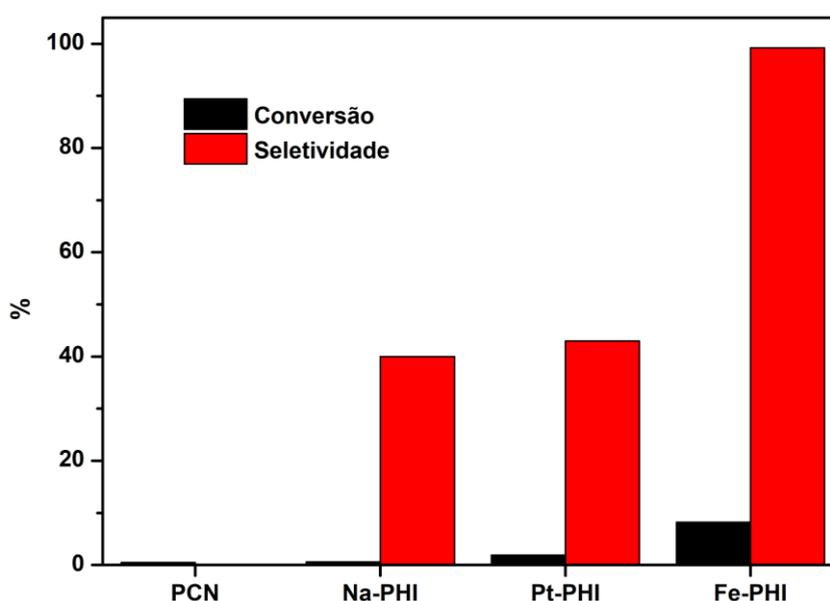
**Figura 18:** Estrutura atômica do Fe-PHI obtida a partir da simulação DFT polarizada por spin. As distâncias entre os átomos de Fe e os átomos de N mais próximos são marcadas em unidades Å. Cor dos átomos: C-preto, N-azul e Fe-rosa.

### 1.8.2 Testes Fotocatalíticos

Baseando-se em outros trabalhos que utilizam *single atoms* de Fe suportados, testes catalíticos para a reação de oxidação do benzeno a fenol foram realizados com o Fe-PHI. O objetivo era avaliar a atividade deste material para reações oxidativas. Os testes foram realizados sob radiação visível usando uma lâmpada halógena de 400 W, o uso da luz se deve ao fato de o nitreto de carbono ser um semicondutor com energia de *bandgap* adequada para excitação na região visível do espectro eletromagnético (APÊNDICE **Figura A3**). Devido à alta intensidade da fonte luminosa, um leve aquecimento do sistema foi verificado, dessa forma, as reações ocorreram sob uma temperatura constante de 60 °C. Uma vez que o benzeno é um composto apolar, a utilização da água como solvente não promove uma homogeneização do substrato, dessa forma, testes em água geram produtos de polimerização do benzeno no meio

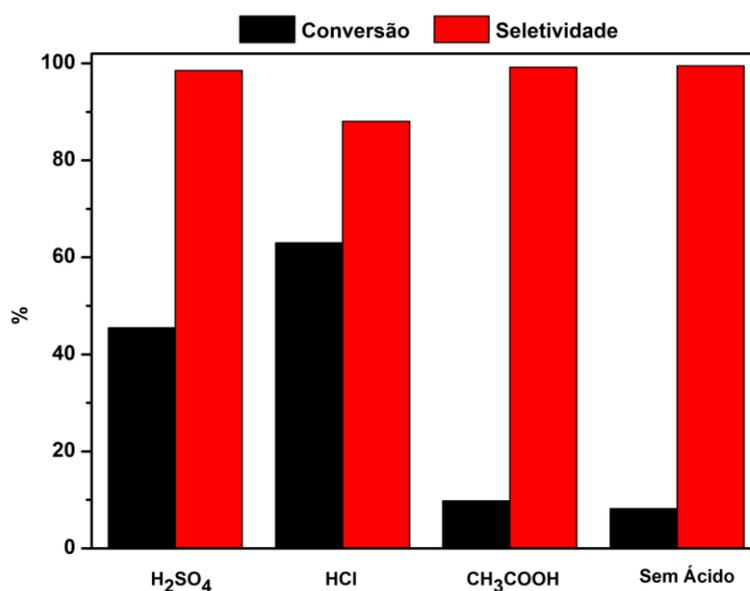
reacional. A acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) foi o solvente adequado para os testes uma vez que é miscível com o benzeno. Peróxido de hidrogênio foi usado como oxidante nas reações.

Inicialmente, diversos catalisadores foram testados, a **Figura 19** mostra os dados de conversão e seletividade da reação com diferentes catalisadores para a oxidação do benzeno a fenol. Catalisadores como PCN (nitreto de carbono polimérico), Na-PHI, Ni-PHI e Co-PHI apresentam baixa atividade para reação, fornecendo valores de conversão abaixo do 1%. Pt-PHI apresenta uma conversão em torno de 2%, mas com baixa seletividade para fenol. O Fe-PHI, em contrapartida, apresenta uma pronunciada atividade catalítica, com um rendimento de 8,5% com uma seletividade de 99% para fenol.



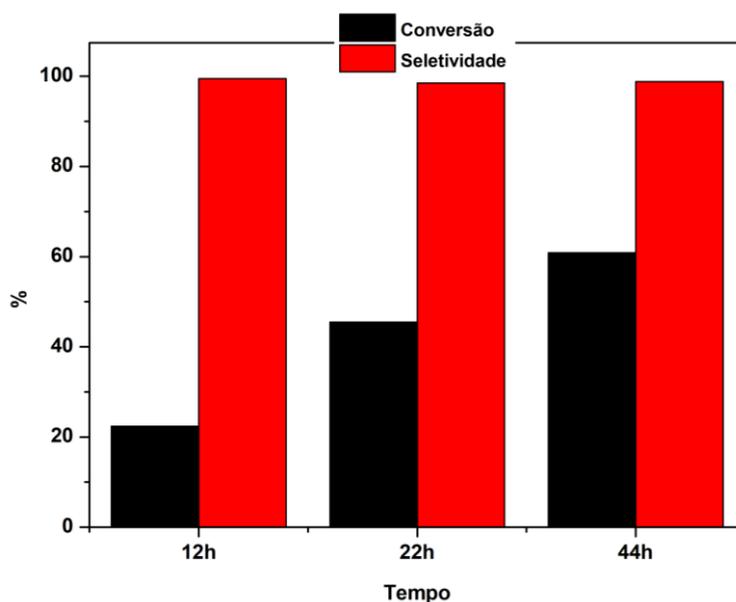
**Figura 19:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com diferentes fotocatalisadores.

Uma vez verificada a alta atividade do Fe-PHI, diferentes condições de reação foram testadas de modo a aumentar o rendimento para fenol. Verificou-se que a adição de um ácido no meio (10  $\mu\text{L}$ ) aumenta significativamente a conversão do benzeno. A **Figura 20** mostra o efeito de diferentes ácidos na conversão e seletividade da reação, onde constatamos que ácidos fortes como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$  aumentam a conversão do benzeno. Entretanto, a adição de  $\text{HCl}$  no meio provoca uma queda na seletividade (88%), enquanto que o ácido sulfúrico não altera a seletividade (98,5%). Além disso, a estabilidade do catalisador na presença de  $\text{HCl}$  é significativamente afetada, testes de reuso do material comprovam que a atividade cai bruscamente, potencialmente devido a lixiviação do ferro presente. Desse modo, o ácido sulfúrico foi destacado como o ácido ideal para a reação.



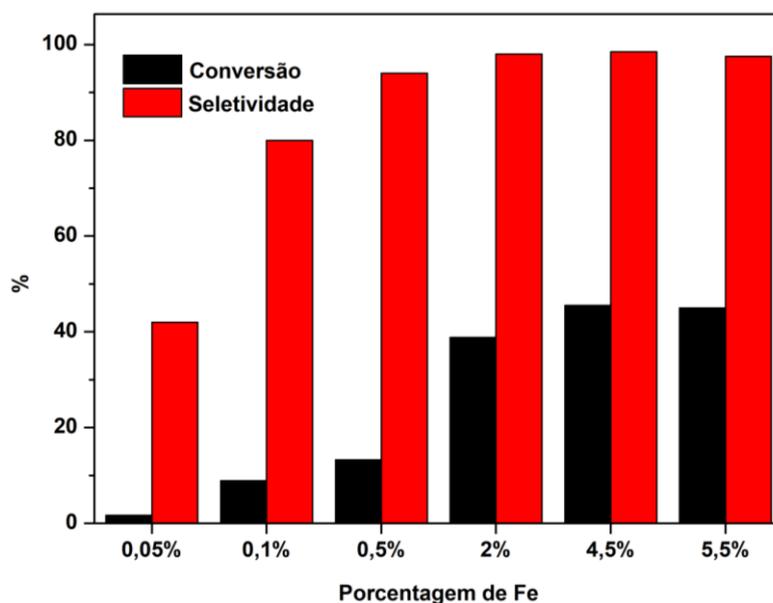
**Figura 20:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI para diferentes ácidos inseridos no meio (10  $\mu$ L de ácido).

A produção de fenol é diretamente proporcional ao tempo de reação, como assinalado para **Figura 21**. À medida que o tempo reacional progride, a conversão de benzeno aumenta sem afetar significativamente a seletividade ao fenol. Em 44 horas de reação, obtemos 61% de conversão e 98,8% de seletividade, os maiores valores obtidos para os testes realizados.



**Figura 21:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI em diferentes tempos de reação.

Da mesma maneira, a conversão do benzeno aumenta com a quantidade de ferro na amostra, como ilustrado na **Figura 22**. Este comportamento é observado para materiais com porcentagens entre 0,05% e 4,5%, com um aumento do rendimento em correlação positiva com o aumento do metal. Um fato importante a ser observado é que em catalisadores com maiores teores de ferro (>4%) a conversão não aumenta, indicando que acima deste percentual não obtemos quantidades maiores de fenol, com o rendimento aumentando apenas com o tempo reacional. Outra correlação observada é a seletividade para menores teores de ferro, amostras com porcentagens muito pequenas apresentam baixas seletividade para fenol, o catalisador com 0,05% de ferro, em especial, apresenta uma seletividade próxima a encontrada para o Na-PHI (**Figura 19**), o material de partida da síntese do Fe-PHI.



**Figura 22:** Valores de conversão do benzeno e seletividade para fenol das reações fotocatalíticas com Fe-PHI para diferentes porcentagens de Fe.

A **Tabela 2** sumariza os dados obtidos de conversão, seletividade e TON (*turnover number*) para a reação foto-oxidação do benzeno para fenol com o Fe-PHI 4,5%. É importante frisar que a conversão do benzeno diminui drasticamente sem a presença de luz (**Tabela 2, Entrada 5**), evidenciando a importância da radiação para a reação. Reações sem catalisador (**Tabela 2, Entrada 4**) e com cloreto de ferro (**Tabela 2, Entrada 6**) possuem baixíssimas conversões, mostrando que o catalisador é essencial para a reação e que a mesma não procede via catálise homogênea, respectivamente.

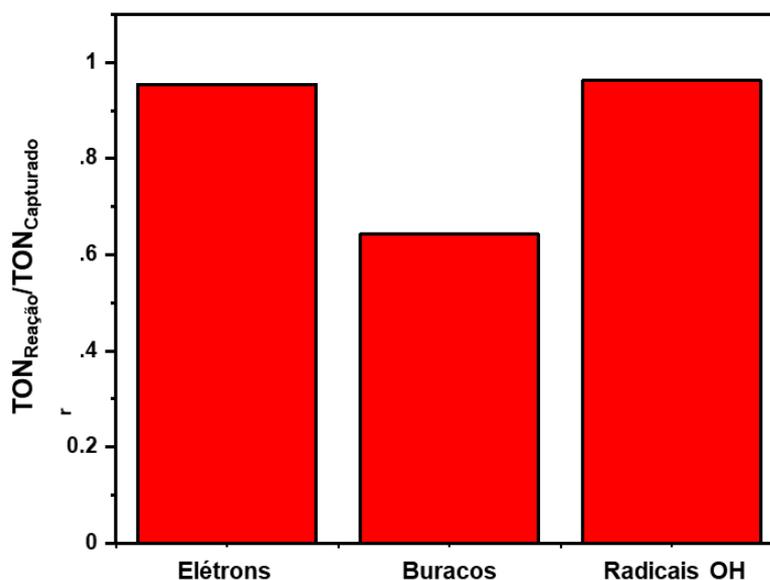
**Tabela 2:** Dados das reações de foto-oxidação do benzeno.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON
1	Fe-PHI	22	45.5	98.5	291
2 <sup>a</sup>	Fe-PHI	22	40.2	96.9	253
3	Fe-PHI	44	60.9	98.8	195
4	-	22	0.5	63.2	-
5 <sup>b</sup>	Fe-PHI	22	2.5	84.9	13.8
6 <sup>c</sup>	FeCl <sub>3</sub>	22	0.6	73	

Condições Reacionais: catalisador (10 mg), benzeno (100  $\mu$ L, 1.1 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.5 mL, 30 wt.%, 15 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10  $\mu$ L, 0.2 mmol), 60°C, 400 W lâmpada halógena. <sup>a</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20  $\mu$ L, 0.4 mmol); <sup>b</sup>Sem Luz; <sup>c</sup>0.08 mol FeCl<sub>3</sub>. Dados de conversão e seletividade obtidos por GC-FID.

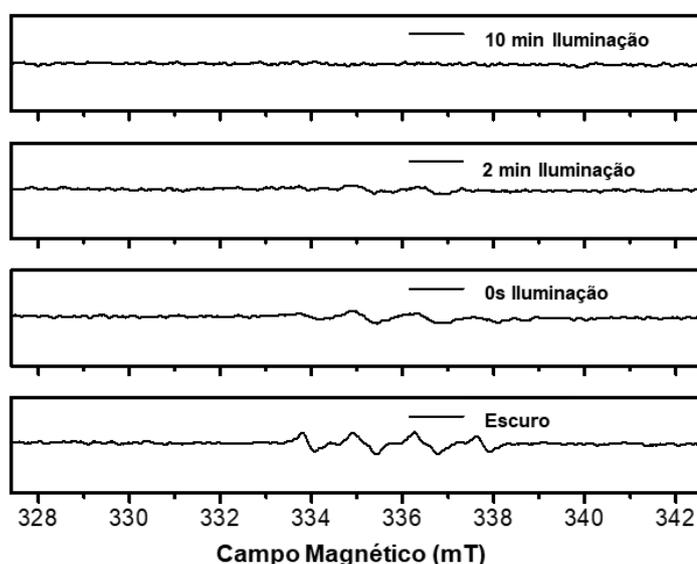
### 1.8.3 Mecanismo de Reação

Inicialmente, para compreender o mecanismo envolvido na reação, foram realizados testes com capturadores de radicais (elétrons, buracos e radicais hidroxila) no meio. A adição de terc-butanol, um capturador de radicais hidroxila, não causou nenhuma mudança na conversão/seletividade da reação (**Figura 23**), sugerindo que os radicais hidroxila não estão envolvidos no mecanismo. A inserção de um capturador de elétrons também não afeta a atividade do fotocatalisador. Por outro lado, a adição de EDTA (capturador de buracos) diminuiu a atividade do Fe-PHI (**Figura 23**). Assim, concluímos que a reação de oxidação é promovida primordialmente por buracos foto gerados, os quais provavelmente estão interagindo com os átomos de ferro presentes na estrutura.



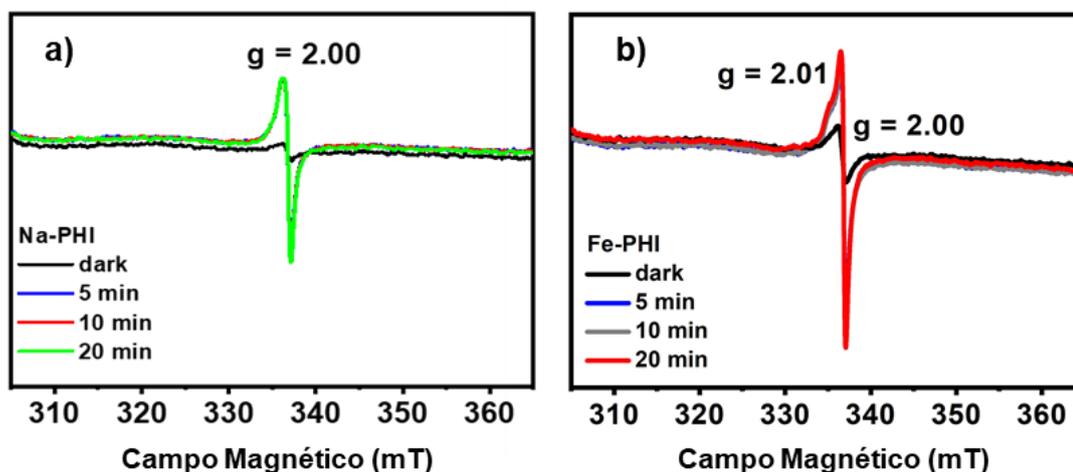
**Figura 23:** Influência da adição de capturadores para elétrons, buracos e radicais hidroxila através da razão entre a produção (medida por *turnover numbers*) com e sem capturadores.

De modo a corroborar com os testes com capturadores, análises de EPR foram empregadas para identificar radicais em condições reacionais (**Figura 24**). A ausência de radicais hidroxila, assinalada pelos testes com terc-butanol, também é evidenciada por análises de EPR, a **Figura 24** mostra que os sinais do aduto DMPO-O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (presente em 0s) desaparece após a iluminação, em contra partida, a presença de radicais OH<sup>•</sup> seria verificada por quatro sinais presentes no espectro<sup>78</sup>. Desse modo, podemos inferir que a reação não ocorre por meio de um mecanismo clássico de Fenton ou foto-Fenton, onde radicais hidroxila são formados no meio e substituem o anel aromático.



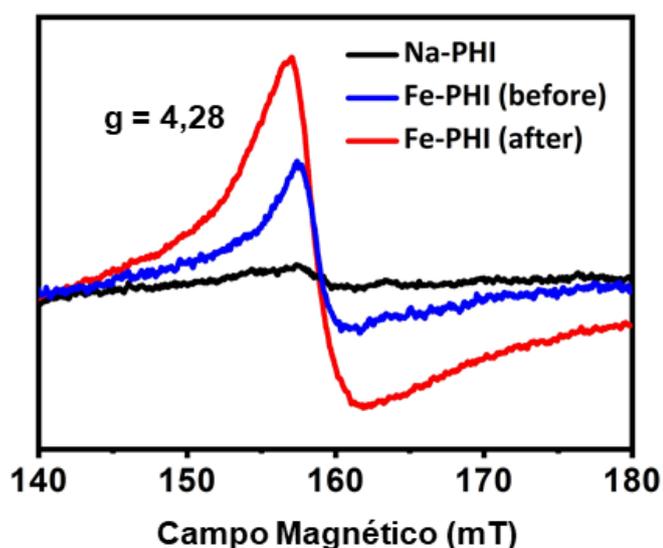
**Figura 24:** Espectros de EPR da amostra Fe-PHI em acetonitrila na presença de benzeno e O<sub>2</sub>, com adição de DMPO (5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido).

A não dependência dos elétrons na atividade do catalisador é um fato importante, pois necessitamos da separação de cargas na estrutura do semicondutor para promover as reações fotocatalíticas. A estrutura do nitreto de carbono na sua forma de poli (heptazina imida) (PHI) é conhecidamente um capacitor de elétrons e pode atuar como um reservatório das cargas negativas geradas. A **Figura 25a** mostra que o Na-PHI possui sinais com fator g de 2,00, os quais estão relacionados com elétrons desemparelhados capturados na estrutura  $\pi$ -conjugada do nitreto de carbono. Estes sinais se intensificam para o Fe-PHI, como mostra a **Figura 25b**, indicando que este material é mais efetivo na separação de cargas. Além disso, notamos que o sinal aumenta com o tempo de iluminação (**Figura 25b**), um forte indício de que elétrons são formados e armazenados na estrutura do nitreto de carbono. Dessa forma, podemos inferir que os elétrons gerados na banda de condução do nitreto de carbono são capturados pela estrutura  $\pi$ -conjugada e não participam do mecanismo reacional, como os resultados com capturadores indicaram.



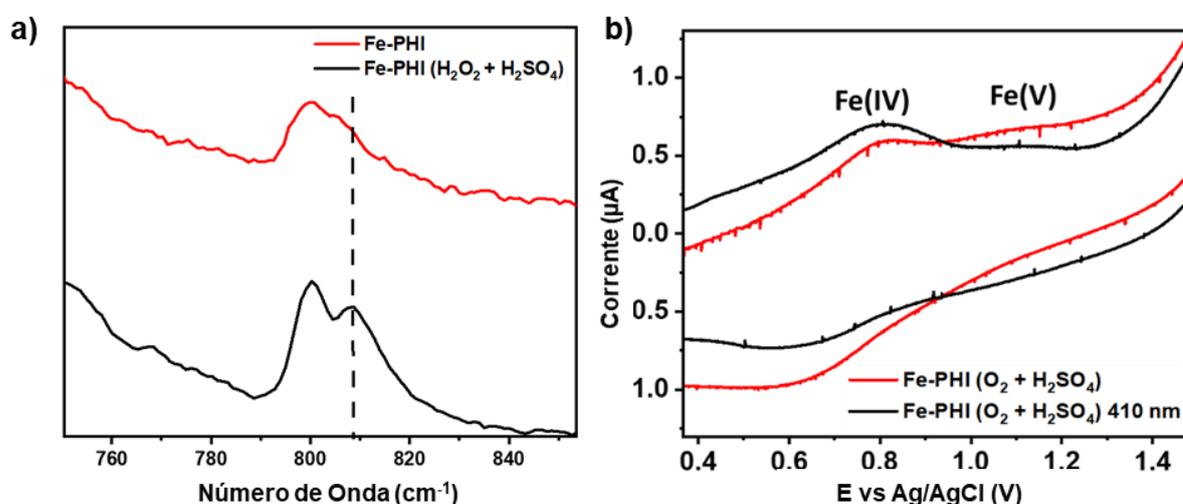
**Figura 25:** Espectros de EPR no escuro (*dark* no gráfico) e sob irradiação para diferentes intervalos de tempo nas condições de reação do Na-PHI (a) e Fe-PHI (b) adquiridos no estado sólido.

Embora o destino dos elétrons gerados tenha sido explicado, o papel dos buracos e do  $H_2O_2$  no mecanismo de formação do benzeno não foram entendidos. Uma vez que os elétrons não participam da reação, e que o ferro é essencial para as altas conversões e seletividades observadas, é adequado supor que o metal interage com os buracos formados na separação de cargas do semiconductor. Nesse contexto, o ferro é oxidado de Fe(III) a Fe(IV) ou Fe(V). **Figura 26** mostra o espectro de EPR para o Fe-PHI, onde notamos a presença, antes e depois da reação, de um forte sinal com fator  $g$  igual a 4,28, o qual é comumente atribuído na literatura a espécies  $Fe(IV)=O$ <sup>79,80</sup>.



**Figura 26:** Espectros de EPR sob irradiação para Na-PHI e Fe-PHI antes (*before* no gráfico) e depois da reação (*after* no gráfico) adquiridos no estado sólido.

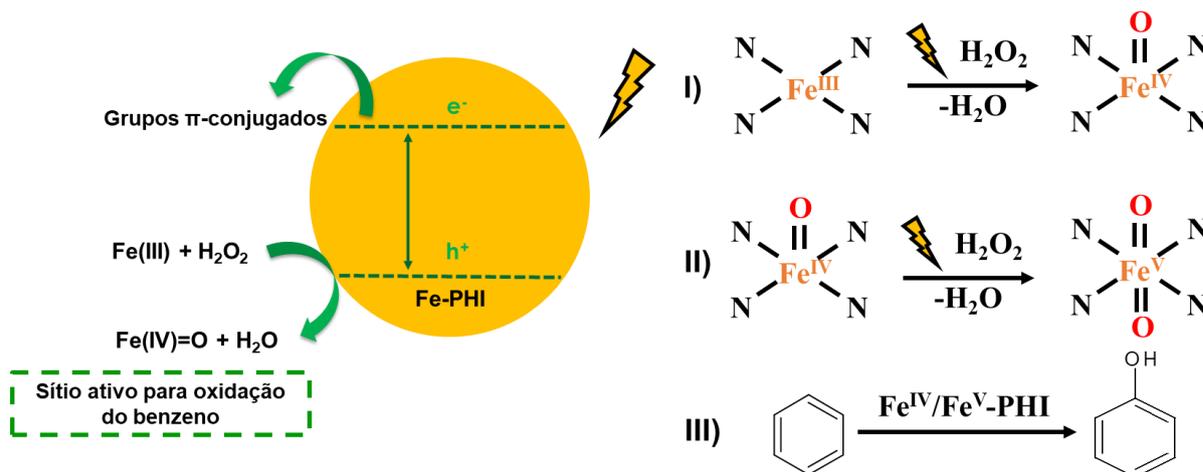
Outra forte evidência de que espécies oxidadas de ferro são formadas é dada pela espectroscopia Raman, a **Figura 27a** mostra um ombro em  $808\text{ cm}^{-1}$  na presença de peróxido de hidrogênio, esta banda é típica de ligações ferro-oxo ( $\text{Fe}=\text{O}$ )<sup>81,82</sup>. Além disso, análises de voltametria cíclica evidenciaram não apenas espécies de  $\text{Fe(IV)}$ , mas também espécies de  $\text{Fe(V)}$  (**Figura 27b**). Dois picos característicos em  $0,8\text{ V}$  e  $1,2\text{ V}$  foram encontrados, os quais podem ser atribuídos à formação de espécies de  $\text{Fe(IV)}$  e  $\text{Fe(V)}$ , respectivamente<sup>83</sup>. Esta descoberta explica a formação do ombro visto anteriormente no espectro de EPR da **Figura 25b** com fator  $g$  igual a  $2,01$ , que está relacionado a espécies dióxido- $\text{Fe(V)}$ . A formação destas espécies ocorre pela subsequente oxidação dos grupos  $\text{Fe(IV)}=\text{O}$ <sup>82</sup>.



**Figura 27:** (a) Espectros de ressonância Raman de Fe-PHI e Fe-PHI na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  coletados usando laser de  $785\text{ nm}$ . (b) Voltametria cíclica de Fe-PHI na presença de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no escuro e sob irradiação clara ( $410\text{ nm}$ ) com expansão da região entre  $0,4$  e  $1,4\text{ V}$ .

Espécies ferro-oxo são bastante conhecidas como importantes intermediários de reações de oxidação catalisadas por enzimas ou complexos<sup>82,45; 46</sup>. Chen et al.<sup>46</sup>, recentemente, produziam *single atoms* de ferro em diferentes sítios catalíticos  $\text{Fe-N}_x\text{C}_y$ , onde descobriram que o catalisador com o átomo de Fe ligado a 4 átomos de N exibe a melhor atividade nas reações de oxidação de benzeno a fenol. Os autores concluíram que o mecanismo de reação passa por um intermediário  $\text{O}=\text{Fe}=\text{O}$  que interage com a molécula de benzeno e originam fenol como produto principal, a formação das espécies oxo ocorre pela interação dos sítios de ferro com o peróxido de hidrogênio. De modo semelhante, acreditamos que nosso catalisador se comporta da mesma maneira que o explicado por este artigo. Entretanto, o Fe-PHI possui um aspecto único, pois a estrutura do nitreto de carbono cristalino é capaz de capturar elétrons foto gerados

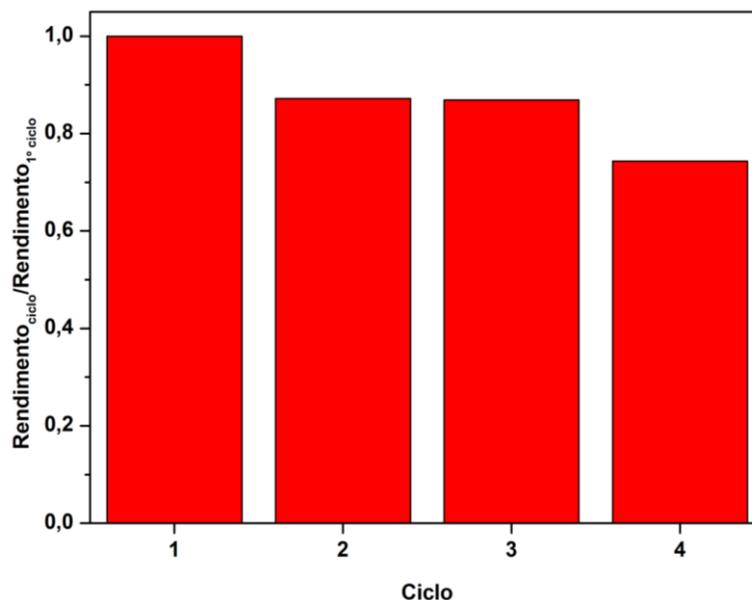
e facilitar o processo de oxidação do ferro a espécies de alta valência. O mecanismo proposto é mostrado na **Figura 28**, na etapa I (à direita na imagem), os *single atoms* de Fe tetracoordenados sofrem oxidação dos buracos formados na excitação (**Figura 28**, à esquerda) e interagem com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formam espécies ferro(IV)-oxo. Uma subsequente oxidação e reação com peróxido origina espécies ferro(V)-dioxo (etapa II). Estas espécies são os centros ativos para a oxidação do benzeno a fenol, o mecanismo conhecido é mostrado no APÊNDICE **Figura A4**.



**Figura 28:** Mecanismo proposto para a reação de foto-oxidação do benzeno a fenol catalisada pelo Fe-PHI.

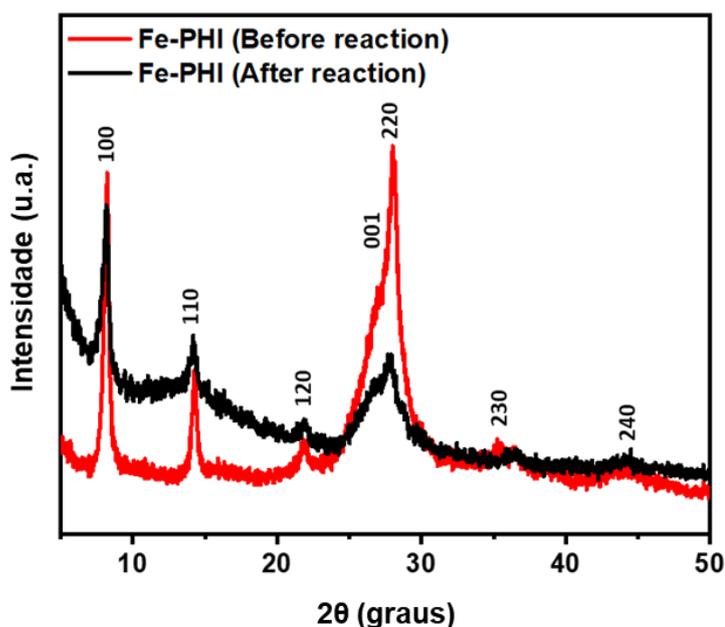
#### 1.8.4 Reciclagem do Catalisador

É evidente que a presença da luz é essencial para acelerar o processo de oxidação, facilitando a formação de espécies de alta valência de ferro (IV e V). Além disso, grupos ferro-oxo são estabilizados em meios ácidos, o que explica a eficiência aumentada na presença de ácido sulfúrico na reação. Apesar das condições levemente agressivas ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tempo de reação), o rendimento reacional não é afetado drasticamente, como descrita na **Figura 29**, onde, após 4 ciclos, ocorre uma queda de 20% na atividade.



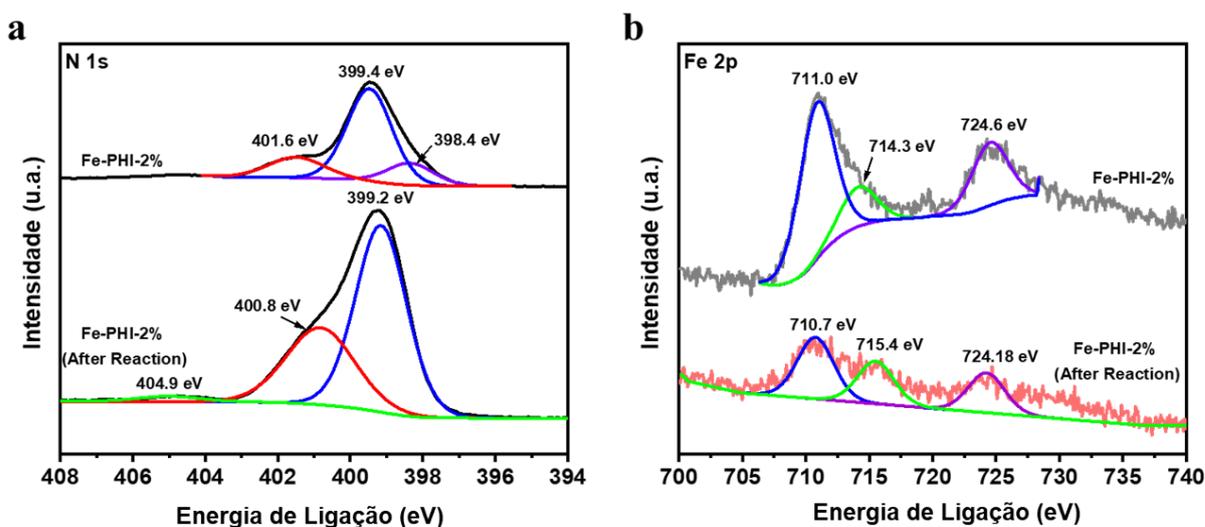
**Figura 29:** Testes de reciclagem do catalisador para a reação de foto-oxidação do benzeno com o Fe-PHI 4%.

As características do catalisador após a reação também foram avaliadas, a **Figura 30** mostra o DRX do Fe-PHI antes e depois da reação, onde observamos que os picos relacionados a estrutura do PHI (**Figura 15a**) se mantêm, porém com perda de cristalinidade do material original. Tal diminuição na cristalinidade está relacionada a esfoliação das camadas do nitreto de carbono durante o período reacional.



**Figura 30:** Difratomogramas de raios-X em pó para o Fe-PHI antes (*before* na imagem) e depois (*after*) da reação de foto-oxidação do benzeno.

Da mesma maneira, análises de XPS antes e após a reação foram realizadas para descrever a composição química dos elementos no catalisador. O espectro de alta resolução do N1s (**Figura 31a**) para o Fe-PHI antes da reação pode ser deconvoluído em três picos, com as energias de ligação em 401,6, 399,4 e 398,4 eV atribuídas aos nitrogênios terciários, piridínicos (com algum provável pico relacionado as ligações Fe-N) e negativos, respectivamente. Após a reação, notamos que o pico em 398,4 eV desaparece, isto ocorre devido à protonação do nitrogênio parcialmente negativo nas condições reacionais (meio ácido). Um pico pequeno surge em 404,9 eV, o qual pode ser atribuído ao nitrogênio ligado a um centro deficiente em elétrons, como por exemplo o Fe(IV). Os espectros de Fe2p (**Figura 31b**) do Fe-PHI antes da reação podem ser deconvoluídos em três picos em 711,0 eV, 714,3 eV e 724,6 eV. Os picos 711,0 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) e 724,6 eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>) estão relacionados às ligações Fe-N (majoritariamente espécies Fe<sup>3+</sup>)<sup>84-86</sup>. O pico em 714,3 eV pode estar relacionado com espécies de ferro de maior valência como Fe(IV) e Fe(V). Uma forte evidência que esta correlação é plausível é o aumento deste pico após a reação, indicando que durante a reação as espécies de Fe(III) são oxidadas para catalisar a reação.



**Figura 31:** Espectros XPS de alta resolução do N 1s (a) e Fe 2p (b) do Fe-PHI antes (*before* no gráfico) e depois (*after*) da reação de foto-oxidação do benzeno.

## 1.9 Conclusão

Neste trabalho, *single atoms* de Fe foram coordenados na matriz do nitreto de carbono cristalino (em sua forma poli(heptazina imida)) através de uma síntese simples e reprodutível. Estudos de DFT e EXAFS indicam que os sítios de ferro estão ligados a quatro átomos de nitrogênio, um ambiente químico ideal para oxidação de moléculas orgânicas. O material, denominado Fe-PHI, foi empregado em reações de oxidação do benzeno a fenol, apresentando uma alta seletividade e conversões comparáveis aos melhores trabalhos da literatura. Esta reação ocorre sob radiação visível, a qual acelera o processo de oxidação dos sítios de ferro para a formação de espécies ferro-oxo, capazes de oxidar ligações C-H presentes na molécula de benzeno. Este mecanismo evidencia a especificidade deste fotocatalisador em reações de oxidação de modo controlado, sem a presença de radicais e com alta seletividade.

### 3 CAPÍTULO 2: REDUÇÃO DO NITROBENZENO

#### 1.10 Objetivos

- Síntese do nitreto de carbono cristalino em sua forma poli(heptazina imida) (PHI);
- Coordenação do metal Ni na estrutura do PHI;
- Caracterização dos catalisadores e investigação do ambiente químico do metal;
- Aplicação do Ni-PHI em reações de redução do nitrobenzeno na presença de  $\text{NaBH}_4$ .

#### 1.11 Materiais e Métodos

##### 1.11.1 Síntese do Catalisador

Os materiais sintetizados neste capítulo seguiram o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior, exceto pela adição de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para fabricação do Ni-PHI. Diferentes concentrações de níquel foram inseridas durante a síntese para avaliar a atividade catalítica do material de acordo com a percentagem de metal. Dessa forma, catalisadores com concentrações de 0,1%, 0,5%, 1% e 4% foram fabricados.

##### 1.11.2 Caracterização do Catalisador

As análises realizadas nesta seção seguem os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 1. Exceto pelos ensaios de DRIFTS, descritos abaixo.

Os experimentos de DRIFTS com CO foram realizados utilizando uma célula de alta temperatura Spectra Tech e janelas  $\text{CaF}_2$  acopladas a um espectrofotômetro Thermo Nicolet IS50 FT-IR e detector do tipo Mercury-Cadmium Tellurium. Cada amostra foi colocada na célula e aquecida até  $350^\circ\text{C}$  sob fluxo de He, sendo purgada com gás He puro a  $350^\circ\text{C}$  por 10 min, e então resfriada até a temperatura ambiente ainda sob fluxo de He ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ). O espectro de fundo da temperatura ambiente foi registrado sob fluxo de He e, posteriormente, CO puro foi introduzido na célula por 0,5 h a uma taxa de fluxo de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e o espectro foi registrado sob fluxo de CO.

### 1.11.3 Testes Catalíticos

Diferentemente do primeiro capítulo, as reações feitas nesta seção não utilizaram uma fonte luminosa. A reação de hidrogenação do nitrobenzeno foi realizada em um reator de vidro de 50,0 mL sob agitação e aquecimento de uma chapa magnética (**Figura 32**). O borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) foi escolhido como fonte de hidrogênios para a redução. Em cada teste, foram adicionados Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno (1 mmol), borohidreto de sódio (4 mmol) e etanol (3 mL).



**Figura 32:** Imagem do sistema catalítico de redução do nitrobenzeno.

Os produtos da reação foram analisados com GC e GC-MS. A conversão reacional foi determinada de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Área Total Produtos}}{\text{Área Total (Produtos + Nitrobenzeno)}} \times 100\%$$

A seletividade para um determinado produto é determinada pela equação a seguir:

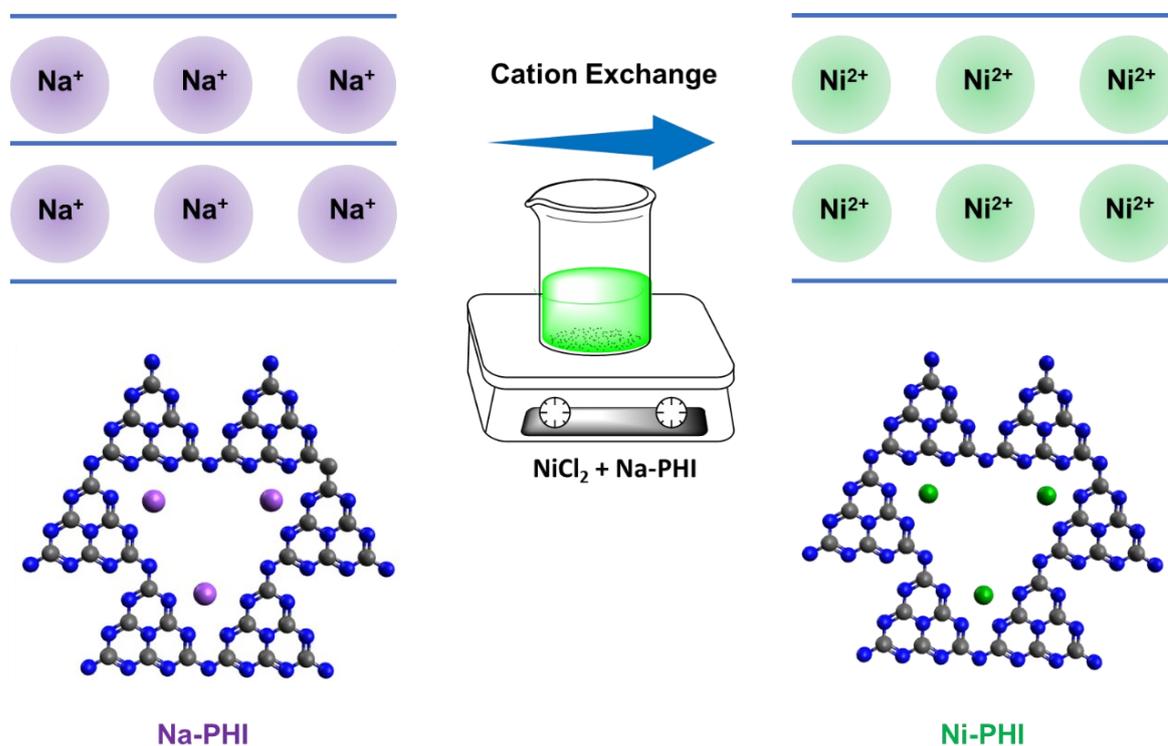
$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Área Produto}}{\text{Área Total Produtos}} \times 100\%$$

Reações com inibidores dos sítios ativos de Ni foram realizadas adicionando quantidades equimolares dos compostos em relação aos mols de Ni presente no catalisador. A quantidade de mols do metal é definida de acordo com a porcentagem informada por análises de ICP-OES.

## 1.12 Resultados e Discussão

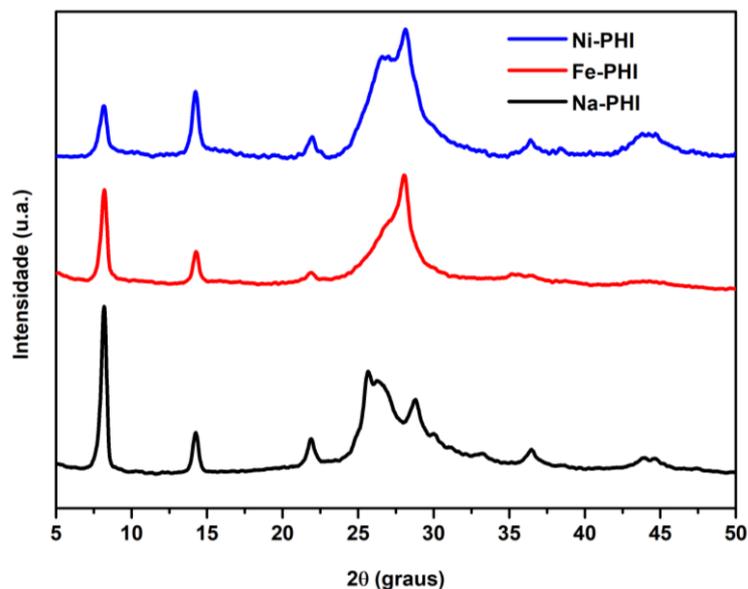
### 1.12.1 Caracterização do Catalisador

A síntese do Ni-PHI segue o mesmo procedimento descrito na seção anterior para o Fe-PHI. Uma troca iônica entre os cátions de  $\text{Na}^+$  e os de  $\text{Ni}^{2+}$  ocorre, coordenando os últimos na estrutura do nitreto de carbono. A **Figura 33** mostra uma esquematização da síntese, semelhante à mostrada no capítulo 1.



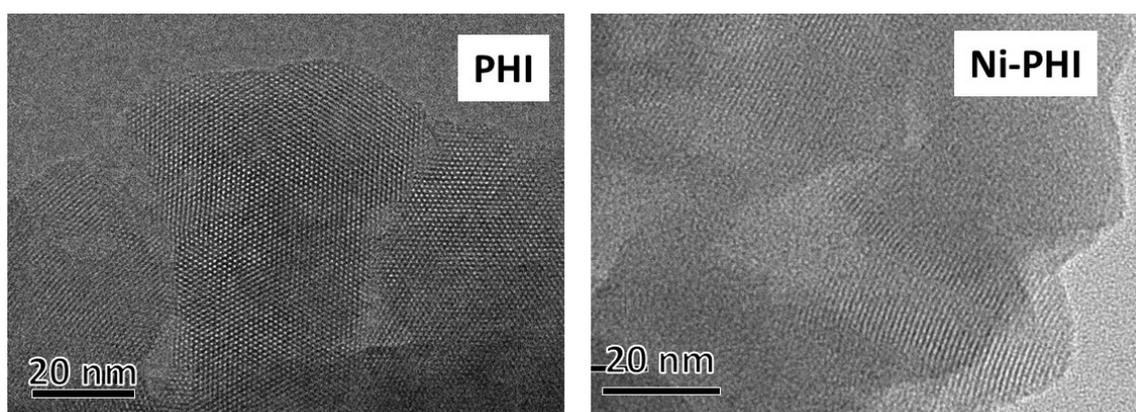
**Figura 33:** Esquematização do processo de troca dos íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ni}^{2+}$  para a síntese do Ni-PHI.

A **Figura 34** mostra a comparação da difração de raios-X entre o Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI, observamos que a principal diferença entre os difratogramas está na região entre  $25\text{-}30^\circ$ , a qual está relacionada as interações entre as folhas do nitreto de carbono. Considerando que os metais inseridos possuem cargas e tamanhos diferentes, podemos esperar efeitos nas distâncias entre as camadas. Os demais picos presentes se repetem nos três materiais, assinalando a longa extensão 2D e o mesmo padrão hexagonal, independente do metal inserido na matriz do Na-PHI. Notamos também uma diminuição nos picos característicos do Na-PHI, indicando uma leve perda de cristalinidade após o processo de troca de cátions.



**Figura 34:** Difratogramas de raios-X de pó para os fotocatalisadores Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI.

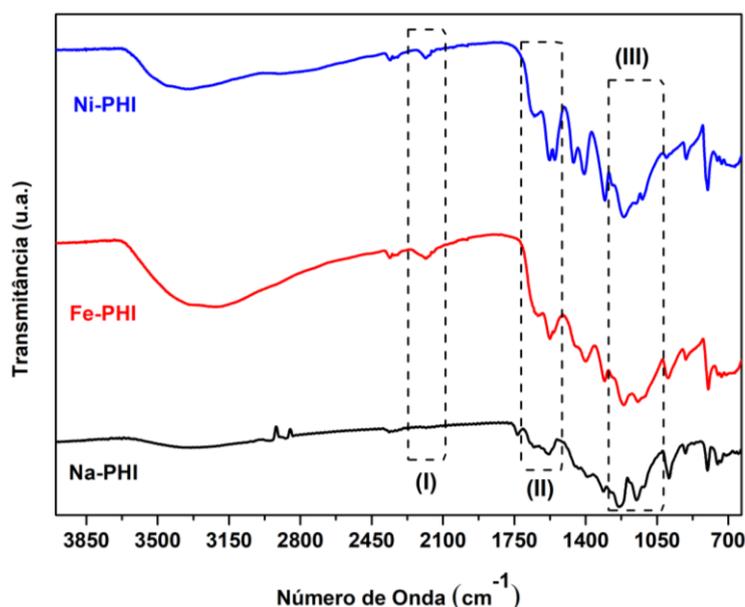
A dispersão dos átomos de Ni e a alta ordenação do material foi evidenciada por imagens de microscopia de transmissão, mostradas na **Figura 35**. Estruturas altamente ordenadas são observadas tanto para o Na-PHI como para o Ni-PHI, com cristalinidade superior a diversos nitretos de carbono relatados na literatura. A presença de ilhas de Ni não é observada na imagem, ou seja, a alta dispersão do metal é comprovada, um forte indício para a presença de *single atoms* do metal no catalisador.



**Figura 35:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Na-PHI (PHI na imagem) e Ni-PHI.

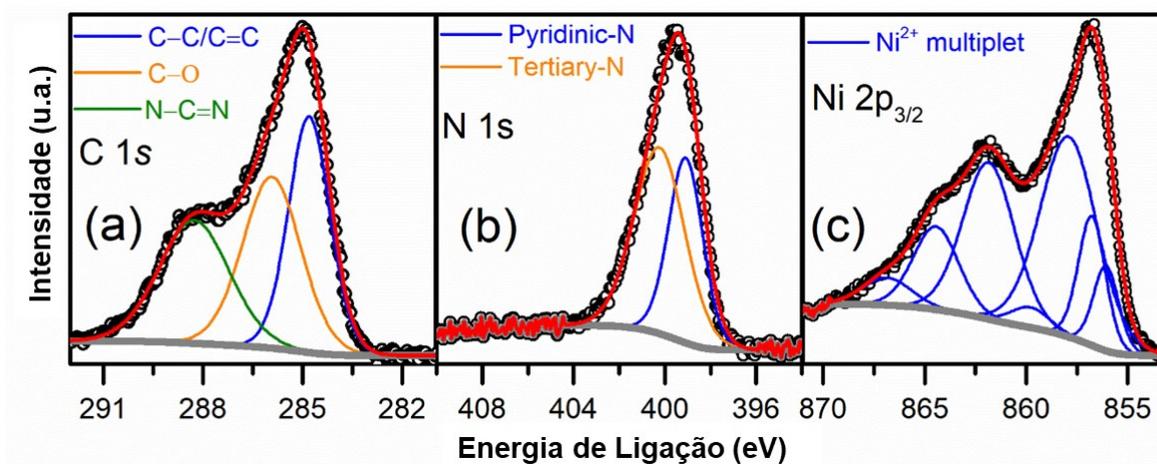
Como mostrado no capítulo 1, análises de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) nos ajudam a notar que uma possível coordenação entre o metal o suporte ocorre. Quando examinamos os espectros disponíveis na **Figura 36**, notamos que o Fe-PHI e Ni-PHI possuem padrões de bandas semelhantes. Com isso, concluímos que a inserção de outros metais promove

algumas alterações no espectro de FT-IR em relação ao material de partida. Os espectros FTIR-ATR de Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI (**Figura 36**) exibem bandas de absorção típicas da estrutura PHI, conforme relatado em trabalhos anteriores. Vibrações dos anéis de s-heptazina podem ser encontradas em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ <sup>15,34,87</sup>. Observa-se também um aumento nos grupos hidroxila de superfície quando os metais são coordenados, como revelado pela larga banda em  $2400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ <sup>15,19</sup>. Isto ocorre pois é muito provável que moléculas de água estejam na esfera de coordenação dos átomos metálicos. Além disso, o espectro do Na-PHI mostra que aminas primárias e secundárias estão em baixas quantidades, uma vez que nenhum sinal característico dos modos de estiramento assimétrico e simétrico de NH pode ser encontrado em  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . De mesmo modo, bandas menos intensas são observadas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1577\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 36 região II**), relacionadas às vibrações de flexão NH. Esta é uma forte evidência para o baixo grau de defeitos e uma longa estrutura 2D das amostras. No entanto, a coordenação de metais (Fe e Ni) provoca um aumento dessas vibrações (mostrado em **(II)** na **Figura 36**) e a formação de ciano-grupos, atribuídos por bandas em  $2150\text{ cm}^{-1}$  e  $2185\text{ cm}^{-1}$  (**Região I**). O aparecimento de aminas primárias e secundárias está relacionado com uma diminuição da cristalinidade, como mostrado anteriormente pelo DRX. Como mostrado na seção anterior, os cátions presentes na estrutura do PHI promovem deslocamentos nas bandas de absorção do Na-PHI para números de onda mais baixos, especialmente na região de  $1050\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 36 região III**), evidenciando a coordenação do metal ao nitreto de carbono<sup>33</sup>. A ausência de uma banda em  $670\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às unidades triazina, mostra que as unidades de heptazina são as unidades básicas do material.



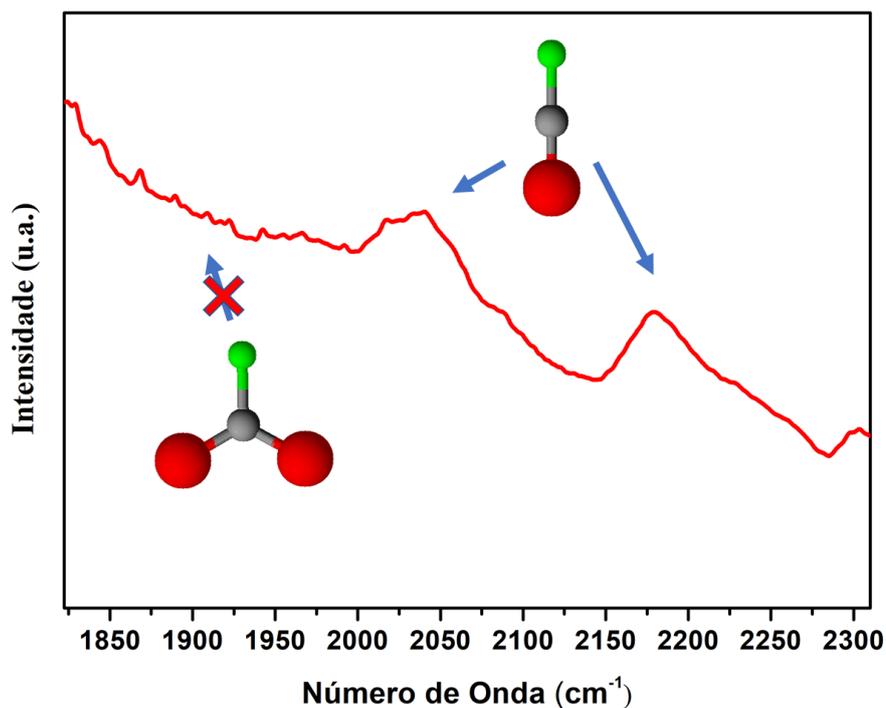
**Figura 36:** Espectro no infravermelho dos catalisadores Na-PHI, Fe-PHI e Ni-PHI.

Para investigar a composição química do catalisador, análises de XPS foram realizadas no Ni-PHI. A **Figura 37** mostra os espectros de alta resolução para os elementos C1s, N1s e Ni2p. Na **Figura 37a**, a deconvolução do espectro de alta resolução do C1s revelou a presença de três picos atribuídos a C–C/C=C (284,8 eV), C–O (286,0 eV) e N=C–N (288,2 eV)<sup>88,89</sup>. Os picos C–C/C=C e C–O podem estar relacionados com contaminantes orgânicos de superfície, provavelmente moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas ou produtos de degradação parcial na síntese do nitrato de carbono. A **Figura 37b** mostra o espectro de alta resolução do N1s, onde, através da deconvolução, identificamos duas bandas associadas a nitrogênios piridínicos, com contribuição das ligações Ni–N (399,0 eV), e terciários (400,2 eV). Na **Figura 37c** encontramos o espectro para o Ni 2p<sub>3/2</sub>, formado por vários multipletos de complexa interpretação. Podemos inferir pelo gráfico que as bandas possuem energias de ligações maiores que compostos de níquel ligados a oxigênio (como NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, etc)<sup>90</sup>, portanto, podemos concluir que a maior parte das ligações químicas são formadas por Ni–N. Além disso, como não encontramos sinais correspondentes a Ni<sup>0</sup> e Ni<sup>+</sup>, os metais presentes na estrutura estão como Ni<sup>2+</sup>, valências maiores não podem ser descartadas também.



**Figura 37:** Espectros XPS para C1s (a), N 1s (b) e Ni 2p (c) do Ni-PHI.

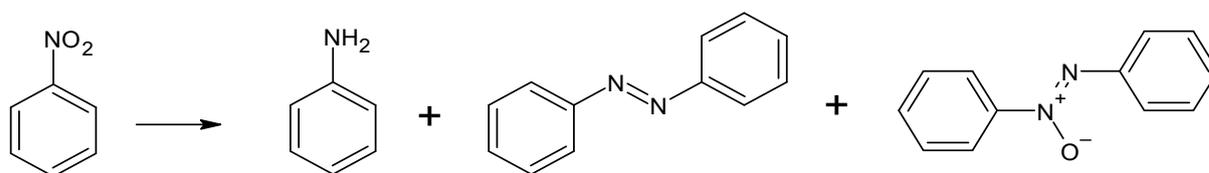
A presença de *single atoms* de Ni coordenados na estrutura do nitrato de carbono pôde ser evidenciada por análises de espectroscopia no infravermelho com adsorção de CO na modalidade de reflectância difusa (DRIFTS). A **Figura 38** mostra o espectro do Ni-PHI com somente bandas relacionadas a adsorção linear do CO, sem a presença de sinais correspondentes a CO em ponte<sup>91</sup>. Aglomerados e nanopartículas de metais geralmente apresentam tais bandas, indicando que os átomos de Ni estão majoritariamente como átomos isolados no catalisador.



**Figura 38:** Espectros de DRIFT para adsorção de CO no Ni-PHI.

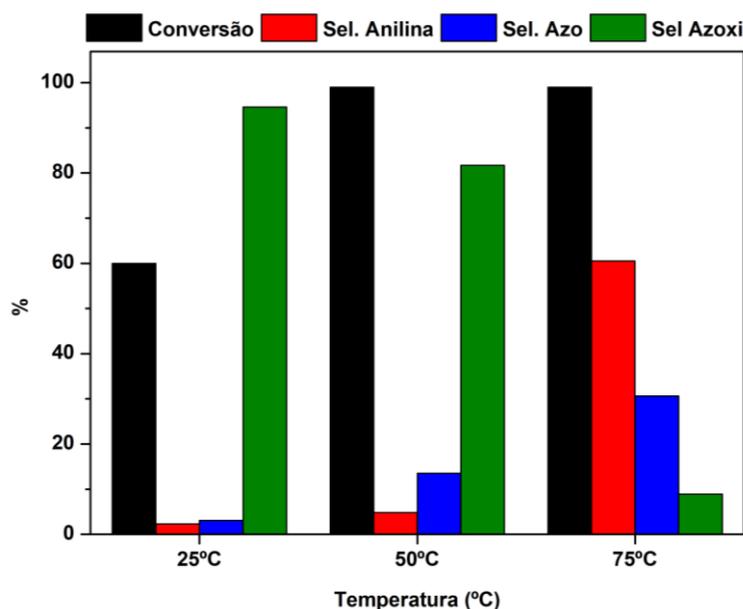
### 1.12.2 Testes Catalíticos

O Ni-PHI foi empregado em reações de hidrogenação do nitrobenzeno em presença de  $\text{NaBH}_4$ . Inicialmente, buscava-se produzir anilina, uma importante molécula base da indústria química, porém, produtos intermediários foram formados em maior quantidade durante o prosseguimento das reações. Os compostos identificados foram o azobenzeno e azoxibenzeno, produtos gerados pelo acoplamento do nitrobenzeno. Tais compostos possuem valores de mercado superiores a anilina e sua síntese é de grande interesse na produção de compostos orgânicos. A **Figura 39** mostra os produtos formados na reação do nitrobenzeno e  $\text{NaBH}_4$  catalisado pelo Ni-PHI.



**Figura 39:** Produtos gerados nas reações de redução do nitrobenzeno na presença de  $\text{NaBH}_4$ . Os produtos são anilina (esquerda), azobenzeno (centro) e azoxibenzeno (direita).

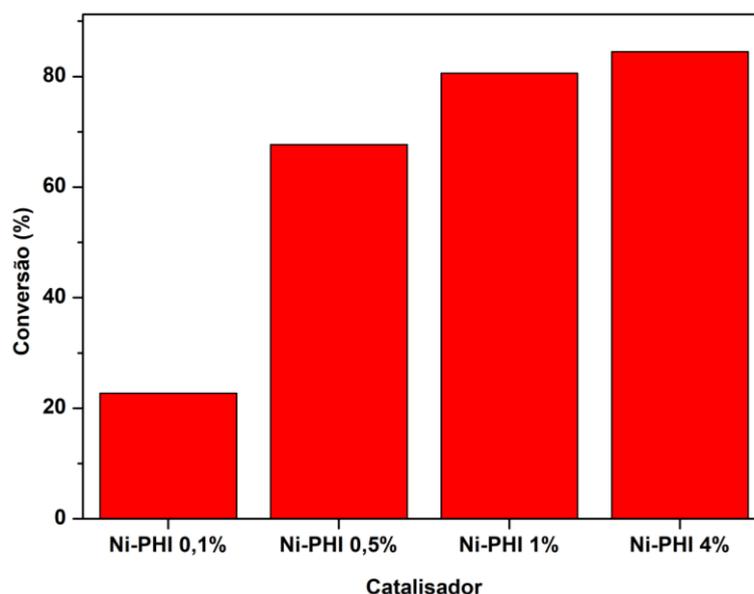
Diversos testes iniciais foram realizados com o objetivo de otimizar a produção de azo e azoxibenzeno. As condições ideais e que mostraram melhor respostas foram as descritas em Materiais e Métodos. A produção de anilina é governada pelo mecanismo descrito anteriormente na **Figura 9**, o acoplamento entre a fenilidroxilamina e o nitrosobenzeno origina o azoxibenzeno. O processo de formação da anilina depende se a fenilidroxilamina é sucessivamente hidrogenada ou acoplada. Nos nossos testes, após o término da reação, com a liberação do H<sub>2</sub> gerado no reator, a conversão não se altera, apenas ocorrendo a interconversão do azoxi para azobenzeno. Como notamos na **Figura 40**, a conversão do nitrobenzeno e a seletividade dos produtos são alterados pela temperatura reacional. Embora a conversão aumente com a elevação da temperatura, a produção de anilina também cresce. Da mesma maneira, a produção de azoxibenzeno é favorecida em temperaturas menores. Em 50°C e 75°C, temos uma conversão completa do nitrobenzeno, entretanto, em 50°C, a seletividade para azo/azoxi é de 95%, enquanto que em 75°C é de apenas 40%. Portanto, a temperatura escolhida da reação foi de 50°C.



**Figura 40:** Influência da variação da temperatura reacional na conversão e seletividade da reação de redução do nitrobenzeno com Ni-PHI (30 min de reação).

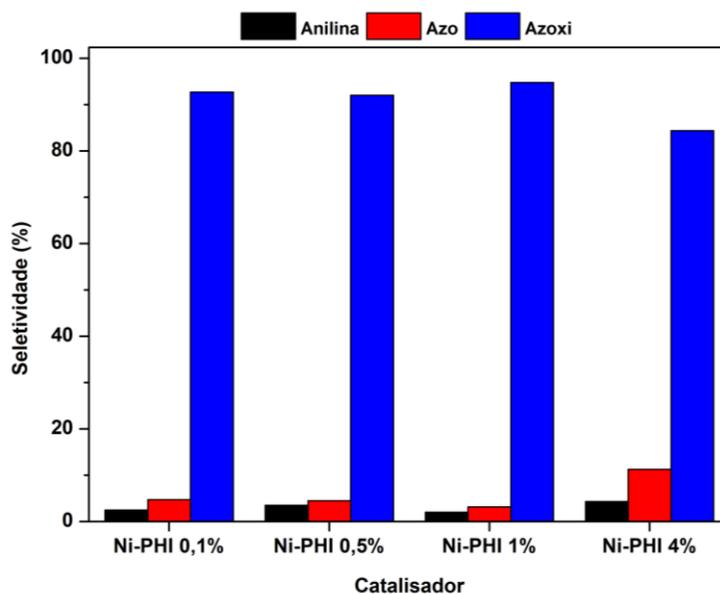
As reações ilustradas na **Figura 40** estão relacionadas ao Ni-PHI com 4% de metal na estrutura, denominado Ni-PHI 4%. Testes com outras concentrações de Ni foram realizados para avaliar a influência da quantidade de metal no rendimento da reação. A **Figura 41** mostra as taxas de conversão do nitrobenzeno, em 30 minutos, para diferentes porcentagens de Ni-PHI. Podemos perceber que o aumento da conversão está diretamente ligado a quantidade de níquel

presente no catalisador. Em 30 minutos, Ni-PHI 1% e Ni-PHI 4% possuem conversões em torno de 80% e 85%, respectivamente.



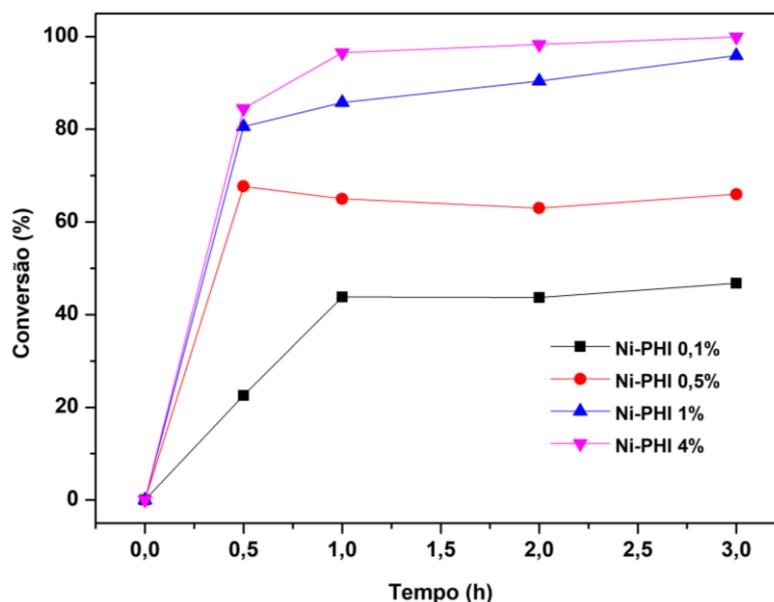
**Figura 41:** Valores de conversão do nitrobenzeno para diferentes porcentagens de Ni presentes no Ni-PHI (30 min de reação).

A seletividade dos produtos de conversão do nitrobenzeno, em 30 minutos, para os diferentes catalisadores de Ni-PHI, é apresentada na **Figura 42**. Quando temos uma porcentagem de Ni entre 0,1% e 1%, a seletividade para azoxibenzeno é superior a 90%. O aumento da quantidade de Ni para 4% diminui a seletividade da reação, com uma maior produção de azobenzeno. Considerando que o número de sítios ativos está relacionado com a presença de Ni no material, um aumento dos sítios do catalisador acelera a conversão do azoxibenzeno a azobenzeno e, em consequência, anilina.



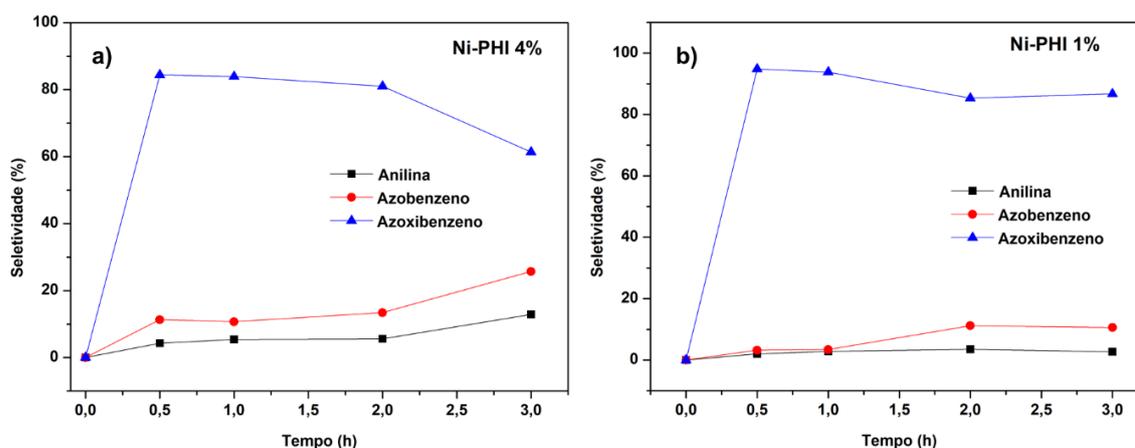
**Figura 42:** Valores de seletividade para os produtos formados na redução do nitrobenzeno com diferentes concentrações de Ni no Ni-PHI (30 min de reação).

A conversão dos produtos ao decorrer do tempo reacional (**Figura 43**) indica que a produção máxima está diretamente relacionada a quantidade de metal no catalisador. Em 3 horas de reação, os catalisadores Ni-PHI 4% e Ni-PHI 1% possuem as maiores taxas de conversão de nitrobenzeno, com 100% e 98%, respectivamente. A diminuição da cinética de reação após 0,5h é explicada pela liberação da pressão do sistema para retirada das alíquotas.



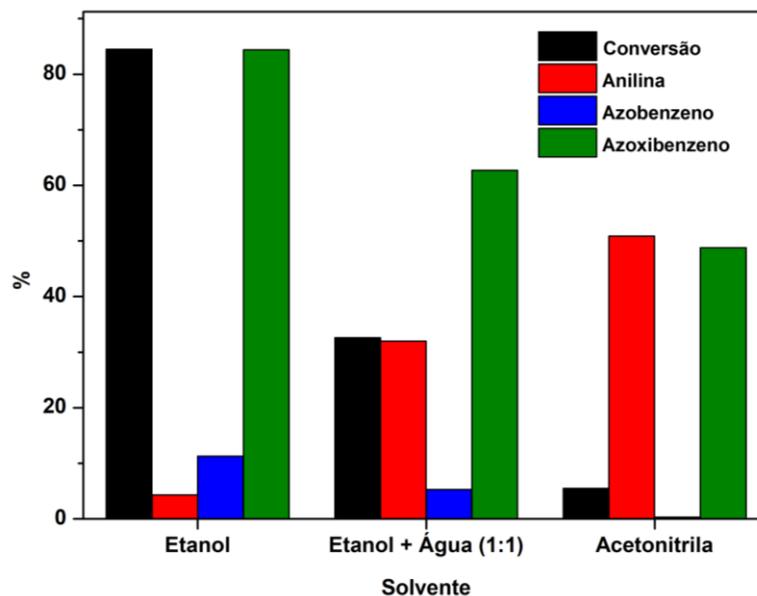
**Figura 43:** Valores de conversão do nitrobenzeno para diferentes concentrações de Ni ao longo de 3 horas de reação.

Considerando que o Ni-PHI 1% e 4% possuem altas conversões (>98%), verificamos a seletividade dos produtos formados por esses dois catalisadores ao decorrer do tempo de reação. Para o Ni-PHI 4%, a **Figura 44a** mostra uma gradual diminuição da seletividade para azoxibenzeno (61%) ao decorrer do tempo em consonância com o aumento das seletividades de azobenzeno (26%) e anilina (13%). A seletividade para azoxibenzeno com Ni-PHI 1% se mantém em 88% mesmo após 3h de reação (**Figura 44b**). Além disso, as seletividades somadas de azo e azoxibenzeno chegam a 98%, indicando que este catalisador é altamente seletivo para o acoplamento das moléculas de nitrobenzeno.



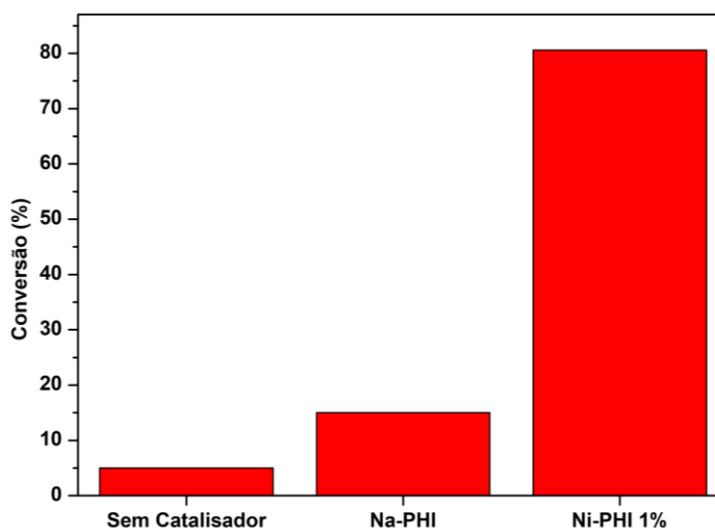
**Figura 44:** Valores de seletividade para os produtos formados na redução do nitrobenzeno para Ni 4% (a) e Ni 1% (b).

A escolha de solventes utilizados é importante para obter uma maior seletividade e conversão (**Figura 45**). Etanol se mostrou o melhor solvente para a reação pois aumenta a conversão e garante uma maior seletividade para azo/azoxibenzeno. Doherty et al. mostraram que o azoxibenzeno pode ser produzido a partir do nitrobenzeno com 100% de seletividade na presença de etanol como solvente, usando nanopartículas de Au imobilizada em um polímero. A escolha do etanol parece ser crucial para desviar o caminho da reação da produção de anilina, provavelmente devido a solubilidade do nitrobenzeno, que é maior que na água.



**Figura 45:** Efeito da variação de solvente usados nas reações de redução do nitrobenzeno (30 min de reação).

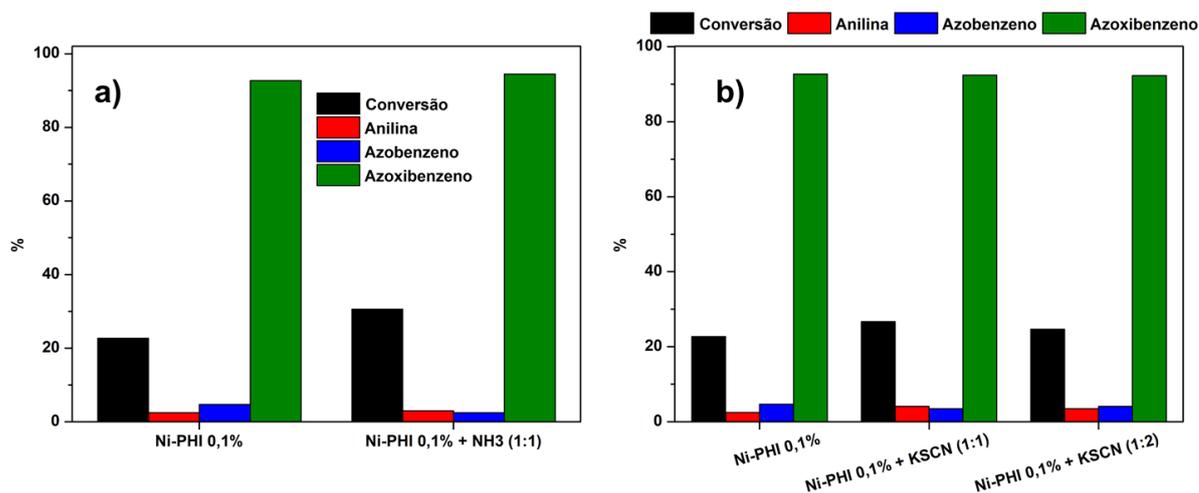
Testes sem a presença de catalisador e com o precursor Na-PHI foram feitos com o objetivo de verificar se é verdadeiramente uma catálise heterogênea e se o Ni é essencial para a reação, respectivamente. Podemos observar pela **Figura 46** que o Ni-PHI 1% possui uma conversão maior que o precursor Na-PHI e a reação sem catalisador.



**Figura 46:** Valores de conversão do nitrobenzeno para reações sem catalisador, Na-PHI e Ni-PHI 1% (30 min de reação).

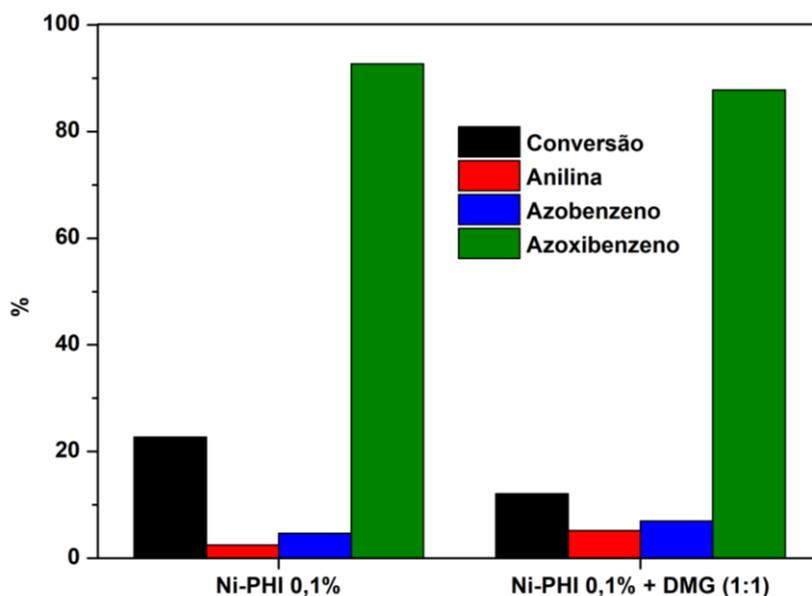
### 1.12.3 Mecanismo de Reação

Para compreender o mecanismo de reação do acoplamento do nitrobenzeno catalisado pelo Ni-PHI, foram realizados testes com inibidores dos sítios ativos de Ni. A **Figura 47** mostra os resultados obtidos da reação na presença de amônia (**Figura 47a**) e tiocianato de potássio (KSCN) (**Figura 47b**) com o Ni-PHI 0,1%, observamos que nenhuma alteração ocorreu na conversão, com um leve aumento da conversão.



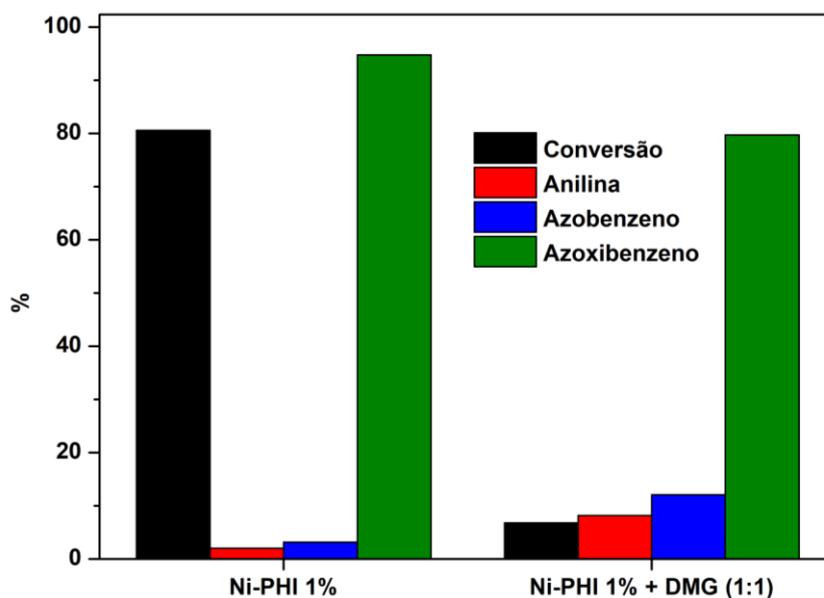
**Figura 47:** Valores de conversão e seletividade para reações com os inibidores NH<sub>3</sub> (a) e KSCN (b) (30 min de reação).

A **Figura 48**, entretanto, revela os valores obtidos da reação na presença de Dimetilglioxima (DMG), onde verificamos uma queda na conversão quando inserimos esse composto no meio com o Ni-PHI 0,1%.



**Figura 48:** Valores de conversão e seletividade para reações com o inibidor Dimetilglioxima (DMG) para o Ni-PHI 0,1% (30 min de reação).

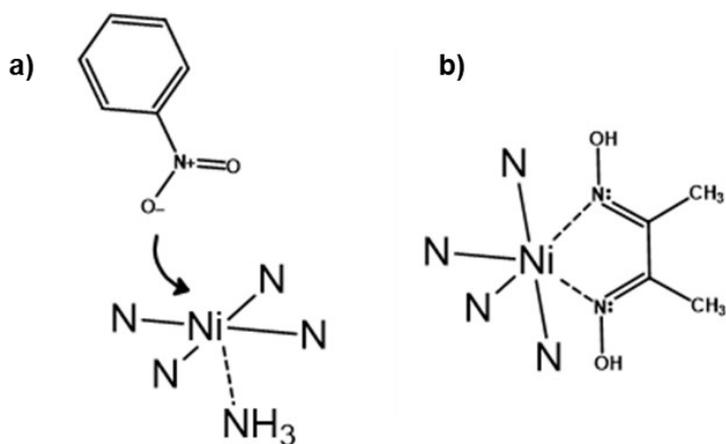
Considerando que o Ni-PHI 0,1% possui uma baixa conversão, em 30 minutos, adicionamos DMG nas reações com Ni-PHI 1% para uma melhor visualização do efeito do inibidor no meio. De fato, de acordo com a **Figura 49**, o valor da conversão de nitrobenzeno cai bruscamente para 7% com DMG, valores próximos aos encontrados para o Na-PHI, indicando que as moléculas de DMG se ligam ao sítio de Ni, impedindo que o mesmo esteja disponível para a catálise.



**Figura 49:** Valores de conversão e seletividade para reações com o inibidor Dimetilglioxima (DMG) para o Ni-PHI 1% (30 min de reação).

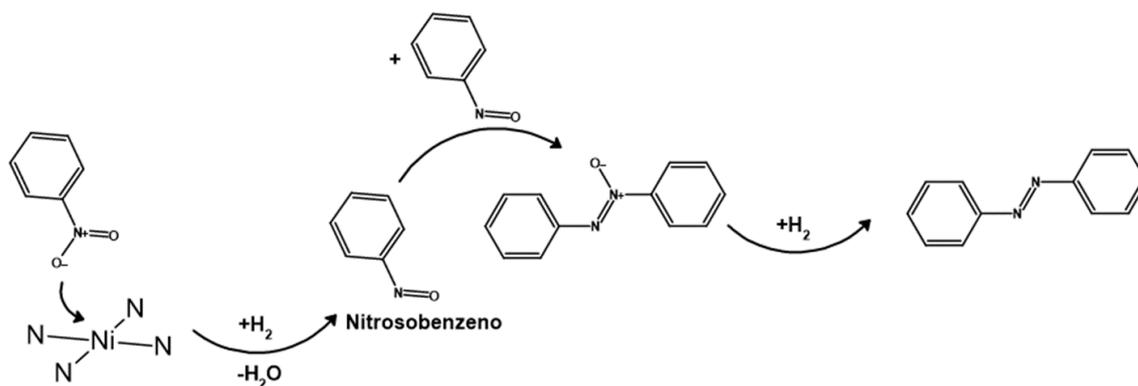
De acordo com as **Figuras 47 a 49**, observamos uma mudança nas conversões da reação quando alteramos a característica do inibidor. Amônia e KSCN são ligantes monodentados e são capazes de se ligar com uma única ligação ao sítio de Ni. A DMG, pelo contrário, é um ligante bidentado, capaz de se ligar ao Ni utilizando dois sítios de coordenação<sup>92</sup>. De acordo com trabalhos anteriores feitos com o Fe-PHI, o metal possui uma esfera de coordenação com quatro átomos de nitrogênio, e, considerando que o suporte (PHI) é o mesmo, podemos supor que o ambiente químico do Ni-PHI é o mesmo, ou seja, com quatro ligantes N ligados ao átomo de níquel. Esta suposição, somada ao fato de que o Ni é um metal que normalmente forma sítios octaédricos em complexos<sup>93</sup>, nos leva a crer que dois sítios de coordenação estão disponíveis para a ligação com outras moléculas. Quando adicionamos NH<sub>3</sub> ou KSCN no meio, apenas um sítio é bloqueado, com o sítio restante disponível para a aproximação de outra molécula (**Figura 50a**). Na presença de DMG, por outro lado, ambos os sítios são bloqueados, e a aproximação de outros compostos não é possível (**Figura 50b**). Mesmo quando alteramos a concentração do

inibidor, como mostrado para o KSCN na **Figura 47b**, não conseguimos diminuir a conversão, provavelmente devido a cinética de coordenação do segundo ligantes de  $\text{SCN}^-$  ser mais lenta que a do substrato no sítio de Ni.



**Figura 50:** Esquemática do mecanismo de atuação dos inibidores  $\text{NH}_3$  (a) e DMG (b) nos sítios ativos de Ni no Ni-PHI.

Realizando testes com os intermediários da reação, como o nitrosobenzeno, verificamos que a formação de azobenzeno é espontânea no meio, mesmo sem catalisador, indicando que a etapa determinante da reação é a retirada de um oxigênio do nitrobenzeno. Dessa forma, o sítio de Ni é o responsável pela abstração do oxigênio, gerando o nitrosobenzeno no meio (**Figura 51**). O acoplamento do nitrosobenzeno (ou com a fenilidroxilamina) origina o azobenzeno, este processo ocorre na superfície do nitreto de carbono, o qual é capaz de adsorver os intermediários, facilitando a aproximação das moléculas. A alta solubilidade do nitrobenzeno em etanol favorece diretamente a interação desta com o Ni, aumentando a concentração de moléculas do reagente próximas a superfície do catalisador e favorecendo a condensação dos intermediários. O mecanismo proposto para a reação é descrito na **Figura 51**.



**Figura 51:** Mecanismo proposto para a reação de redução do nitrobenzeno em azo/azoxibenzeno com Ni-PHI.

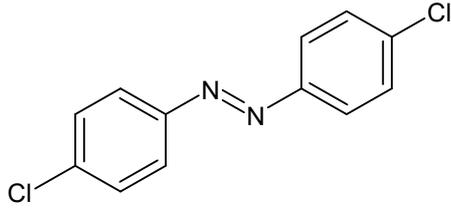
Os resultados obtidos para o nitrobenzeno também podem ser estendidos a outros nitroaromáticos. A **Tabela 3** mostra os resultados para formação de compostos azo e azoxi para outros reagentes catalisado pelo Ni-PHI. Notamos que substituintes que enfraquecem o anel aromático favorecem a retirada do oxigênio e, conseqüentemente, a conversão e seletividade da reação. Em especial, para o 4-nitrofenol (**Tabela 1, Entrada 4**), temos uma conversão de 100% e uma seletividade para azoxi de 98% em 30 minutos de reação.

**Tabela 3:** Valores de conversão e seletividade (azo + azoxi) para reação de redução de nitroaromáticos com diferentes substituintes catalisada por Ni-PHI 1%.

(continua)

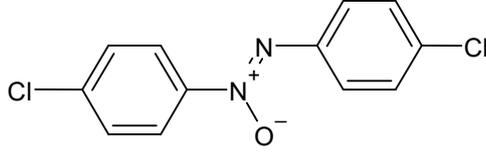
Entrada	Substrato	Produtos	Conversão (%)	Seletividade Azo + Azoxi (%)
1		 	>98	98

2



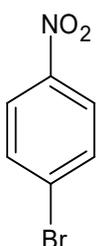
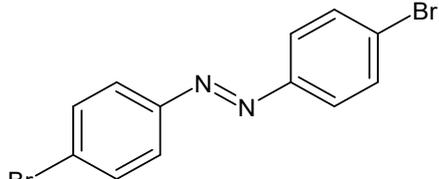
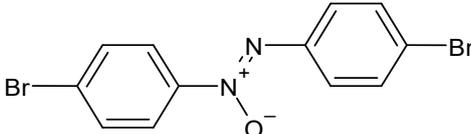
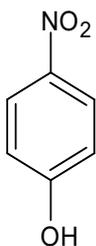
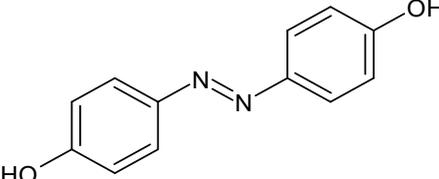
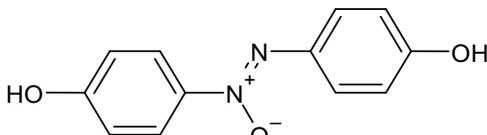
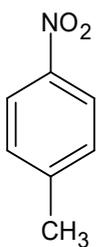
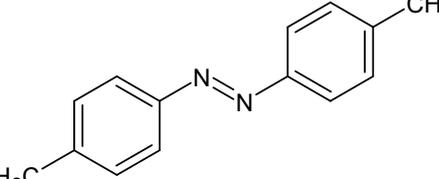
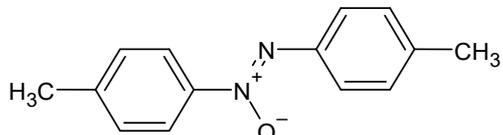
95

97,8



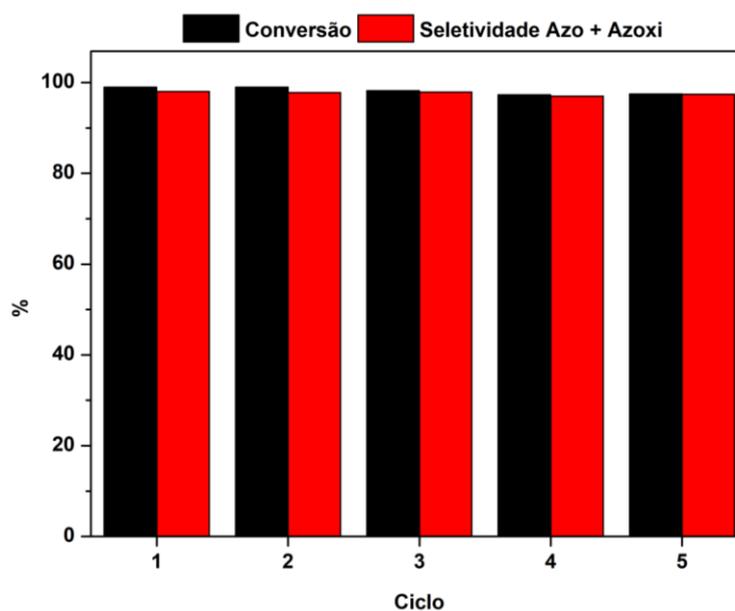
**Tabela 3:** Valores de conversão e seletividade (azo + azoxi) para reação de redução de nitroaromáticos com diferentes substituintes catalisada por Ni-PHI 1%.

(continuação)

Entrada	Substrato	Produtos	Conversão (%)	Seletividade Azo + Azoxi (%)
3		 	96	93,9
4 <sup>a</sup>		 	100	>99
5		 	86	72,5

Condições de reação: 1 mmol Nitrobenzeno, 4 mmol NaBH<sub>4</sub>, 10 mg catalisador, 5 mL etanol, 3h. <sup>a</sup> 30 minutos.

A estabilidade do catalisador foi avaliada em testes de reciclagem, mostrado na **Figura 52**, onde é observado que a eficiência do catalisador se mantém inalterada mesmo após 4 ciclos, evidenciando que o processo não afeta a integridade do material e sua atividade para o acoplamento do nitrobenzeno.



**Figura 52:** Valores de conversão e seletividade para reações de redução do nitrobenzeno com a reutilização do Ni-PHI 1% após cada ciclo (3h de reação).

### 1.13 Conclusão

Nesta seção, realizamos testes para redução do nitrobenzeno com Ni-PHI na presença de  $\text{NaBH}_4$ . Verificamos que os produtos formados no meio foram azo/azoxibenzeno, compostos originados do acoplamento do nitrobenzeno. A estrutura do nitro de carbono e o uso do etanol como solvente favorecem o acoplamento. Enquanto isso, os sítios de Ni são responsáveis pela abstração do oxigênio do nitrobenzeno e podem ser bloqueados por inibidores como a DMG. Estes resultados podem ser estendidos para diferentes nitroarenos.

## 4 CAPÍTULO 3: FOTO-OXIDAÇÃO DO METANO

### 1.14 Objetivos

- Síntese do nitreto de carbono cristalino em sua forma poli(heptazina imida) (PHI);
- Coordenação de metais de transição (Fe, Co e Cu, nesta seção) no PHI;
- Caracterização dos catalisadores e investigação do ambiente químico do metal;
- Aplicação do Co-PHI, Fe-PHI e Cu-PHI em reações de foto-oxidação do metano.

### 1.15 Materiais e Métodos

#### 1.15.1 Síntese do Catalisador

Todos os fotocatalisadores utilizados nesta seção foram sintetizados baseados nos mesmos procedimentos descritos anteriormente. Os metais usados para as reações de foto-oxidação do metano foram Cu, Fe e Co. Portanto, para realizar a etapa de troca catiônica, cloretos de cobre, ferro e cobalto foram adicionados em uma suspensão aquosa contendo Na-PHI.

#### 1.15.2 Caracterização do Catalisador

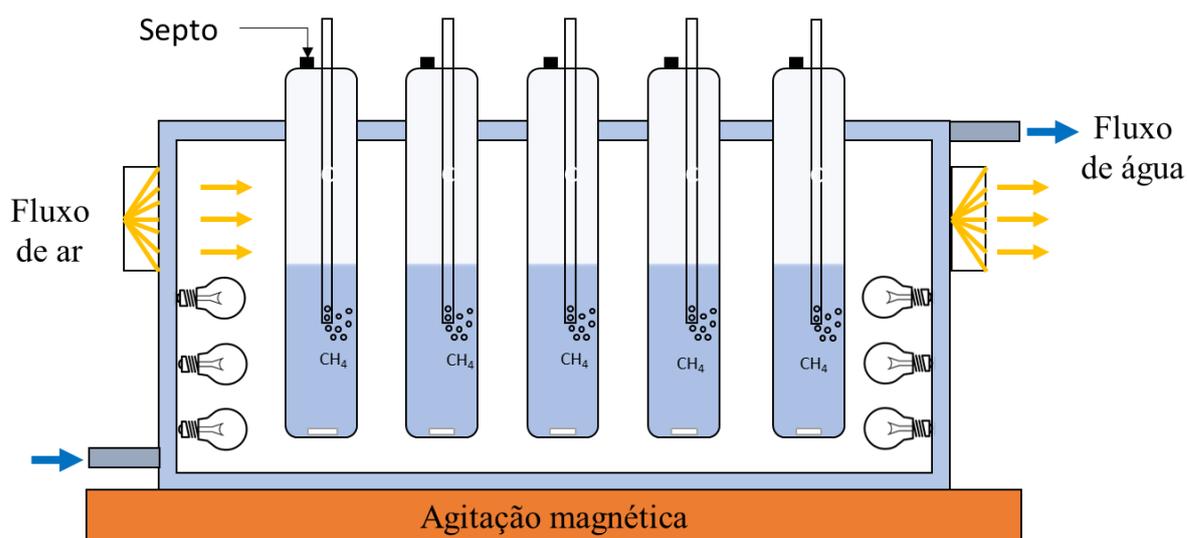
Os padrões de difração de raios-X de pó foram registrados em difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector do tipo cintilador com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) aplicando passo  $2\theta$  de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 3s por etapa. Os espectros de absorção UV-vis foram adquiridos usando Shimadzu UV 2600 no modo de refletância difusa. Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro Varian1000 FT-IR equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada usando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125), usando  $\text{AlK}\alpha$  monocromático ( $h\nu=1486,6 \text{ eV}$ ) como fonte de excitação. Passos de energia de 50 e 20 eV foram usados para a pesquisa e espectros de alta resolução, respectivamente. Os resultados foram tratados utilizando o software CasaXPS.

Os espectros Raman foram registrados usando um microscópio Raman confocal alpha300 (WITec) acoplado a uma excitação de laser no comprimento de onda de 785 nm. O feixe de laser foi focado através de uma lente objetiva de microscópio Nikon 20×. Os espectros Raman foram medidos com um tempo de integração de 10 segundos sob potências de laser de excitação de 60 mW, respectivamente. Os espectros foram adquiridos com um detector Andor CCD DU401 A-BV resfriado termoeletricamente colocado atrás do espectrômetro UHTS 300 da WITec com uma resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ . A banda Raman de uma pastilha de silício a  $520\text{ cm}^{-1}$  foi usada para calibrar o espectrômetro. Os experimentos sob condições reacionais foram realizados adicionando peróxido de hidrogênio no Cu-PHI, situado sobre uma lâmina de microscópio de vidro.

### 1.15.3 Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos de oxidação do metano foram realizados em um reator cilíndrico de quartzo, com volume de 150 mL, iluminado por 6 lâmpadas de radiação visível de 15 W (**Figura 53**) e com controle de temperatura ( $25^{\circ}\text{C}$ ) através de um banho termostático. Em cada reação, 50 mg de fotocatalisador foram introduzidos em 100 mL de uma solução 0,8 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água deionizada. Para saturar o reator,  $\text{CH}_4$  (99%) foi borbulhado na suspensão com fluxo constante por 15 min.



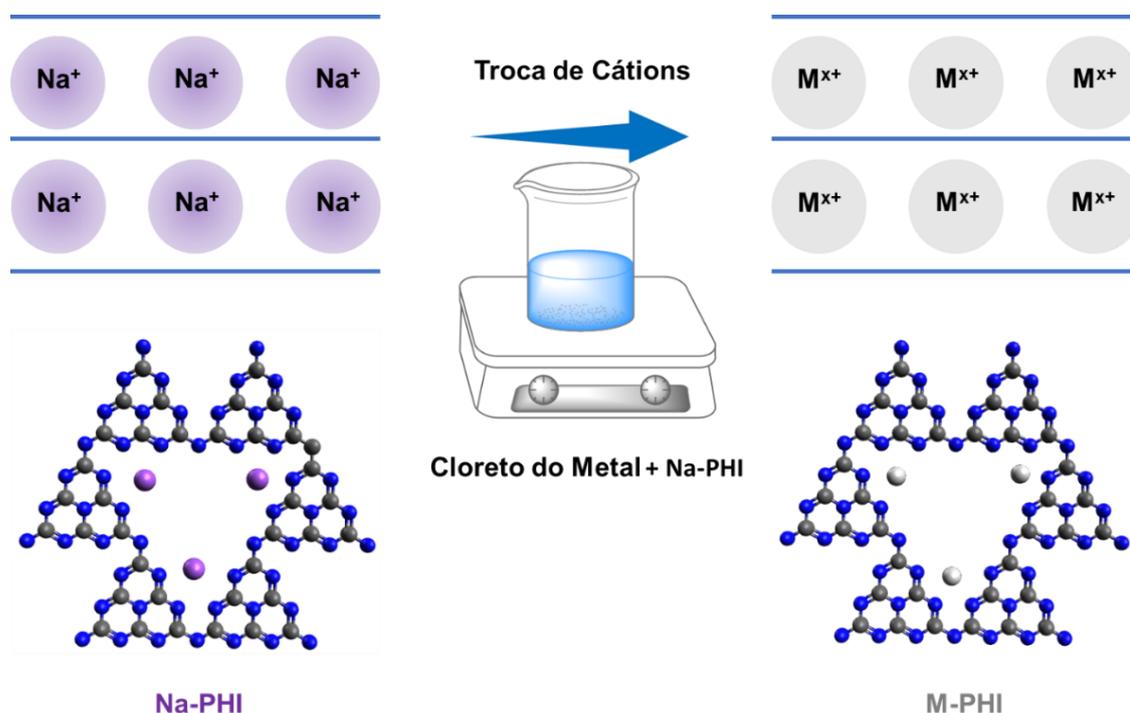
**Figura 53:** Esquematização do sistema fotocatalítico para as reações de foto-oxidação do metano.

Ao final de cada reação, os produtos gasosos formados foram analisados em um cromatógrafo a gás (Thermo CP-3800) equipado com um detector de ionização por chama (FID) e um detector de condutividade térmica (TCD) com uma coluna HayeSep N empacotada (0,5 m x 1,8”) e uma coluna de peneira molecular 13X (1,5 m x 1,8”). Os produtos formados na fase líquida foram analisados e quantificados a uma temperatura de 25 °C por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) Ascend™ 600 Bruker ( $^1\text{H}$ , 600 MHz). Para a análise, 540  $\mu\text{L}$  da amostra líquida foi misturada com 60  $\mu\text{L}$  de uma solução de água deuterada contendo o padrão interno de 5 mM de dimetilsulfóxido (Sigma Aldrich,  $\geq 99,9$ ) e a referência TSPd4 0,21 mM.

## 1.16 Resultados e Discussão

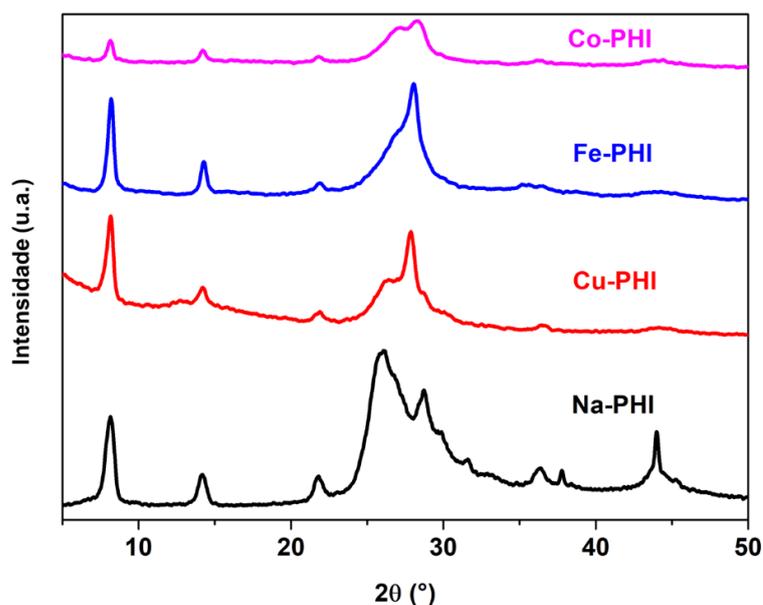
### 1.16.1 Caracterização dos Catalisadores

A **Figura 54** mostra novamente o processo de troca de cátions existente entre o Na-PHI e cloreto do metal desejado. A imagem é a mesma usada na **Figura 7**, com uma esquematização genérica para simbolizar a troca dos metais (descrito como  $\text{M}^{\text{x}+}$  na **Figura 54**) e catalisador resultante (descrito como M-PHI).



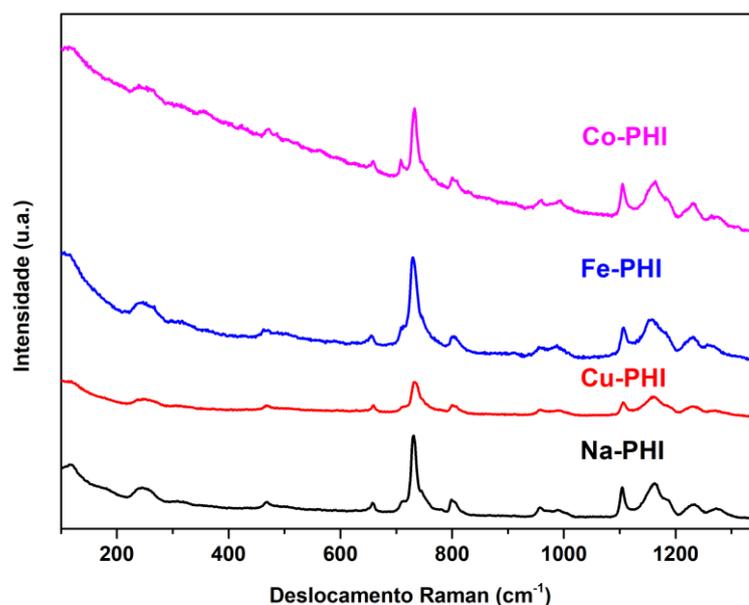
**Figura 54:** Esquematização do procedimento experimental para troca de cátions na estrutura do nitreto de carbono. M: metal.

A **Figura 55** mostra os difratogramas de raios-X para o Co-PHI, Fe-PHI, Cu-PHI (2% de metal) e Na-PHI. Como descrito anteriormente, os padrões referentes a estrutura hexagonal da poli(heptazina imida) se mantém com a inserção de diferentes metais na estrutura. As diferenças existentes na região entre 25-30° estão relacionados aos diferentes tipos de interação entre as folhas de nitreto de carbono, provocados pela carga e tamanho dos íons, e pela esfoliação das camadas de nitreto de carbono.



**Figura 55:** Padrões de DRX em pó para as amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.

Os espectros Raman dos fotocatalisadores estão presentes na **Figura 56**, onde notamos que não há diferenças significativas entre os materiais, uma vez que a estrutura do PHI é inalterada durante o processo de troca catiônicas. Bandas características das vibrações dos anéis de heptazina são mostradas, com uma banda principal situada em  $733\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de respiração dos grupos s-triazina<sup>94,95</sup>, evidenciando a alta simetria e repetição destas unidades na estrutura 2D do PHI. Além disso, as vibrações situadas entre  $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com as ligações (interações no caso do Na-PHI) metal-PHI. Todas as bandas presentes nos três materiais estão organizadas na **Tabela 4** com suas respectivas correlações.

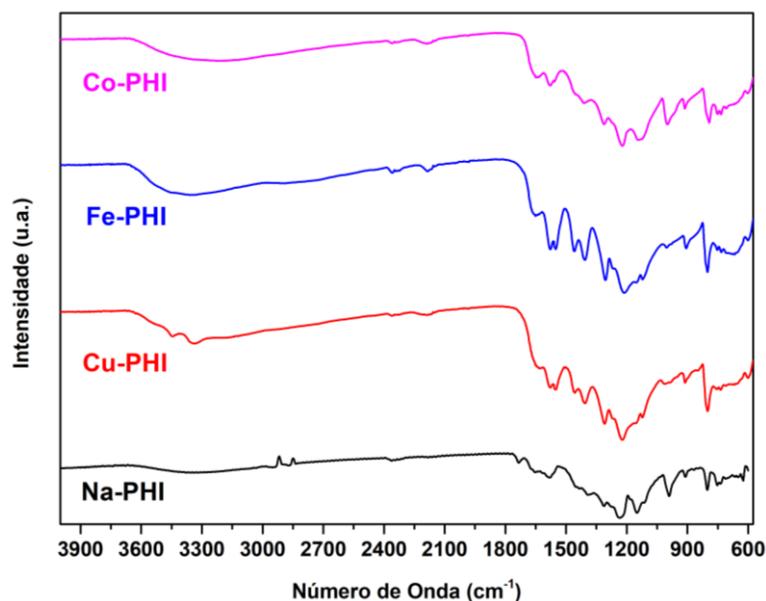


**Figura 56:** Espectros de Raman para as amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.

**Tabela 4:** Deslocamentos Raman e seus respectivos modos vibracionais das amostras M-PHI<sup>94,95</sup>.

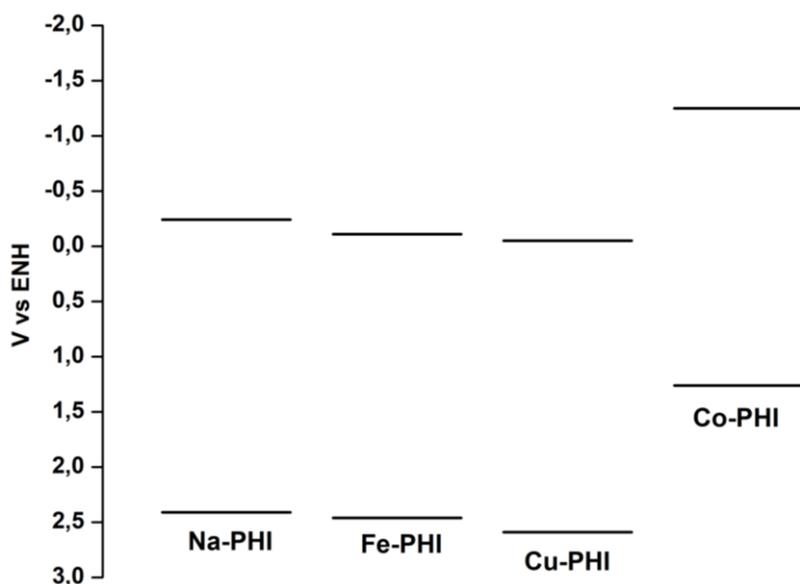
Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Correspondência
200-300	Metal-N
469	Torsão do anel dentro do plano
657	Vibração (C-N)
733	Respiração dos grupos s-triazina
799	Vibração (C-N)
936-1020	Vibração (N-C=N) Dobramento fora do plano (C-(N) <sub>3</sub> )
1104	Vibração (C-N)
1162	Vibração (N-C=N) Dobramento (N-H)
1234 e 1273	Dobramento (N-C=N)

A **Figura 57** mostra os espectros de infravermelho (FT-IR) para os materiais, com vibrações típicas dos anéis de s-heptazina encontradas em 800 cm<sup>-1</sup> e 1100-1500 cm<sup>-1</sup>. A substituição dos metais provoca uma pequena formação de aminas (presentes em 1650 cm<sup>-1</sup> e 1577 cm<sup>-1</sup>) e grupos ciano (2150 cm<sup>-1</sup> e 2185 cm<sup>-1</sup>) no material.



**Figura 57:** Espectros FT-IR das amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.

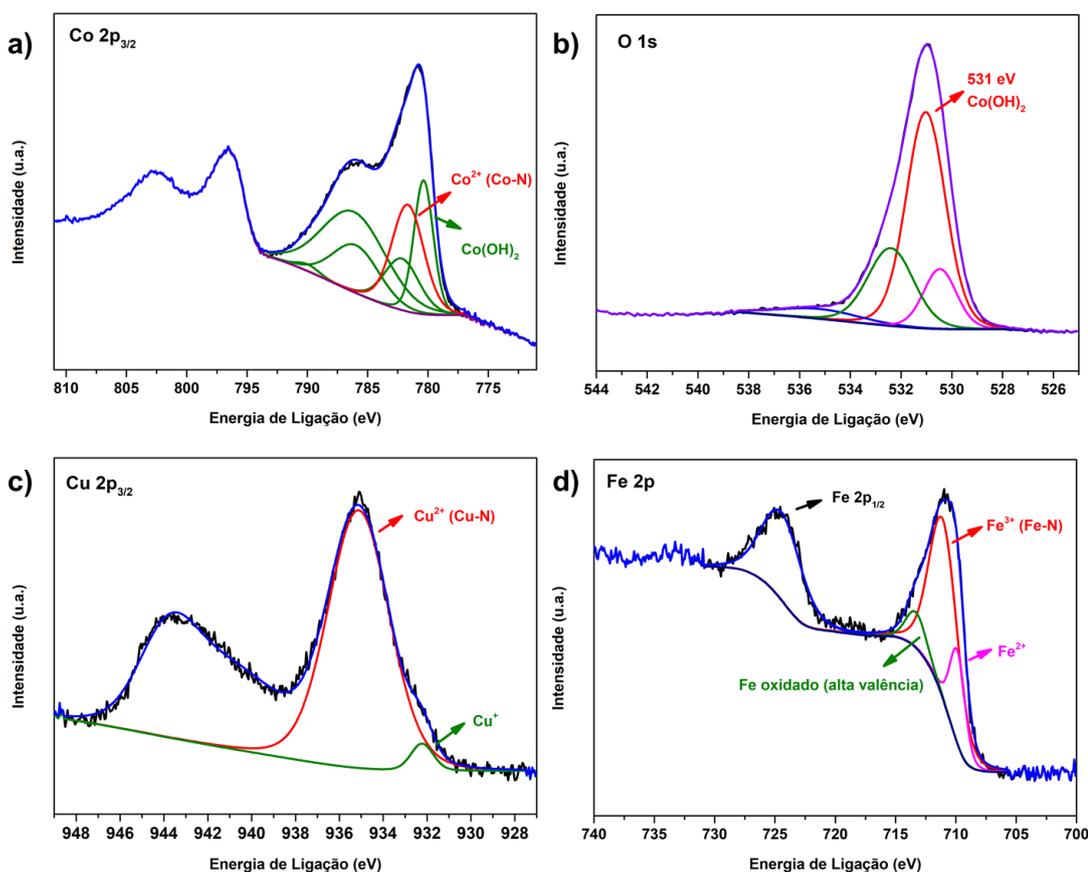
Análises de Mott–Schottky aliadas com espectros de reflectância difusa no UV-Vis dos catalisadores fornecem o diagrama de bandas de cada um dos catalisadores, dispostos na **Figura 58**. Observamos que o Co-PHI possui posições de bandas anômalas em relação aos demais fotocatalisadores, com um deslocamento positivo das bandas de condução e valência.



**Figura 58:** Diagrama de bandas obtidos por Mott–Schottky e DRS das amostras Co, Fe, Cu e Na-PHI.

O diagrama de bandas do Co-PHI pode ser explicado por seus espectros de XPS, disponíveis na **Figura 59**. Quando analisamos o espectro de alta resolução do Co  $2p_{3/2}$  (**Figura 59a**), notamos a presença de picos de  $\text{Co}^{2+}$  referentes a ligações  $\text{CoO}_x$ <sup>96</sup>. A deconvolução do

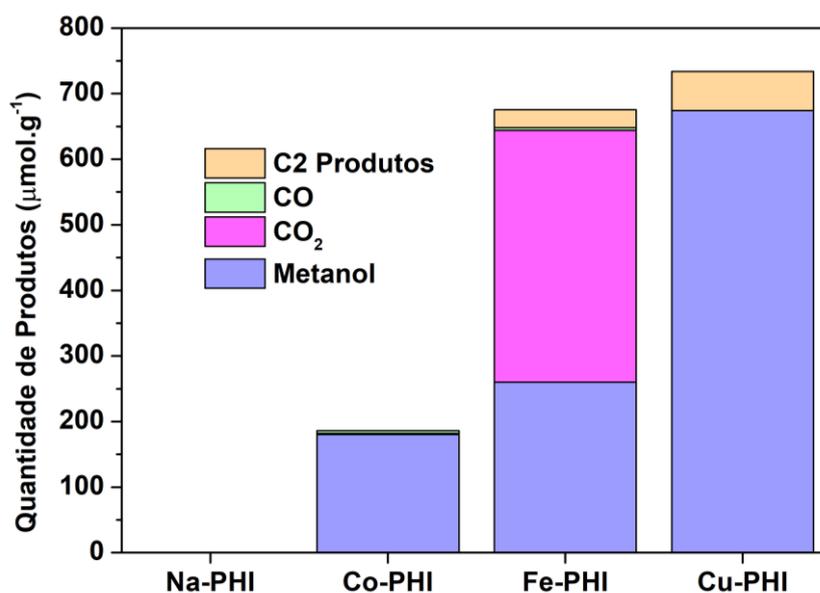
espectro nos indica que as espécies predominantes no material são de hidróxido de cobalto ( $\text{Co(OH)}_2$ ), com um pico principal em 780.4 eV (os picos referentes ao hidróxido de cobalto estão marcados em verde na **Figura 59a**). O tratamento foi realizado através de um ajuste com os parâmetros dos picos (energia de ligação, FWHM e área) referentes a este composto presentes em diversos trabalhos da literatura<sup>90</sup>. A presença de um pico satélite em 786.1 eV é crucial para diferenciar as espécies de  $\text{Co(OH)}_2$  das de  $\text{CoOOH}$ <sup>96</sup>. Além disso, um pico presente em 781.7 eV também é encontrado no tratamento, correspondente a ligações  $\text{Co-N}$ <sup>47; 88; 89</sup>. Em contrapartida, as análises de XPS do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (**Figura 59c**) e do  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  (**Figura 59d**) nos indicam que as ligações metal-N são predominantes nestes catalisadores, com energias de ligação de 935.1 eV<sup>97-99</sup> e 711 eV<sup>100,84-86; 101</sup> para  $\text{Cu-N}$  e  $\text{Fe-N}$ , respectivamente. Em adição, o espectro de alta resolução do  $\text{O } 1s$  do  $\text{Co-PHI}$  (**Figura 59b**) confirma a presença de  $\text{Co(OH)}_2$  por meio do pico em 531 eV, característico desta espécie de  $\text{Co}$ <sup>96</sup>. Considerando as espécies de cobalto presente no  $\text{Co-PHI}$ , o diagrama de bandas pode ser explicado em relação ao do  $\text{Co(OH)}_2$ , com um deslocamento positivo das bandas<sup>102; 103</sup>. Além disso, os espectros UV-Vis também estão correlacionados a absorções do hidróxido de cobalto já descritos na literatura (**APÊNDICE Figura A5**)<sup>102; 103</sup>.



**Figura 59:** Espectros XPS de alta resolução para o  $\text{Co } 2p$  e  $\text{O } 1s$  presentes no  $\text{Co-PHI}$ ,  $\text{Cu } 2p$  do  $\text{Cu-PHI}$  e  $\text{Fe } 2p$  do  $\text{Fe-PHI}$ .

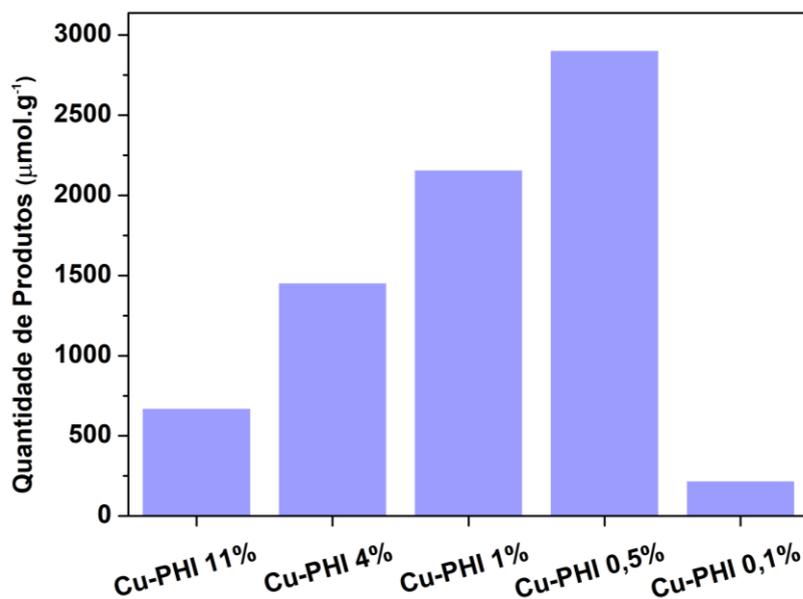
### 1.16.2 Testes Fotocatalíticos

Inicialmente, verificamos a atividade de todos os catalisadores sintetizados nas reações de foto-oxidação do metano na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A **Figura 60** mostra os produtos formados nas reações com os catalisadores Na, Co, Fe e Cu-PHI (10% de metal) em 4 horas de reação. Cu-PHI e Fe-PHI são os catalisadores com maiores taxas de conversão do metano, entretanto, a maior parte do metano é convertido em  $\text{CO}_2$  quando Fe-PHI é utilizado como catalisador. Enquanto isso, quando adicionamos Cu-PHI, apenas produtos líquidos oxigenados são formados, com seletividade de 92% para metanol. Observamos que o Co-PHI forma baixas quantidades de produtos, o que pode ser explicado pela predominância da fase de hidróxido de cobalto no material. Na-PHI não gera produtos, provavelmente devido a rápida recombinação dos pares elétron/buraco do fotocatalisador, o que diminui a produção de radicais oxidativos no meio.



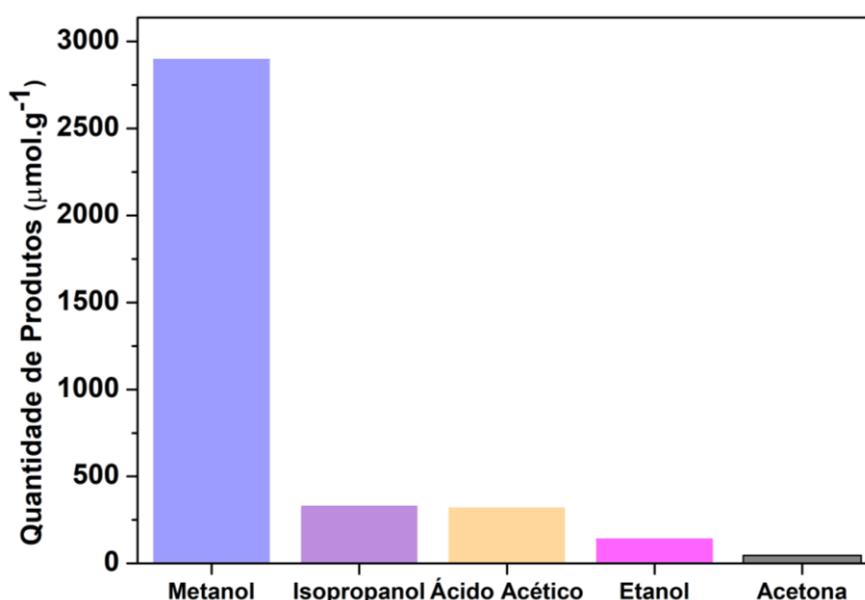
**Figura 60:** Distribuição dos produtos formados (em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) durante as reações de foto-oxidação do metano catalisada por Na, Co, Fe e Cu-PHI (4 horas de reação).

Considerando que o Cu-PHI é o melhor fotocatalisador para converter o metano em líquidos oxigenados, avaliamos a influência da quantidade de metal na produção de metanol, principal produto formado no meio. A **Figura 61** indica que a produção de metanol atinge um máximo em 0,5%, com sucessivo aumento de quando diminuimos de 11% a 0,5% e uma brusca queda para o Cu-PHI 0,1%. O Cu-PHI 0,5% possui uma produção de metanol (quantificada por GC e RMN) de  $2906 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , sendo este o maior valor da literatura para esta reação.



**Figura 61:** Produção de metanol (em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) para diferentes porcentagens de Cu no Cu-PHI para reações de foto-oxidação de metano (4 horas de reação).

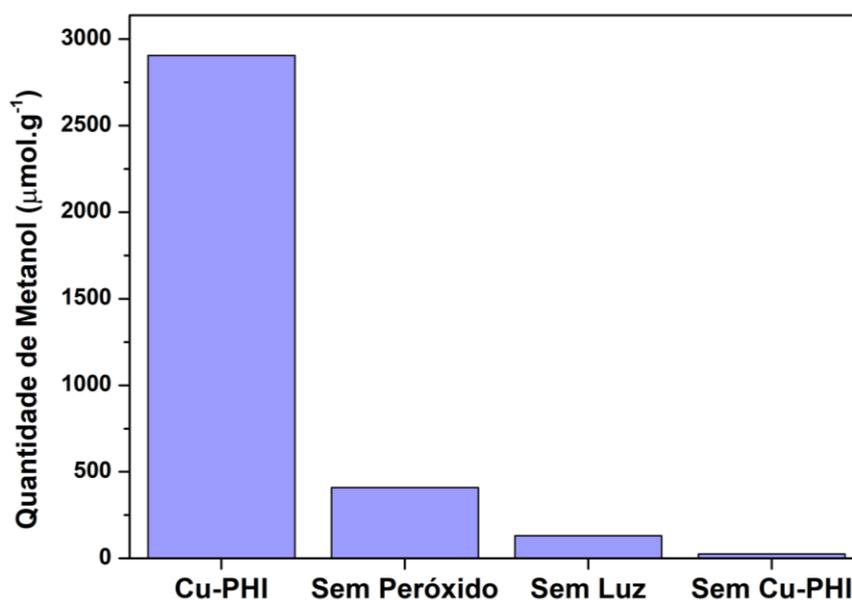
A distribuição dos produtos encontrados na fase líquida com o Cu-PHI 0,5% é mostrada na **Figura 62**. Notamos que o metanol é o principal produto formado e o único produto C1. Alguns produtos C2, como ácido acético e etanol, podem ser originados do etano, presente como impureza do gás de saturação (<1% no cilindro). Apesar disso, é notável a eficiência catalítica do Cu-PHI para a oxidação do metano, sem produção de  $\text{CO}_2$  e com alta formação de metanol. Para compreender o porquê deste material ser tão ativo para a reação, investigamos algumas características do catalisador, descritas no próximo tópico.



**Figura 62:** Distribuição dos produtos formados (em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) durante a reação de foto-oxidação do metano com o Cu-PHI 0,5% (4 horas de reação).

### 1.16.3 Investigação do Catalisador e Possível Mecanismo de Reação

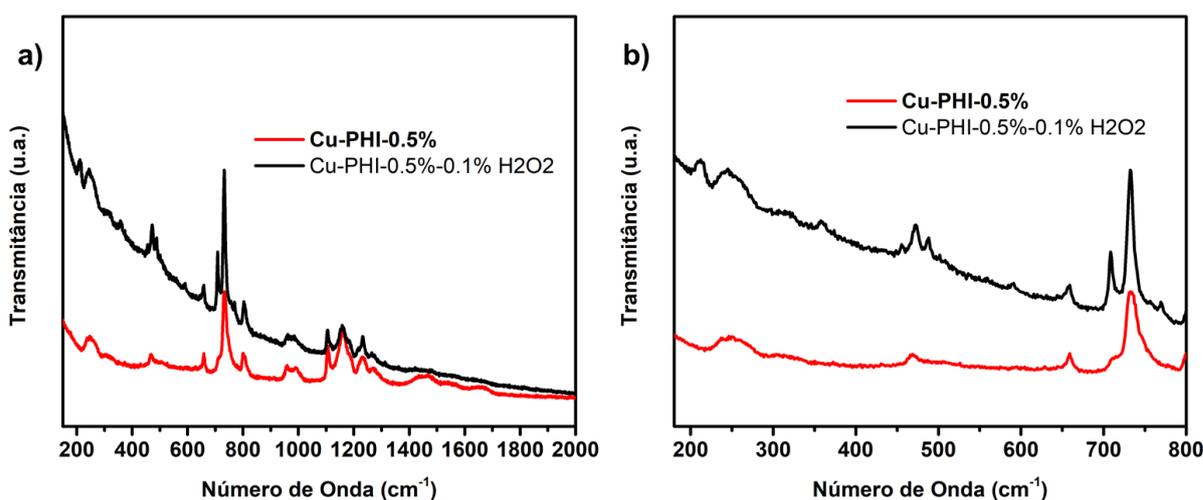
Para compreender o mecanismo de reação, ensaios sem a presença de um dos reagentes foram realizados com o objetivo de avaliar a sua importância para a alta produção de metanol no meio. A **Figura 63** mostra que a produção de metanol está intimamente ligada a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Cu-PHI e luz, em especial, notamos que a produção cai drasticamente sem a presença de catalisador, assinalando que o processo não ocorre via fotólise. A produção de metanol sem peróxido não é desprezível, mas muito inferior à reação normal, evidenciando a importância deste reagente no meio como um impulsionador para a reação.



**Figura 63:** Produção de metanol (em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) para reações de foto-oxidação do metano com Cu-PHI 0,5%, sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sem luz e sem fotocatalisador (4 horas de reação).

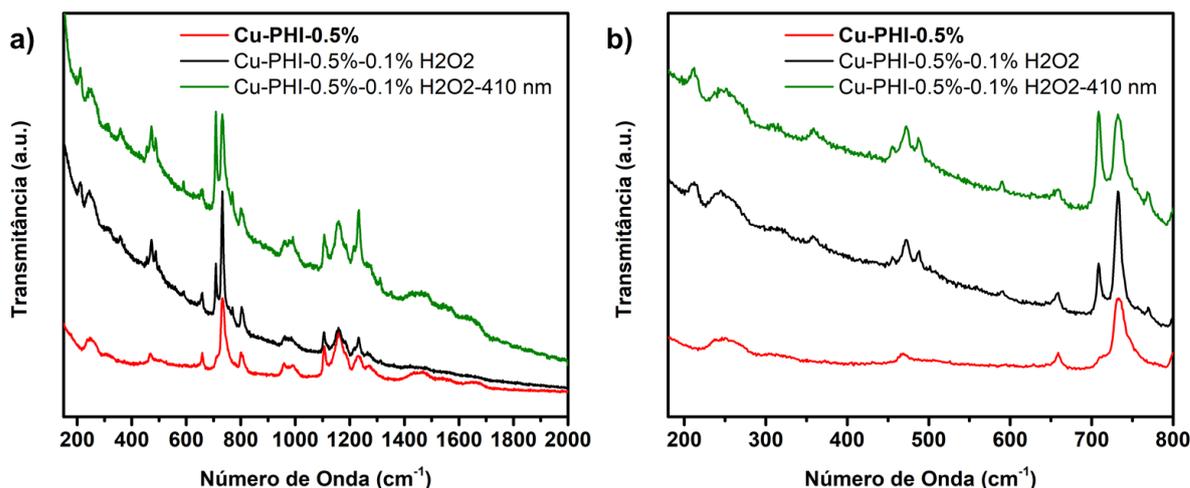
Análises de espectroscopia Raman foram realizadas em presença de Cu-PHI com luz e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de modo a compreender a influência destes componentes na estrutura do material. A **Figura 64a** mostra o Raman do Cu-PHI 0,5% na presença de 0,1% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (v/m %), notamos significativas diferenças nos espectros, principalmente na região de  $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . A **Figura 64b** amplia o espectro nesta região, a banda em  $707\text{ cm}^{-1}$  aumenta em intensidade na presença de peróxido, indicando uma quebra na simetria dos grupos heptazina presentes no nitreto de carbono, o surgimento dessa banda está relacionado às interações entre estes grupos, o qual se torna mais intenso a medida que a estrutura 2D do material sofre uma distorção<sup>94</sup>. Isto indica que uma mudança no ambiente químico do Cu ocorre quando inserimos peróxido, alterando a estrutura do nitreto de carbono. A região de  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  possui uma mudança significativa, três bandas aparecem no espectro com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a banda central em  $471\text{ cm}^{-1}$  está presente no

espectro inicial e está relacionada a torsão do anel dentro do plano<sup>94</sup>, seu aumento corrobora com a ideia de que uma mudança de simetria ocorre dentro dos anéis de heptazina. As bandas em  $455\text{ cm}^{-1}$  e  $487\text{ cm}^{-1}$  não estão presentes no espectro sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  e podem estar relacionadas com a presença de grupos oxigenados ligados ao Cu. Tais bandas são correlacionadas com ligações  $\text{Cu-OH}^{104-106}$ , assinalando a coordenação de grupos hidroxila no sítio ativo do fotocatalisador. Além disso, notamos que a região entre  $800-900\text{ cm}^{-1}$  não possui nenhuma alteração com a adição de peróxido, esta região é característica de ligações  $\text{O-O}^{107}$ , assinalando que grupos peroxo não estão ligados ao Cu. Este fato está de acordo com os resultados RMN, que não identificaram espécies  $\text{CH}_3\text{OOH}$  como produto, comumente identificado na literatura em reações de oxidação do metano com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uma banda em  $213\text{ cm}^{-1}$  também é identificada e pode estar relacionada a diferentes geometrias da ligações C-N, as quais se alteram quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  é inserido<sup>108</sup>.



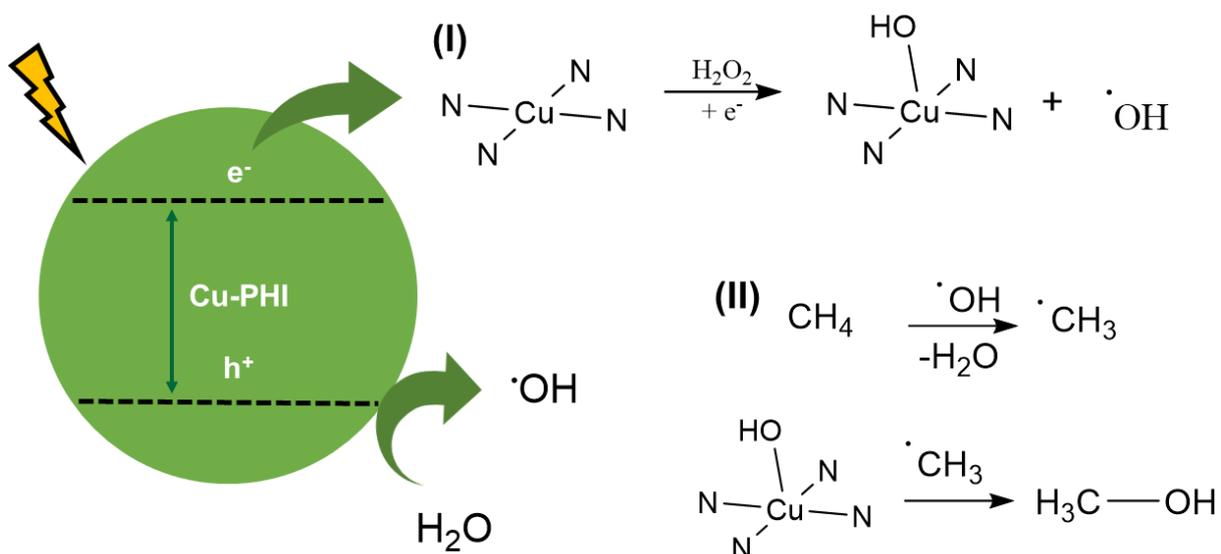
**Figura 64:** Espectros Raman do Cu-PHI 0,5% e Cu-PHI 0,5% e 0,1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a) e ampliado na região de  $200-800\text{ cm}^{-1}$  (b).

Quando adicionamos  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiamos luz no material, como mostrado na **Figura 65a e b**, observamos todas as bandas que aparecem no espectro da **Figura 64** se intensificam, indicando que o processo é acelerado pela luz. A banda em  $707\text{ cm}^{-1}$ , em especial, torna-se a banda de maior intensidade do espectro, um forte indício de que o material é profundamente alterado na presença de peróxido de hidrogênio. Duas bandas de menor intensidade, em  $590\text{ cm}^{-1}$  e  $768\text{ cm}^{-1}$ , chamam a atenção nos espectros, pois podem estar relacionadas com espécies dicobre-oxo<sup>107; 109-111</sup>, comumente relacionadas na literatura com a oxidação do metano. Tais bandas, embora pequenas, podem explicar a atividade do material mesmo sem a presença de luz para ativar a molécula de metano.



**Figura 65:** Espectros Raman do Cu-PHI 0,5%, Cu-PHI 0,5% e 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com e sem luz (a) e ampliado na região de 200-800 cm<sup>-1</sup> (b).

De acordo com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman, a adsorção de grupos hidroxila no átomo de Cu distorce a simetria do PHI, o que é esperado devido ao aumento do número de coordenação e dos elétrons desemparelhados do oxigênio. Considerando que o Cu-PHI possui um tempo de recombinação menor que do Na-PHI, podemos inferir que os átomos de cobre atuam como receptor dos elétrons no processo fotocatalítico. Os sítios de cobre possuem uma interação única com as moléculas de peróxido, originando ligações Cu-OH na superfície do catalisador, esse processo é auxiliado pelos elétrons, como mostrado na **Figura 66** na parte **(I)**. Esta etapa leva a formação de radicais hidroxila, que são responsáveis por ativar o metano em reações com nitreto de carbono. Considerando que a quantidade de produtos oxigenados (188,2 μmol) é maior que a quantidade de peróxido no meio (80 μmol), é razoável supor que a oxidação da água a radicais hidroxila ocorre no meio, tanto para ativar o metano como para formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*. O processo de formação do metanol (e outros produtos oxigenados) acontece na superfície do catalisador, quando os radicais metil interagem com o os sítios Cu-OH (Etapa **(II)** na **Figura 66**).



**Figura 66:** Mecanismo de reação proposto para a foto-oxidação do metano catalisado pelo Cu-PHI.

### 1.17 Conclusão

Reações de foto-oxidação do metano foram realizadas na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se como catalisador: Na, Co, Fe e Cu-PHI. Verificou-se que o Cu-PHI é o melhor material para esta reação com uma alta produção de metanol no meio e sem produção de  $\text{CO}_2$ . Análises de Raman identificaram ligações Cu-OH na superfície do catalisador e uma notável alteração estrutural provocada pela adição de peróxido. Este sítio ativo é responsável pela formação de metanol no meio, enquanto que os radicais hidroxilas ativam a molécula de metano. A produção de metanol encontrada no material com 0,5% de cobre possui a maior atividade encontrada na literatura (em  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) até o momento para reação em condições ambientes.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nitretos de carbono são compostos de extrema importância na síntese orgânica e na catálise, são materiais com baixa toxicidade e alta estabilidade e com absorção na região visível do espectro eletromagnético. Embora muito utilizado na literatura, grande parte do nitreto de carbono relatado é pouco cristalino e de difícil reprodutibilidade, especialmente quanto a estabilização de sítios ativos de metais de transição. Nesta dissertação, realizamos a síntese de um nitreto de carbono grafitico com elevada cristalinidade, produzido através de um tratamento térmico em presença de NaCl. Este processo leva a estruturas ordenadas com íons  $\text{Na}^+$  incorporados em suas camadas. A presença destes cátions fornece uma nova abordagem sobre a síntese de *single atoms*, uma vez que os mesmos podem ser gerados a partir de uma simples troca catiônica. Diferentes metais foram coordenados na estrutura do nitreto de carbono (em sua forma poli(heptazina imida), ou PHI) e aplicados em três reações orgânicas de grande importância.

Em reações fotocatalíticas com o Fe-PHI para oxidação do benzeno com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , verificou-se que este fotocatalisador é bastante eficiente para esta reação, com alta conversão e seletividade para fenol. As caracterizações identificaram que o Fe se encontra coordenado a quatro átomos de nitrogênio, formando um sítio Fe- $\text{N}_4$ , famoso na literatura em reações de oxidação. Estes sítios favorecem a formação de espécies de alta valência de ferro-oxo (Fe(IV) e Fe(V)), especialmente na presença de luz. Sendo essas espécies Fe-oxo de alta valência os sítios ativos na reação de foto-oxidação.

O catalisador Ni-PHI atuou em reações de redução do nitrobenzeno na presença de  $\text{NaBH}_4$ . Compostos azo e azoxi foram os principais produtos da reação, evidenciando que o nitreto de carbono favorece o acoplamento do nitrobenzeno. Os sítios de Ni atuam na abstração do oxigênio do nitrobenzeno, formando nitrosobenzeno, o qual é altamente reativo na presença de borohidreto de sódio. A alta solubilidade dos compostos em etanol favorece o acoplamento. Inibidores dos sítios de Ni foram inseridos, provando que os átomos de níquel estão isolados o suficiente para serem bloqueados. A reação pode ser estendida para diferentes nitroarenos para produzir vários compostos azo/azoxi.

Reações de foto-oxidação do metano foram bem-sucedidas com o Cu-PHI em presença de peróxido de hidrogênio. Altas concentrações de metanol foram formados sem a evolução de  $\text{CO}_2$ , indicando que este fotocatalisador promove uma conversão controlada e eficiente para compostos oxigenados (em especial o metanol). Análises de Raman identificaram espécies Cu-OH no catalisador, os quais são os responsáveis pela oxidação dos radicais metil, formados pela

ativação do metano pelos radicais hidroxila. Os resultados obtidos (em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) foram os maiores obtidos, em condições brandas, até hoje reportados na literatura para esta reação.

## 6 REFERÊNCIAS

1. Wang Y, Wang X, Antonietti M. 2012. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 51(1):68-89.
2. Liebig Jv. 1834. About some nitrogen compounds. *Ann Pharm*. 10(10):10.
3. Pauling L, Sturdivant J. 1937. The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid and related substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 23(12):615.
4. Redemann C, Lucas H. 1940. Some derivatives of cyameluric acid and probable structures of melam, melem and melon. *Journal of the American Chemical Society*. 62(4):842-846.
5. Teter DM, Hemley RJ. 1996. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*. 271(5245):53-55.
6. Ortega J, Sankey OF. 1995. Relative stability of hexagonal and planar structures of hypothetical  $c_3n_4$  solids. *Physical Review B*. 51(4):2624.
7. Nesting DC, Badding JV. 1996. High-pressure synthesis of  $sp^2$ -bonded carbon nitrides. *Chemistry of materials*. 8(7):1535-1539.
8. Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller J-O, Schlögl R, Carlsson JM. 2008. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 18(41):4893-4908.
9. Teixeira IF, Barbosa EC, Tsang SCE, Camargo PH. 2018. Carbon nitrides and metal nanoparticles: From controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews*. 47(20):7783-7817.
10. Horvath-Bordon E, Kroke E, Svoboda I, Fuess H, Riedel R. 2005. Potassium melonate,  $k_3[c_6n_7(ncn)_3] \cdot 5h_2o$ , and its potential use for the synthesis of graphite-like  $c_3n_4$  materials. *New journal of chemistry*. 29(5):693-699.
11. Komatsu T. 2001. Prototype carbon nitrides similar to the symmetric triangular form of melon. *Journal of Materials Chemistry*. 11(3):802-803.
12. Lotsch BV, Schnick W. 2006. From triazines to heptazines: Novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials. *Chemistry of materials*. 18(7):1891-1900.
13. Grundmann C, Kreutzberger A. 1955. Triazines. Xiii. The ring cleavage of s-triazine by primary amines. A new method for the synthesis of heterocycles 1, 2. *Journal of the American Chemical Society*. 77(24):6559-6562.

14. Bojdys MJ, Müller JO, Antonietti M, Thomas A. 2008. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chemistry—A European Journal*. 14(27):8177-8182.
15. Chen Z, Savateev A, Pronkin S, Papaefthimiou V, Wolff C, Willinger MG, Willinger E, Neher D, Antonietti M, Dontsova D. 2017. “the easier the better” preparation of efficient photocatalysts—metastable poly (heptazine imide) salts. *Advanced Materials*. 29(32):1700555.
16. Dontsova D, Pronkin S, Wehle M, Chen Z, Fettkenhauer C, Clavel G, Antonietti M. 2015. Triazoles: A new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives. *Chemistry of Materials*. 27(15):5170-5179.
17. Wirnhier E, Döblinger M, Gunzelmann D, Senker J, Lotsch BV, Schnick W. 2011. Poly (triazine imide) with intercalation of lithium and chloride ions [(c<sub>3</sub>n<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nhxli<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> · licl]: A crystalline 2d carbon nitride network. *Chemistry—A European Journal*. 17(11):3213-3221.
18. Savateev A, Dontsova D, Kurpil B, Antonietti M. 2017. Highly crystalline poly (heptazine imides) by mechanochemical synthesis for photooxidation of various organic substrates using an intriguing electron acceptor—elemental sulfur. *Journal of Catalysis*. 350:203-211.
19. Savateev A, Pronkin S, Epping JD, Willinger MG, Wolff C, Neher D, Antonietti M, Dontsova D. 2017. Potassium poly (heptazine imides) from aminotetrazoles: Shifting band gaps of carbon nitride-like materials for more efficient solar hydrogen and oxygen evolution. *ChemCatChem*. 9(1):167-174.
20. Schlomberg H, Kröger J, Savasci Gk, Terban MW, Bette S, Moudrakovski I, Duppel V, Podjaski F, Siegel R, Senker Jr. 2019. Structural insights into poly (heptazine imides): A light-storing carbon nitride material for dark photocatalysis. *Chemistry of Materials*. 31(18):7478-7486.
21. Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, López N, Collins SM, Leary RK, Midgley PA, Hauert R, Pérez-Ramírez J. 2018. Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. *National Science Review*. 5(5):642-652.
22. Mitchell S, Vorobyeva E, Pérez-Ramírez J. 2018. The multifaceted reactivity of single-atom heterogeneous catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 57(47):15316-15329.
23. Wang A, Li J, Zhang T. 2018. Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry*. 2(6):65-81.
24. Liu L, Corma A. 2018. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews*. 118(10):4981-5079.
25. Chen Z, Mitchell S, Vorobyeva E, Leary RK, Hauert R, Furnival T, Ramasse QM, Thomas JM, Midgley PA, Dontsova D. 2017. Stabilization of single metal atoms on graphitic carbon nitride. *Advanced Functional Materials*. 27(8):1605785.

26. Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, Ortuño MA, López N, Collins SM, Midgley PA, Richard S, Vilé G. 2018. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling. *Nature nanotechnology*. 13(8):702-707.
27. Chen F, Jiang X, Zhang L, Lang R, Qiao B. 2018. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*. 39(5):893-898.
28. Zhang H, Liu G, Shi L, Ye J. 2018. Single-atom catalysts: Emerging multifunctional materials in heterogeneous catalysis. *Advanced Energy Materials*. 8(1):1701343.
29. Liu J-C, Wang Y-G, Li J. 2017. Toward rational design of oxide-supported single-atom catalysts: Atomic dispersion of gold on ceria. *Journal of the American Chemical Society*. 139(17):6190-6199.
30. Han A, Wang B, Kumar A, Qin Y, Jin J, Wang X, Yang C, Dong B, Jia Y, Liu J. 2019. Recent advances for MOF-derived carbon-supported single-atom catalysts. *Small Methods*. 3(9):1800471.
31. Qiu HJ, Ito Y, Cong W, Tan Y, Liu P, Hirata A, Fujita T, Tang Z, Chen M. 2015. Nanoporous graphene with single-atom nickel dopants: An efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen production. *Angewandte Chemie International Edition*. 54(47):14031-14035.
32. Xiong Y, Dong J, Huang Z-Q, Xin P, Chen W, Wang Y, Li Z, Jin Z, Xing W, Zhuang Z. 2020. Single-atom rh/n-doped carbon electrocatalyst for formic acid oxidation. *Nature Nanotechnology*. 15(5):390-397.
33. Colombari FM, da Silva MAR, Homsy M, Souza BRL, Araujo M, Francisco JL, Silva GTST, Silva IF, de Moura AF, Teixeira IF. 2020. Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. *Faraday Discussions*.
34. Savateev A, Pronkin S, Willinger MG, Antonietti M, Dontsova D. 2017. Towards organic zeolites and inclusion catalysts: Heptazine imide salts can exchange metal cations in the solid state. *Chemistry—An Asian Journal*. 12(13):1517-1522.
35. Chen X, Zhang J, Fu X, Antonietti M, Wang X. 2009. Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*. 131(33):11658-11659.
36. Devaraji P, Sathu NK, Gopinath CS. 2014. Ambient oxidation of benzene to phenol by photocatalysis on Au/TiO<sub>2</sub>: Role of holes. *ACS Catalysis*. 4(9):2844-2853.
37. Hosseini SM, Ghiaci M, Kulinich SA, Wunderlich W, Farrokhpour H, Saraji M, Shahvar A. 2018. Au-Pd@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as an efficient photocatalyst for visible-light oxidation of benzene to phenol: Experimental and mechanistic study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 122(48):27477-27485.
38. Tomita O, Ohtani B, Abe R. 2014. Highly selective phenol production from benzene on a platinum-loaded tungsten oxide photocatalyst with water and molecular oxygen: Selective oxidation of water by holes for generating hydroxyl radical as the predominant source of the hydroxyl group. *Catalysis Science & Technology*. 4(11):3850-3860.

39. Wang D, Wang M, Li Z. 2015. Fe-based metal–organic frameworks for highly selective photocatalytic benzene hydroxylation to phenol. *Acs Catalysis*. 5(11):6852-6857.
40. Ye X, Cui Y, Qiu X, Wang X. 2014. Selective oxidation of benzene to phenol by Fe-CN/TS-1 catalysts under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 152:383-389.
41. Zhang P, Gong Y, Li H, Chen Z, Wang Y. 2013. Selective oxidation of benzene to phenol by FeCl<sub>3</sub>/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrids. *Rsc Advances*. 3(15):5121-5126.
42. Muthuramalingam S, Anandababu K, Velusamy M, Mayilmurugan R. 2019. One step phenol synthesis from benzene catalysed by nickel (ii) complexes. *Catalysis Science & Technology*. 9(21):5991-6001.
43. Kabbach CB, Luis DD, Soalheiro GC, Tavares JEA, Leggieri TF, Condotta R, Marin MP. 2018. Análise de riscos do processo de produção de fenol e acetona a partir do benzeno e propeno. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*. 4(1):0170-0180.
44. Duh Y-S, Kao C-S, Hwang H-H, Lee WW-L. 1998. Thermal decomposition kinetics of cumene hydroperoxide. *Process safety and environmental protection*. 76(4):271-276.
45. Deng D, Chen X, Yu L, Wu X, Liu Q, Liu Y, Yang H, Tian H, Hu Y, Du P. 2015. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature. *Science advances*. 1(11):e1500462.
46. Pan Y, Chen Y, Wu K, Chen Z, Liu S, Cao X, Cheong W-C, Meng T, Luo J, Zheng L. 2019. Regulating the coordination structure of single-atom Fe-N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> catalytic sites for benzene oxidation. *Nature communications*. 10(1):1-11.
47. Dai Y, Jiang C, Xu M, Bian B, Lu D, Yang Y. 2019. Cobalt in n-doped carbon matrix catalyst for chemoselective hydrogenation of nitroarenes. *Applied Catalysis A: General*. 580:158-166.
48. Jagadeesh RV, Surkus A-E, Junge H, Pohl M-M, Radnik J, Rabeah J, Huan H, Schünemann V, Brückner A, Beller M. 2013. Nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. *Science*. 342(6162):1073-1076.
49. Lakshminarayana B, Manna AK, Satyanarayana G, Subrahmanyam C. 2020. Palladium nanoparticles on silica nanospheres for switchable reductive coupling of nitroarenes. *Catalysis Letters*. 150(8):2309-2321.
50. Li Z, Li J, Liu J, Zhao Z, Xia C, Li F. 2014. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-functionalized active carbon: A stable and highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes. *ChemCatChem*. 6(5):1333-1339.
51. Doherty S, Knight JG, Backhouse T, Summers RJ, Abood E, Simpson W, Paget W, Bourne RA, Chamberlain TW, Stones R. 2019. Highly selective and solvent-dependent reduction of nitrobenzene to n-phenylhydroxylamine, azoxybenzene, and aniline catalyzed by phosphino-modified polymer immobilized ionic liquid-stabilized AuNPs. *ACS Catalysis*. 9(6):4777-4791.

52. Pahalagedara MN, Pahalagedara LR, He J, Miao R, Gottlieb B, Rathnayake D, Suib SL. 2016. Room temperature selective reduction of nitrobenzene to azoxybenzene over magnetically separable urchin-like ni/graphene nanocomposites. *Journal of Catalysis*. 336:41-48.
53. Ma X, Zhou Y-X, Liu H, Li Y, Jiang H-L. 2016. A mof-derived co-coo@ n-doped porous carbon for efficient tandem catalysis: Dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro compounds. *Chemical Communications*. 52(49):7719-7722.
54. de Loera D, Leyva E, Moctezuma E. 2018. Mechanistic studies on the photocatalytic reduction of nitroaromatic compounds. *Current Organic Chemistry*. 22(15):1475-1485.
55. Dai Y, Li C, Shen Y, Lim T, Xu J, Li Y, Niemantsverdriet H, Besenbacher F, Lock N, Su R. 2018. Light-tuned selective photosynthesis of azo- and azoxy-aromatics using graphitic c3n4. *Nature communications*. 9(1):1-7.
56. Guo X, Hao C, Jin G, Zhu HY, Guo XY. 2014. Copper nanoparticles on graphene support: An efficient photocatalyst for coupling of nitroaromatics in visible light. *Angewandte Chemie International Edition*. 53(7):1973-1977.
57. Wang J, Hu L, Cao X, Lu J, Li X, Gu H. 2013. Catalysis by pd nanoclusters generated in situ of high-efficiency synthesis of aromatic azo compounds from nitroaromatics under h<sub>2</sub> atmosphere. *Rsc Advances*. 3(15):4899-4902.
58. Yamjala K, Nainar MS, Ramiseti NR. 2016. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. *Food chemistry*. 192:813-824.
59. Zhang L, Shao Z-J, Cao X-M, Hu P. 2019. Interface-tuned selective reductive coupling of nitroarenes to aromatic azo and azoxy: A first-principles-based microkinetics study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21(23):12555-12565.
60. Wu B, Lin T, Yang R, Huang M, Zhang H, Li J, Sun F, Song F, Jiang Z, Zhong L. 2021. Ru single atoms for efficient chemoselective hydrogenation of nitrobenzene to azoxybenzene. *Green Chemistry*. 23(13):4753-4761.
61. Faramawy S, Zaki T, Sakr A-E. 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 34:34-54.
62. Zakaria Z, Kamarudin SK. 2016. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 65:250-261.
63. Dudley B. 2019. Bp statistical review of world energy statistical review of world. bp.com.
64. Sahu C, Kumar R, Sangwai JS. 2021. A comprehensive review on well completion operations and artificial lift techniques for methane gas production from natural gas hydrate reservoirs. *Energy & Fuels*. 35(15):11740-11760.
65. Ravi M, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. 2017. The direct catalytic oxidation of methane to methanol—a critical assessment. *Angewandte Chemie International Edition*. 56(52):16464-16483.

66. Song H, Meng X, Wang Z-j, Liu H, Ye J. 2019. Solar-energy-mediated methane conversion. *Joule*. 3(7):1606-1636.
67. Yuliati L, Yoshida H. 2008. Photocatalytic conversion of methane. *Chemical Society Reviews*. 37(8):1592-1602.
68. Behrens M, Studt F, Kasatkin I, Kühl S, Hävecker M, Abild-Pedersen F, Zander S, Girgsdies F, Kurr P, Kniep B-L. 2012. The active site of methanol synthesis over  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  industrial catalysts. *Science*. 336(6083):893-897.
69. Meng X, Cui X, Rajan NP, Yu L, Deng D, Bao X. 2019. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis. *Chem*. 5(9):2296-2325.
70. Agarwal N, Freakley SJ, McVicker RU, Althabhan SM, Dimitratos N, He Q, Morgan DJ, Jenkins RL, Willock DJ, Taylor SH. 2017. Aqueous  $\text{Au-Pd}$  colloids catalyze selective  $\text{CH}_4$  oxidation to  $\text{CH}_3\text{OH}$  with  $\text{O}_2$  under mild conditions. *Science*. 358(6360):223-227.
71. Cai X, Fang S, Hu YH. 2021. Unprecedentedly high efficiency for photocatalytic conversion of methane to methanol over  $\text{Au-Pd/TiO}_2$ —what is the role of each component in the system? *Journal of Materials Chemistry A*. 9(17):10796-10802.
72. Chen X, Li Y, Pan X, Cortie D, Huang X, Yi Z. 2016. Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. *Nature communications*. 7(1):1-8.
73. Fan Y, Zhou W, Qiu X, Li H, Jiang Y, Sun Z, Han D, Niu L, Tang Z. 2021. Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate. *Nature Sustainability*. 4(6):509-515.
74. Murcia-Lopez S, Villa K, Andreu T, Morante JR. 2014. Partial oxidation of methane to methanol using bismuth-based photocatalysts. *ACS Catalysis*. 4(9):3013-3019.
75. Xie J, Jin R, Li A, Bi Y, Ruan Q, Deng Y, Zhang Y, Yao S, Sankar G, Ma D. 2018. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nature Catalysis*. 1(11):889-896.
76. Funke H, Scheinost A, Chukalina M. 2005. Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data. *Physical Review B*. 71(9):094110.
77. Xia Z, Zhang H, Shen K, Qu Y, Jiang Z. 2018. Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data: Theory, application. *Physica B: Condensed Matter*. 542:12-19.
78. Makino K, Hagiwara T, Murakami A. 1991. A mini review: Fundamental aspects of spin trapping with dmpo. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry*. 37(5-6):657-665.
79. Cho J, Jeon S, Wilson SA, Liu LV, Kang EA, Braymer JJ, Lim MH, Hedman B, Hodgson KO, Valentine JS. 2011. Structure and reactivity of a mononuclear non-haem iron (iii)–peroxo complex. *Nature*. 478(7370):502-505.
80. Liu W, Zhang L, Liu X, Liu X, Yang X, Miao S, Wang W, Wang A, Zhang T. 2017. Discriminating catalytically active Fe<sup>x</sup> species of atomically dispersed Fe–N–C catalyst for

selective oxidation of the c–h bond. *Journal of the American Chemical Society*. 139(31):10790-10798.

81. Van Heuvelen KM, Fiedler AT, Shan X, De Hont RF, Meier KK, Bominaar EL, Münck E, Que L. 2012. One-electron oxidation of an oxoiron (iv) complex to form an [o= fev= nr]<sup>+</sup> center. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 109(30):11933-11938.
82. Bryliakov KP, Talsi EP. 2014. Active sites and mechanisms of bioinspired oxidation with h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>, catalyzed by non-heme fe and related mn complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 276:73-96.
83. Das A, Nutting JE, Stahl SS. 2019. Electrochemical c–h oxygenation and alcohol dehydrogenation involving fe-oxo species using water as the oxygen source. *Chemical science*. 10(32):7542-7548.
84. Domínguez C, Perez-Alonso F, Salam MA, Al-Thabaiti SA, Pena MA, Barrio L, Rojas S. 2015. Effect of the n content of fe/n/graphene catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Materials Chemistry A*. 3(48):24487-24494.
85. Kamiya K, Hashimoto K, Nakanishi S. 2012. Instantaneous one-pot synthesis of fe–n-modified graphene as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acidic solutions. *Chemical Communications*. 48(82):10213-10215.
86. Li Q, Chen W, Xiao H, Gong Y, Li Z, Zheng L, Zheng X, Yan W, Cheong WC, Shen R. 2018. Fe isolated single atoms on s, n codoped carbon by copolymer pyrolysis strategy for highly efficient oxygen reduction reaction. *Advanced materials*. 30(25):1800588.
87. Schwarzer A, Saplinova T, Kroke E. 2013. Tri-s-triazines (s-heptazines)—from a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 257(13-14):2032-2062.
88. Wang K, Gu G, Hu S, Zhang J, Sun X, Wang F, Li P, Zhao Y, Fan Z, Zou X. 2019. Molten salt assistant synthesis of three-dimensional cobalt doped graphitic carbon nitride for photocatalytic n<sub>2</sub> fixation: Experiment and dft simulation analysis. *Chemical Engineering Journal*. 368:896-904.
89. Chen P-W, Li K, Yu Y-X, Zhang W-D. 2017. Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*. 392:608-615.
90. Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LW, Gerson AR, Smart RSC. 2011. Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, mn, fe, co and ni. *Applied Surface Science*. 257(7):2717-2730.
91. Kubelkova L, Nova J, Jaeger N, Schulz-Ekloff G. 1993. Characterization of nickel species at ni/γ-al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. *Applied Catalysis A: General*. 95(1):87-101.
92. Cardoso WS, Dias VL, Costa WM, de Araujo Rodrigues I, Marques EP, Sousa AG, Boaventura J, Bezerra CW, Song C, Liu H. 2009. Nickel-dimethylglyoxime complex

modified graphite and carbon paste electrodes: Preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 39(1):55-64.

93. Wilkins RG. 1970. Mechanisms of ligand replacement in octahedral nickel (ii) complexes. *Accounts of Chemical Research*. 3(12):408-416.

94. Stagi L, Chiriu D, Carbonaro CM, Corpino R, Ricci PC. 2016. Structural and optical properties of carbon nitride polymorphs. *Diamond and Related Materials*. 68:84-92.

95. Xu Y, Gong Y, Ren H, Liu W, Niu L, Li C, Liu X. 2017. In situ structural modification of graphitic carbon nitride by alkali halides and influence on photocatalytic activity. *RSC advances*. 7(52):32592-32600.

96. Yang J, Liu H, Martens WN, Frost RL. 2010. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114(1):111-119.

97. Li W, Min C, Tan F, Li Z, Zhang B, Si R, Xu M, Liu W, Zhou L, Wei Q. 2019. Bottom-up construction of active sites in a cu-n4-c catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction. *ACS nano*. 13(3):3177-3187.

98. Cheng H, Wu X, Li X, Nie X, Fan S, Feng M, Fan Z, Tan M, Chen Y, He G. 2021. Construction of atomically dispersed cu-n4 sites via engineered coordination environment for high-efficient co2 electroreduction. *Chemical Engineering Journal*. 407:126842.

99. Xia B, Liao Z, Liu Y, Chi X, Xiao W, Ding J, Wang T, Gao D, Xue D. 2020. Realization of "single-atom ferromagnetism" in graphene by cu-n4 moieties anchoring. *Applied Physics Letters*. 116(11):113102.

100. Liu W, Wang K, Wang C, Liu W, Pan H, Xiang Y, Qi D, Jiang J. 2018. Mixed phthalocyanine-porphyrin-based conjugated microporous polymers towards unveiling the activity origin of fe-n 4 catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 6(45):22851-22857.

101. Li H, Wen Y, Jiang M, Yao Y, Zhou H, Huang Z, Li J, Jiao S, Kuang Y, Luo S. 2021. Understanding of neighboring fe-n4-c and co-n4-c dual active centers for oxygen reduction reaction. *Advanced Functional Materials*. 31(22):2011289.

102. Zhang H, Tian W, Guo X, Zhou L, Sun H, Tade MO, Wang S. 2016. Flower-like cobalt hydroxide/oxide on graphitic carbon nitride for visible-light-driven water oxidation. *ACS applied materials & interfaces*. 8(51):35203-35212.

103. Suksomboon M, Kongsawatvoragul K, Duangdangchote S, Sawangphruk M. 2021. Reducing the energy band gap of cobalt hydroxide nanosheets with silver atoms and enhancing their electrical conductivity with silver nanoparticles. *ACS omega*. 6(32):20804-20811.

104. Anantharaj S, Sugime H, Yamaoka S, Noda S. 2021. Pushing the limits of rapid anodic growth of cu/cu (oh) 2 nanoneedles on cu for the methanol oxidation reaction: Anodization ph is the game changer. *ACS Applied Energy Materials*. 4(1):899-912.

105. Anantharaj S, Sugime H, Noda S. 2020. Ultrafast growth of a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -CuO nanoneedle array on Cu foil for methanol oxidation electrocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12(24):27327-27338.
106. Niaura G. 2000. Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed  $\text{OH}^-$  ions at copper electrode. *Electrochimica Acta*. 45(21):3507-3519.
107. Elwell CE, Gagnon NL, Neisen BD, Dhar D, Spaeth AD, Yee GM, Tolman WB. 2017. Copper-oxygen complexes revisited: Structures, spectroscopy, and reactivity. *Chemical Reviews*. 117(3):2059-2107.
108. Silva EF, Bandeira MC, Alves WA, Mattos OR. 2018. Surface-enhanced Raman scattering and electrochemical investigations on the adsorption of imidazole: Imidazolium couple and its implications on copper corrosion inhibition. *Journal of The Electrochemical Society*. 165(7):C375.
109. Woertink JS, Smeets PJ, Groothaert MH, Vance MA, Sels BF, Schoonheydt RA, Solomon EI. 2009. A  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 106(45):18908-18913.
110. Henson MJ, Mukherjee P, Root DE, Stack T, Solomon EI. 1999. Spectroscopic and electronic structural studies of the  $\text{Cu}(\text{III})_2$  bis- $\mu$ -oxo core and its relation to the side-on peroxo-bridged dimer. *Journal of the American Chemical Society*. 121(44):10332-10345.
111. Henson MJ, Vance MA, Zhang CX, Liang H-C, Karlin KD, Solomon EI. 2003. Resonance Raman investigation of equatorial ligand donor effects on the  $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$  core in end-on and side-on  $\mu$ -peroxo-dicopper (II) and bis- $\mu$ -oxo-dicopper (III) complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 125(17):5186-5192.

## APÊNDICE

**Tabela A1:** Parâmetros de ajuste de curva para a borda K do Fe

Caminho	CN	R/Å	$\sigma^2$
Fe-N	4.8(5)	2.11	0.006(2)

S02 foi fixado em 0,9183 e  $\Delta E_0$  retornou um valor de  $-2,062 \pm 0,498$  eV. Faixas de dados  $2 \leq k \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1,0 \leq R \leq 2,0 \text{ \AA}$ . O número de parâmetros variáveis é 3, de um total de 5.594 pontos de dados independentes, o fator R para este ajuste é 0,98. A distância para Fe-N é limitada em 2,11 Å, que é da estrutura cristalina de Fe<sub>3</sub>N com um grupo espacial de estrutura hexagonal P6322.

### EXAFS Parâmetros de Ajuste

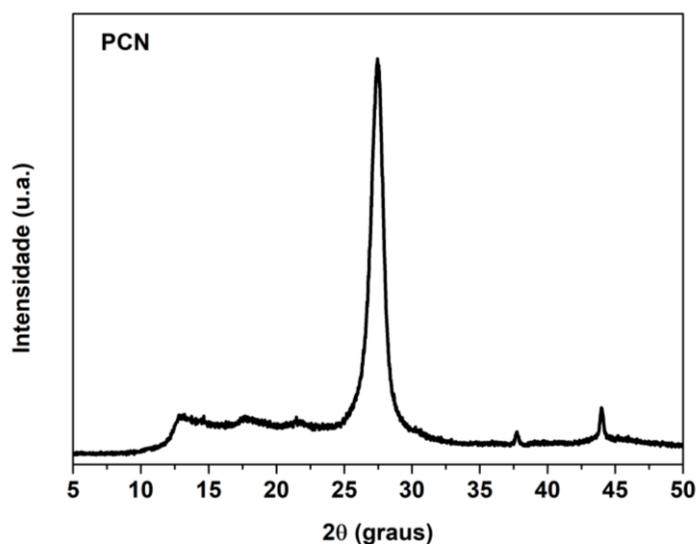
Fator de redução de amplitude: 0.85

Faixa k: 3-12 Å<sup>-1</sup>

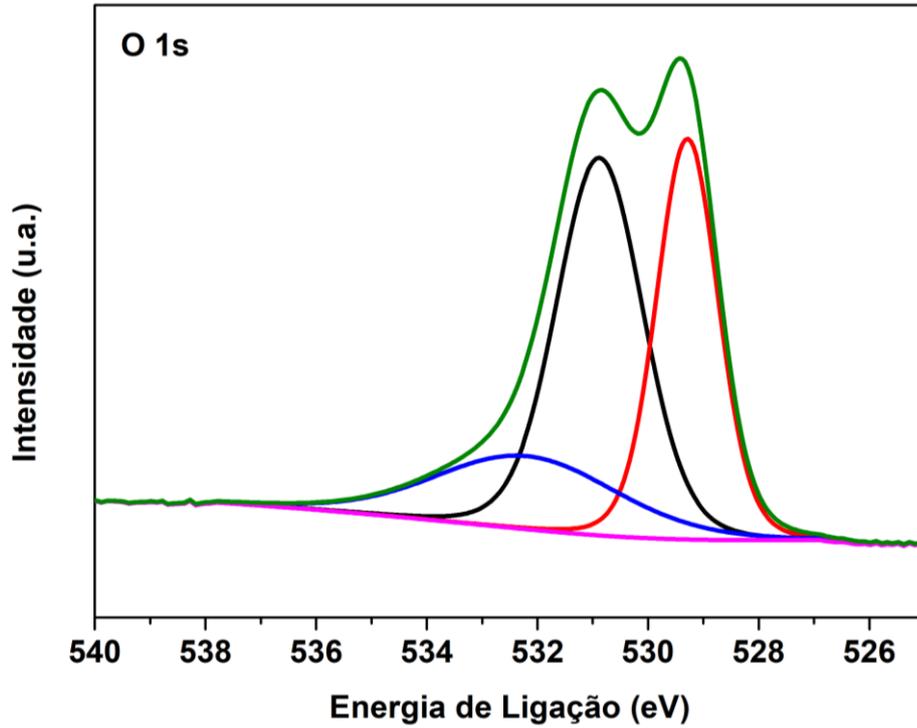
Faixa R: 1-3 Å

Diferença de energia entre o caminho teórico e o calculado: -4.8 eV

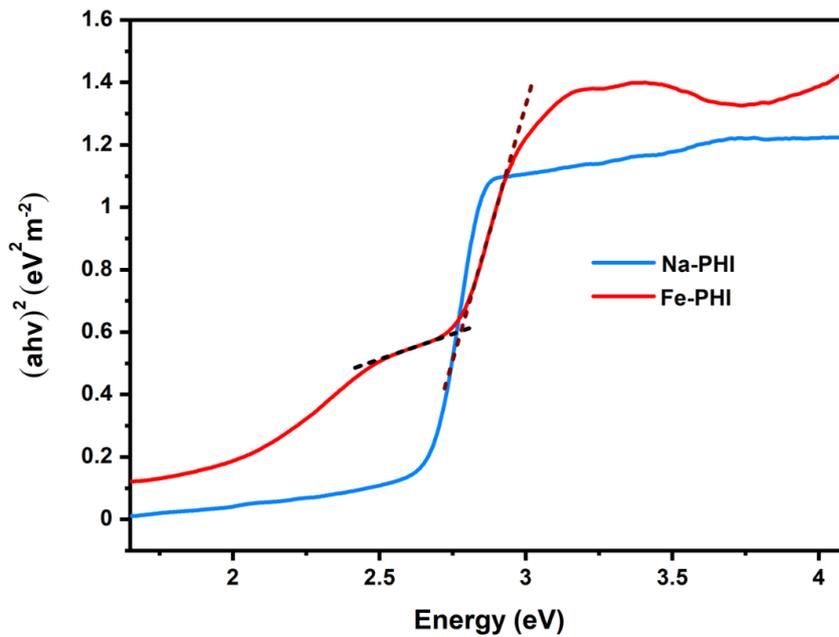
Fator R: 0.014



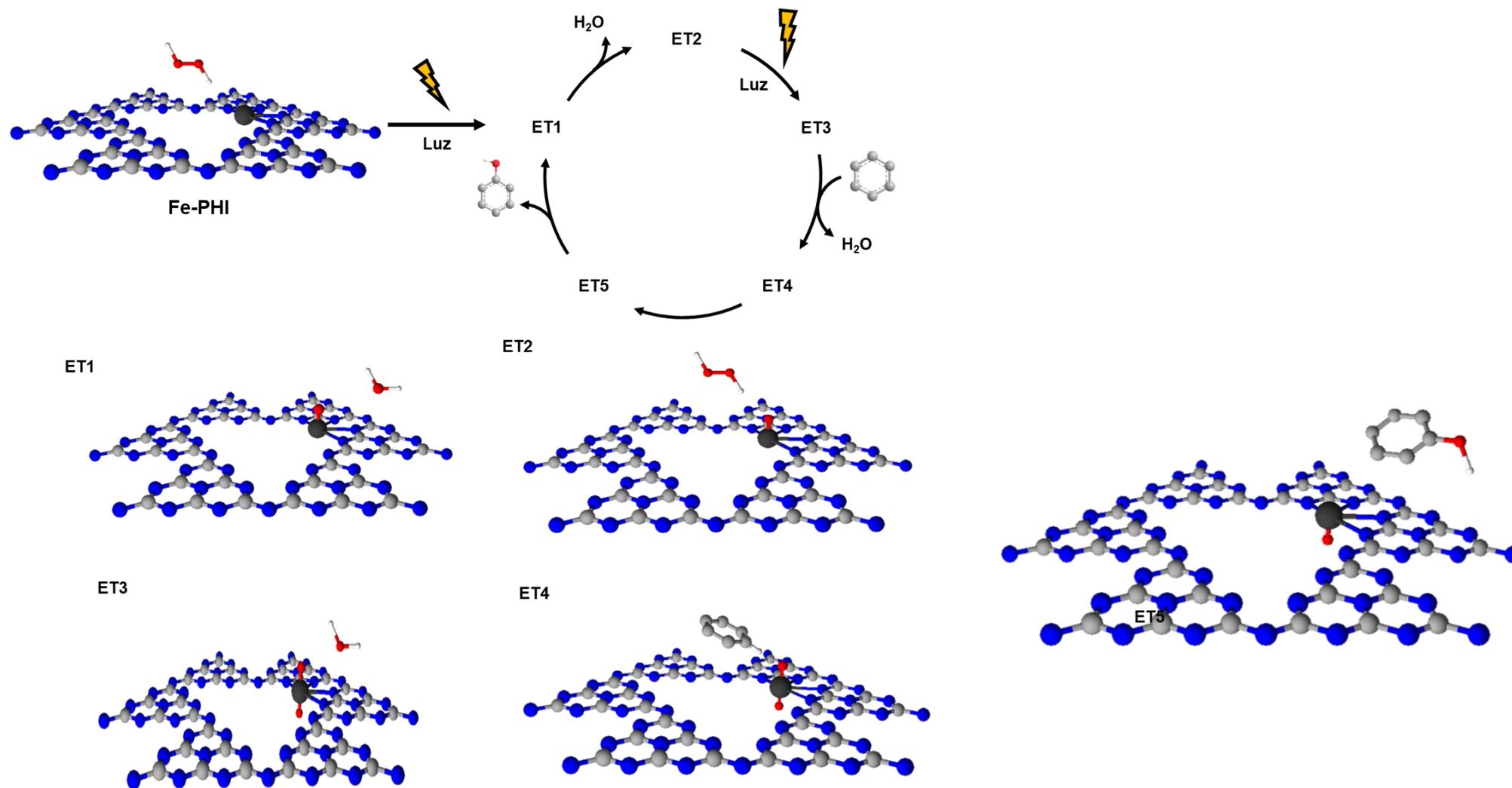
**Figura A1:** DRX do nitreto de carbono polimérico. A baixa cristalinidade do material é observada pela ausência de demais picos que não sejam em 25-30° (empilhamento de folhas).



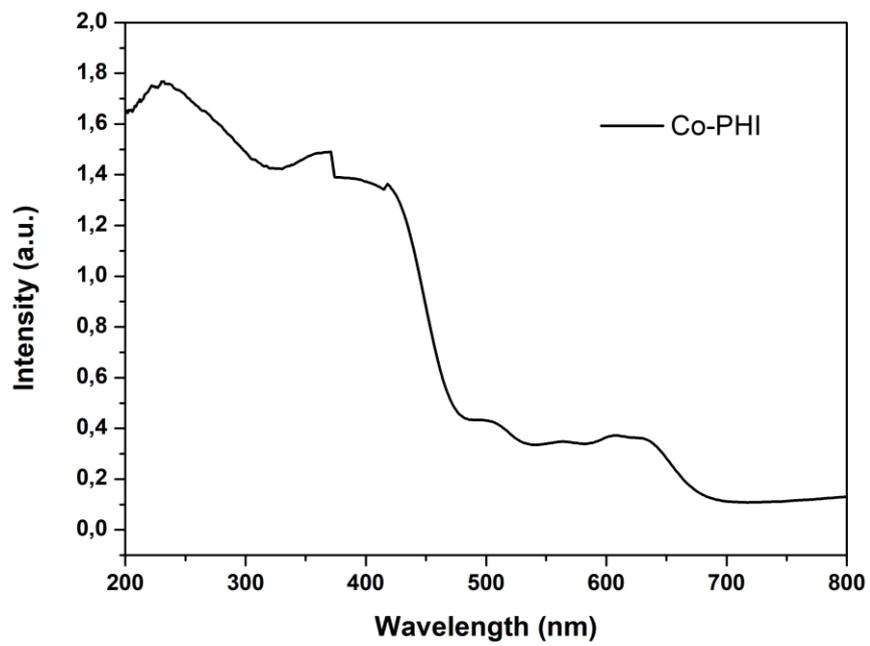
**Figura A2:** XPS do Fe-PHI 4% com alta resolução para o O 1s. O espectro mostra duas bandas características para espécies de FeOOH.



**Figura A3:** Espectros UV-Vis por reflectância difusa do Fe-PHI. O espectro mostra que o material possui energia de *bandgap* de 2,76 eV, algumas absorções intragaps são encontradas.



**Figura A4:** Mecanismo detalhado de reação de foto-oxidação do benzeno a fenol catalisado por Fe-PHI. Carbono: cinza; Nitrogênio: azul; Hidrogênio: branco; Ferro: Preto; Oxigênio: vermelho.



**Figura A5:** Espectro UV-Vis reflectância difusa do Co-PHI.