Chubraider Xavier

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Otimização da síntese de compósitos rGO/g-C_3N_4 para a fotodegradação de poluentes orgânicos empregando-se o bisfenol A como modelo.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos/SP

2019

A minha mãe, Maria Madalena Netto, que com dois empregos, muita coragem e nenhuma preguiça me deu a oportunidade de sonhar. A minha amiga-irmã Andresa Selim (*in memorian*), que não viu esse trabalho se concluir porque, como toda estrela, encontrou seu lugar nos céus. Minha gratidão eterna.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela orientação, apoio e confiança.

Ao Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira da Embrapa Instrumentação, pela paciência, orientação e grandes ideias.

Às Professoras, Profa. Dra. Eny Maria Vieira e Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende do Instituto de Química de São Carlos e à Profa. Dra. Quezia Bezerra Cass da Universidade Federal de São Carlos, por todo o apoio e suporte durante a execução do presente trabalho e suas decorrências.

Ao Prof. Dr. Waldir Avansi da Universidade Federal de São Carlos e à Dra. Elaine Cristina Paris da Embrapa Instrumentação, pela contribuição no trabalho, sobretudo nos aspectos de caracterização de materiais.

À Dra. Bianca Rebelo Lopes Simões, por todo o suporte em análises, paciência e treinamentos.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela estrutura, suporte e apoio sempre em excelente qualidade.

A Embrapa Instrumentação, pela estrutura e apoio a todos os experimentos executados.

Ao CNPq, à Capes e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Às técnicas de laboratório, Vânia Cardoso Fernandes, Maria Diva Landgraf, Silviane Zanni Hubinger, Adriana Coatrini Thomazi, Viviane Faria Soares, Alice Raabe e a secretária Shirlei Aparecida Mininel, bem como toda a secretaria da pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos e equipes de suporte a pesquisa da Embrapa Instrumentação, pela solicitude, eficiência e auxílio nas atividades desenvolvidas.

Aos colegas de Grupo, Rafaely Ximenes de Souza Furtado, Vanessa Feltrin Labriola, Fellipe Magioli Cadan, Maykel Douglas Marchetti, Pedro Ivo Içá Barrenha e Luiz Filipe Alonso Santagostino pela companhia ao longo da trajetória.

À minha família, em especial à minha mãe, Maria Madalena Netto, ao meu pai, Juraci Xavier, meus irmãos, João Antônio Rocha, Patrícia Aparecida Netto Rocha, Nelmelice Xavier, Chinaider Juraci Xavier, meus sobrinhos, Maria Luiza Netto Bortoletti, Ana Flavia de Freitas Xavier e André Guilherme de Freitas Xavier, a minha madrinha Nerci Aparecida de Abreu Sanches, e meus primos Odino Belini Junior e Teresa Cristina D'Epiro, pelo carinho e apoio ao longo desses anos.

A Rute Pascoal, Kaline Nacimento, Oneide Quispe, William César Botoni, minha família de São Carlos.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

"O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são" – Aristóteles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de água na Terra 4
Figura 2 – Esquema de foto-excitação em um sólido seguido de eventos de relaxação .. 8
Figura 3 - Desdobramentos dos níveis de Fermi para heteroestruturas dos tipos I, II e III 10
Figura 4 – Polimerização do g-C_3N_4 11
Figura 5 – Estrutura hipotética de rGO parcialmente reduzido..... 14
Figura 6 – Fórmula estrutural do Bisfenol A 30
Figura 7 – Pontos de um Planejamento Composto Central com dois fatores: 36
Figura 8 – Reator empregado para as degradações de BPA a) fechado e b) aberto 38
Figura 9 – Espectro de emissão da lâmpada fluorescente negra Empalux 25 W empregada..... 38
Figura 10 – Curva analítica para determinação de BPA 41
Figura 11 – Difratograma de pó: g-C_3N_4..... 43
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura: g-C_3N_4 44
Figura 13 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: g-C_3N_4, ... 45
Figura 14 – Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho: g-C_3N_4 46
Figura 15 – Difratograma de pó: grafite precursor 47
Figura 16 – Difratograma de pó: óxido de grafite..... 48
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) grafite precursor e (b) óxido de grafite..... 49
Figura 18 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: grafite precursor 50
Figura 19 – Espectro de energia dispersiva: óxido de grafite 51
Figura 20 – Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho:: (a) grafite e (b) GrO 52
Figura 21 – Difratograma de pó: resíduo 54
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura: resíduo..... 54
Figura 23 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: resíduo..... 55
Figura 24 – Variação do potencial Zeta dos precursores em função do pH..... 56
Figura 25 – Espectro de Absorção de radiação ultravioleta do BPA 57
Figura 26 – Gráfico de Pareto para o planejamento inicial 59
Figura 27 – Resultados de remoção do Caminho de Máxima Inclinação 60
Figura 28 – Cromatogramas das soluções de BPA: inicial e final 62
Figura 29 – a) Gráfico de contorno da superfície de resposta e b) Superfície de resposta para degradação 63
Figura 30 – Difratograma de pó para ponto ótimo (amarelo) e difratograma obtido do g-C_3N_4..... 64
Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura do rGO/g-C_3N_4 em condições otimizadas:..... 65
Figura 32 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: ponto ótimo 66
Figura 33 – Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho: para o compósito otimizado 67
Figura 34 – a) Reflectância difusa do g-C_3N_4 e PO, b) absorção e c) gráfico de Tauc.. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados..... 6
Tabela 2 – Trabalhos na literatura de obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota térmicas e suas aplicações..... 16
Tabela 3 – Trabalhos na literatura de obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas aplicações (continua) 18
Tabela 3 – Trabalhos na literatura de obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas aplicações (continua) 19
Tabela 3 – Trabalhos na literatura de obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas aplicações (conclusão)..... 20
Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (continua)..... 22
Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (continua)..... 23
Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (conclusão) 24
Tabela 5 – Exemplo de tabela ANOVA completa 27
Tabela 6 – Fatores estudados no Planejamento Inicial..... 34
Tabela 7 – Matriz dos experimentos do Planejamento Inicial 35
Tabela 8 – Figuras de mérito calculadas para o procedimento analítico..... 40
Tabela 9 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do infravermelho: g-C_3N_4..... 46
Tabela 10 – Análise textural: g-C_3N_4 47
Tabela 11 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do infravermelho: GrO 53
Tabela 12 – Análise textural: Grafite e GrO..... 53
Tabela 13 – Resultados do Planejamento Inicial 58
Tabela 14 – Resultado do Caminho de Máxima Inclinação..... 59
Tabela 15 – Resultado do Planejamento Composto Central 61
Tabela 16 – Tabela ANOVA..... 64
Tabela 17 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do infravermelho: ponto otimizado rGO/g-C_3N_4 67
Tabela 18 – Medidas de análise elementar para o material otimizado..... 68

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de variância, do inglês *Analysis Of Variance*

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BPA – Bisfenol A, do inglês *BisPhenol A*

CMI – Caminho de Máxima Inclinação

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRS – Espectroscopia de reflectância difusa, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*

BET – Método de fisiossorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett, Teller

DLLME – Micro-extração Líquido-Líquido Dispersiva, do inglês *Dispersive liquid-liquid microextraction*

e_{CB}^{-} – Elétron na banda de condução

g-C_3N_4 – Nitreto de carbono grafítico

FTIR – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*

GO – Óxido de grafeno, do inglês *Graphene Oxide*

GrO – Óxido de grafite, do inglês *Graphite Oxide*

h_{VB}^{+} – Lacuna na camada de valência

IV – Infravermelho

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LOD – Limite de detecção, do inglês *Limit Of Detection*

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo, do inglês *Field Emission Gun*

PCC – Planejamento Composto Central

PNRH – Plano Nacional de Recursos Hídricos

POA – Processos Oxidativos Avançados

rGO – Óxido de grafeno reduzido, do inglês *reduced Graphene Oxide*

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SPME – Micro-extração em fase sólida, do inglês *Solid Phase MicroExtraction*

SRM – Metodologia de Superfície de Resposta, do inglês *Surface Response Methodology*

TG – Análise Termogravimétrica

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta ao visível

Vis – Visível

ZP – Potencial zeta, do inglês *Zeta Potential*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

2.1 Fotocatálise Heterogênea 7

2.2 Nitreto de carbono grafítico e seus compósitos 10

2.3 Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido 13

2.4 Compósitos de nitreto de carbono grafítico impregnado com óxido de grafeno reduzido 15

2.5 Planejamento Experimental 25

2.6 Bisfenol A 29

3. OBJETIVOS 31

3.1 Objetivo Geral 31

3.2 Objetivos Específicos 31

4. MATERIAIS E MÉTODOS 32

4.1 Síntese do Nitreto de Carbono Grafítico 32

4.2 Síntese do Óxido de Grafite/Óxido de Grafeno 32

4.3 Otimização da formação dos compósitos rGO/g-C_3N_4 por rota sonoquímica 34

4.4 Degradação do Bisfenol A 37

4.5 Desenvolvimento do método cromatográfico 39

4.6 Caracterizações dos materiais obtidos 41

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

5.1 Síntese do g-C_3N_4 43

5.2 Síntese do GrO 47

5.3 Formação do compósito rGO/g-C_3N_4 56

5.4 Otimização da síntese do compósito rGO/g-C_3N_4 57

6. CONCLUSÕES 70

7. TRABALHOS FUTUROS 71

REFERÊNCIAS 72

RESUMO

XAVIER, Chubraider. **Otimização da síntese de compósitos rGO/g-C_3N_4 para a fotodegradação de poluentes orgânicos empregando-se o bisfenol A como modelo.** 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O objetivo do presente trabalho foi a otimização, via metodologia de superfície de resposta, da síntese de compósitos de nitreto de carbono grafítico e óxido de grafeno reduzido, por via úmida, para aplicação em fotodegradação de poluentes orgânicos, empregando-se como poluente-modelo o Bisfenol A (BPA) em meio aquoso e em concentrações ambientais (100 µg L^{-1}). O nitreto de carbono foi obtido por pirólise da melamina, enquanto o óxido de grafeno reduzido foi obtido a partir do grafite por um método de Hummers modificado e posteriormente reduzido com hidrazina em refluxo após a impregnação em g-C_3N_4. A impregnação se baseou em auto-montagem por interação eletrostática via tratamento sonoquímico esfoliativo em pH 3,0, em que os materiais apresentam cargas opostas. Inicialmente, três fatores foram estudados para a formação dos compósitos: o teor mássico de óxido de grafite utilizado, o tempo de sonicação da mistura das suspensões dos materiais precursores esfoliados por ultrassom de ponteira e a quantidade de hidrazina utilizada para redução do óxido de grafeno. Para tanto realizou-se um planejamento inicial de dois níveis e três fatores com réplicas em todos os pontos. Após o ajuste de um modelo linear e de se determinar região ótima percorrendo-se o caminho de máxima inclinação, um Planejamento Composto Central foi utilizado para se otimizar a reação. A quantidade de hidrazina empregada não se mostrou estatisticamente significativa nos níveis estudados. As condições ótimas de síntese foram: 16% em massa de GrO, 8,5 min de sonicação da mistura. A hidrazina foi fixada em seu nível baixo (1:4 GrO em massa). A remoção do BPA chegou a aproximadamente 65% após 0,5 h de adsorção no escuro e 1 h de irradiação, utilizando-se 0,05 g L^{-1} do compósito. O material obtido com as condições ótimas foi aproximadamente 2,7 vezes mais ativo que o obtido com as condições encontradas na literatura. O sistema reacional apresentou baixas fotólise (3%) e adsorção no escuro (22%). Em termos texturais, o material obtido apresenta área superficial específica maior (86 m^2 g^{-1}) que a da matriz original de g-C_3N_4 (26 m^2 g^{-1}) sem o tratamento sonoquímico. Para o compósito otimizado, a estrutura lamelar do g-C_3N_4 foi preservada no compósito conforme os perfis dos difratogramas de pó. A superfície dos precursores e do compósito mostraram-se bastante puras. As análises de DRS mostraram que as propriedades de separação de carga do compósito não diferem muito do bandgap do g-C_3N_4 puro (2,7 eV).

Palavras-chave: planejamento experimental; otimização; g-C_3N_4; rGO; fotocatálise heterogênea; bisfenol A

ABSTRACT

XAVIER, Chubraider. **rGO/g-C_3N_4 composites synthesis optimization for the photodegradation of organic pollutants using bisphenol A as a model**. 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The objective of this work was the optimization of the synthesis of grafitic carbon nitride and reduced graphene oxide composites by Response Surface Metodology for the photodegradation of organic pollutants, using bisphenol A as a model pollutant in aqueous medium and environmental concentrations (100 µg L^{-1}). Carbon nitride was obtained by pyrolysis of melamine, while the reduced graphene oxide was obtained from grafite by a modified Hummers method. The graphene oxide formed was later reduced by hydrazine in reflux after the impregnation in g-C_3N_4. The synthesis was based on a self-assembly via eletrostatic interaction and exfoliative sonochemical treatment at pH 3.0, condition in which the materials presented opposite charges. Initially three factors were studied for the composites fabrication: the graphite oxide mass content, the sonication period of the precursor mixture, which was exfoliated by a sonotrode and the amount of hydrazine used for reducing graphene oxide. An initial experimental design with two levels and three factors and replicas at all points was carried out. After determining a linear model and finding the optimum region along the path of steepest ascent, a Central Composite Design was performed to optmize the reaction. The amount of hydrazine employed was not statistically significant within the levels studied. The optimum conditions of syhthesis were 16% in mass of graphite oxide and 8.5 min of sonication of the mixture. Hydrazine was set at its low level (1:4 to GrO in mass). The BPA removal reached approximately 65% after adsorption (30 min in the dark) and 1 h of irradiation with 0.05 g L^{-1} composite. The obtained material according to the optimal conditions was approximately 2.7 times more active than the one obtained using the conditions found in the literature. The reaction system presented low photolysis (3%) and adsorption (22%). Texturally speaking, the obtained material had greater specific surface area (86 m^2 g^{-1}) than the original g-C_3N_4 matrix (26 m^2 g^{-1}). In textural terms, the g-C_3N_4 lamelar structure was preserved in the composite according to the powder diffractograms profiles. The surface of precursors and composite was quite pure. DRS analyses showed that the charge separation properties of the composite do not significantly differ from the pure g-C_3N_4 bandgap (2.7 eV).

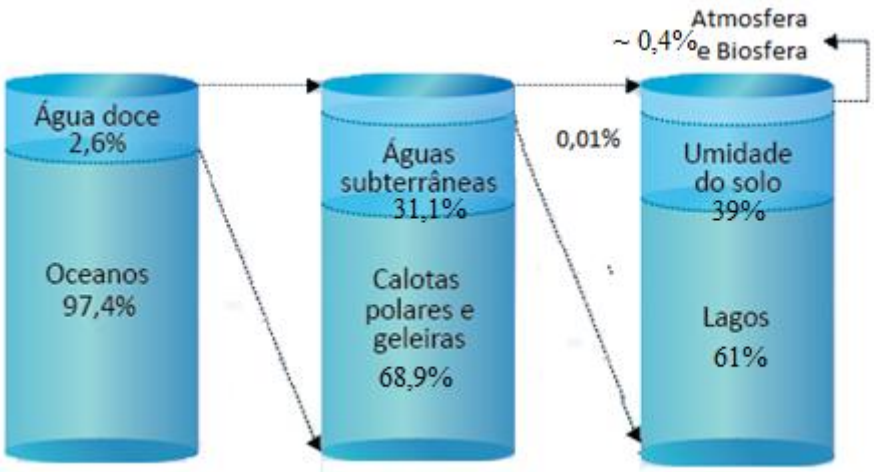
Keywords: experimental design; optimization; g-C_3N_4; rGO; heterogeneous photocatalysis; bisphenol A

1. INTRODUÇÃO

No âmbito da manutenção e da preservação da vida no planeta, a água é um dos recursos de maior importância. Trata-se de um bem essencial à conservação e regulação de ecossistemas e à manutenção de diversas atividades antrópicas, entre as quais se destacam as atividades de produção de alimentos e de bens de consumo (com o consequente desenvolvimento das atividades econômicas), além das ferramentas de transporte e práticas de lazer. Assim, a água se torna fator fundamental não apenas na dinâmica ecológica, mas também se estabelece como determinante de toda uma forma de viver, pensar e agir da sociedade (UNESCO, 2017).

Entretanto, a disponibilidade hídrica é paradoxal. Em termos numéricos, apenas 2,5% da água na Terra é própria para consumo e abastecimento da biota dependente de água doce. Dessa parcela, aproximadamente 80% está congelada nas calotas polares e vem gradativamente se perdendo no oceano devido ao processo de aquecimento do globo terrestre. Dos 20% restantes, menos de 1% configura-se como água superficial, sendo 40% desse valor disperso pela atmosfera, resultando que pouco mais de 0,0007% do volume total de água do planeta se apresenta sob a forma de rios e lagos, isto é, as fontes de água mais acessíveis à humanidade, conforme mostrado na Figura 1 (GLEICK, 2003).

Figura 1 – Distribuição de água na Terra



Fonte: Adaptado de DANTAS; FERREIRA; CLEMENTINO (2010).

Além da baixa ocorrência percentual da água doce no globo, fatores de natureza social, tecnológica e econômica também contribuem para a inviabilização do acesso aos recursos hídricos para grande parte da população mundial. Em 2007, 80 países enfrentavam a falta d'água, sendo os países asiáticos os que apresentam, desde então, a menor relação entre população e água potável disponível (UNESCO, 2017; VICTORINO, 2007).

Devido ao quadro alarmante de distribuição desigual da água, a poluição dos corpos d'água tem atraído muita atenção, visto que tal problema torna ainda menos disponíveis os recursos hídricos, tanto para consumo humano quanto para a sanidade dos ecossistemas (UNESCO, 2017). No caso brasileiro, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e a Lei nº 9.433/97 de 30 de janeiro de 1997 do Ministério do Meio Ambiente (Plano Nacional de Recursos Hídricos – PNRH) são as mantenedoras principais das diretrizes, classificações e gestão dos diversos corpos aquáticos do território nacional. Dentre outros parâmetros, a classificação de corpos hídricos leva em conta o grau de degradação, a contaminação (presença de espécies alóctones) e a poluição, isto é, qualquer alteração física, química ou biológica nos ciclos biogeoquímicos locais (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; CONAMA RE 357/2005; RE 430/2011; BRASIL Lei n° 9.433/97).

Dependo da classificação do sistema aquático, esse apresentará diferentes finalidades e aplicações que devem ser, por exemplo, levadas em conta no plano diretor de um município e no planejamento do desenvolvimento de atividades econômicas (CONAMA RE 357/2005; BRASIL Lei n° 9.433/97).

É no contexto de evitar a contaminação de recursos disponíveis para o meio ambiente e para a sociedade, e recuperar aqueles que foram degradados, que as tecnologias de tratamento de água são desenvolvidas (ALI; GUPTA, 2006). Tradicionalmente, o processo de tratamento de águas empregado no Brasil, de natureza físico-químico, baseia-se em etapas sequenciais de coagulação, floculação, decantação, desinfecção, fluoretação e, por fim, controle de pH (CONAMA RE 430/2011).

Já os processos de tratamento de esgoto, tradicionalmente de natureza biológica, empregam sistemas aeróbios ou anaeróbios, principalmente para o tratamento de esgotos sanitários (SABESP, 2017). Nas últimas décadas, tecnologias alternativas (oxidação avançada, adsorção e biodegradação), que visam complementar ou substituir etapas do processo tradicional, vêm ganhando visibilidade na pesquisa devido à capacidade de

remover ou inativar contaminantes e poluentes para os quais os processos convencionais são ineficientes ou incapazes (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Tais espécies incluem a classe dos contaminantes emergentes, espécies químicas não legisladas que se apresentam na faixa de concentração de ng L^{-1} a µg L^{-1} e cujos efeitos deletérios sobre a saúde humana e ambiental vêm chamando a atenção da comunidade científica. Nessa classe há vários grupos de moléculas, tais quais os hormônios, metabólitos de fármacos, compostos fenólicos, retardantes de chama, pesticidas, ingredientes ativos e excipientes de produtos de higiene pessoal e sanitária, metais etc. (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Dentre as tecnologias alternativas de tratamento d'água, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se destacando pela sua eficiência, versatilidade de configurações, tempo reduzido de operação e abrangência de classes de compostos (tanto inorgânicos quanto orgânicos) que são capazes de degradar. Os POA baseiam-se na geração *in situ* de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($OH^{\bullet}$), responsáveis pela oxidação e consequente degradação de moléculas poluentes e contaminantes. Para isso, sistemas de diferentes configurações podem ser montados, em fase homogênea ou não, conforme a Tabela 1 (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV H_2O_2/UV O_3/H_2O_2/UV Foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea (TiO_2/O_2/UV)
Sem irradiação	$O_3/HO^{\bullet}$ O_3/H_2O_2 Reativo de Fenton	O_3/catalisador

Fonte: Adaptado de Fioreze; Dos Santos; Schmachtenberg (2014)

O radical hidroxila pode ser obtido a partir de: agentes oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com ou sem exposição à radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis); correntes elétricas; e também catalisadores, geralmente constituídos por óxidos metálicos ou semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2). Para potencializar a degradação dos contaminantes presentes no meio, processos eletrocatalíticos e biológicos podem ser associados a essas técnicas (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POA, os sistemas heterogêneos são aqueles nos quais existem mais de uma fase, isto é, os componentes do sistema se encontram em pelo menos dois estados de agregação distintos de forma a haver uma interface definida. Denomina-se fotocatálise heterogênea aos processos em que catalisadores sólidos, ativados por radiação eletromagnética e geralmente baseados em semicondutores ou metais, são empregados para oxidar a matéria dispersa em um fluido ou gerar radicais, tais qual o radical hidroxila que, por sua vez, oxidam as moléculas-alvo (MOURÃO et a., 2009; FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O princípio físico que rege a fotocatálise heterogênea baseia-se na separação de cargas existente em materiais semicondutores. Isto é, mediante a absorção de quantidades específicas e discretas de energia, os elétrons dos orbitais moleculares ocupados de maior energia, a banda de valência, podem ser excitados aos orbitais moleculares desocupados de energia mais baixa, a banda de condução (DA SILVA et al. 2017; ZAREI; OJANI, 2017; AHMED; HAIDER, 2018).

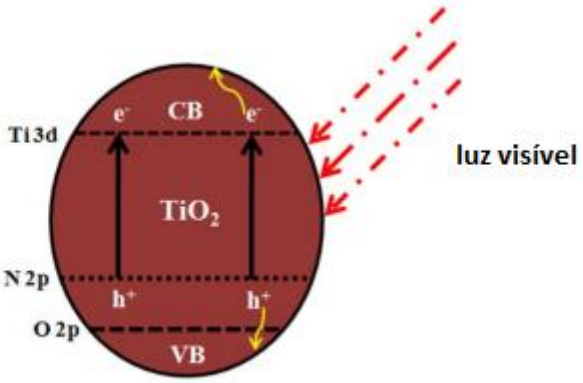
Havendo uma separação energética (*band gap*), inexistente em um condutor metálico (no qual a relaxação do elétron é quase instantânea) e menor que a de um isolante (cujo *band gap* é muito grande para uma promoção eletrônica efetiva), cria-se no sólido excitado uma banda de valência deficiente de elétrons, com lacunas (h_{VB}^{+}), e uma banda de condução com densidade eletrônica acumulada (e_{CB}^{-}). No processo fotocatíltico, um semicondutor, como o dióxido de titânio, sofre excitação eletrônica e com isso pode gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água ou de íons hidroxila adsorvidos, de acordo com a Figura 2 e as Equações 1, 2 e 3 (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993; ZAREI; OJANI, 2017).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+} \quad (1)$$

$$h_{VB}^{+} + 2H_2O_{(lq)} \rightarrow HO^{\bullet}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)} \quad (2)$$

$$h_{VB}^{+} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow HO^{\bullet}_{(aq)} \quad (3)$$

Figura 2 – Esquema de foto-excitação em um sólido seguido de eventos de relaxação



Fonte: adaptado de Lazar et al., 2012

O material mais explorado para a confecção de fotocatalisadores é o dióxido de titânio (TiO_2) usualmente referido como titânia. Tal material, principalmente na fase anatásio, tornou-se o material mais prospectado, de acordo com Mourão et al. (2009), isso é devido à baixa taxa de recombinação. A titânia apresenta um *band gap* de 3,2 eV, exibindo lacunas com um alto poder oxidante.

Apesar das vantagens apresentadas pelo TiO_2, há um grande empenho no desenvolvimento de novos materiais com potencial aplicação em fotocatálise, isso porque devido ao grande *band gap* do TiO_2, ele só é excitado com irradiação de luz ultravioleta (UV), o que corresponde a aproximadamente 5% da radiação solar, o que torna o processo pouco eficiente sob o efeito da luz natural. A necessidade de lâmpadas de emissão UV representa uma limitação no emprego da fotocatálise em larga escala, visto à alta demanda energética do sistema. Materiais capazes de operar sob radiação visível, principalmente de origem solar, representam um passo importante para a viabilidade do processo (HUANG et al., 2015; JIANG, L. et al.; 2017; SRIKANTH et al., 2017).

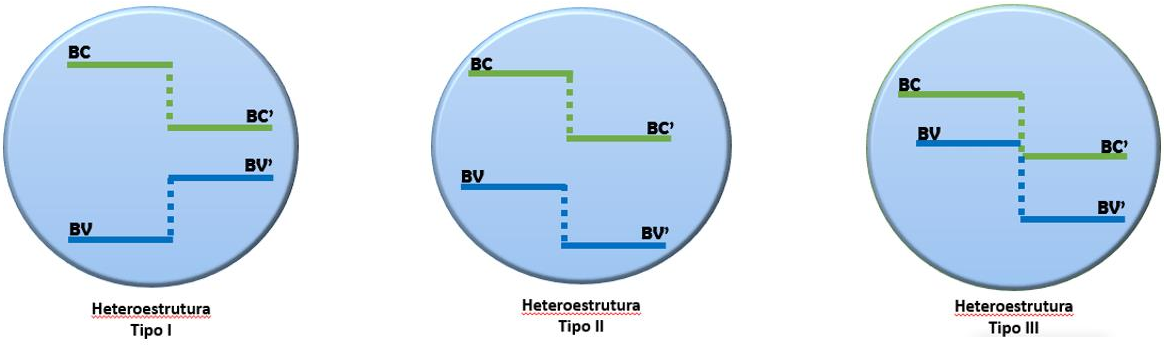
Além disso, deseja-se obter materiais com maior capacidade de separação de cargas e tempo de recombinação, melhorando a atividade fotocatalítica. Nesse contexto, há um grande volume de trabalhos buscando materiais com propriedades tais que possam substituir/complementar o dióxido de titânio (MOURÃO et al., 2009; CHONG et al., 2010; CAO et al., 2013; OBREGÓN; COLÓN, 2014; SCHNEIDER etal., 2014).

Uma vasta gama de fotocatalisadores baseados em óxidos metálicos (ZnO, CuO) e sais (CdS) foram propostos (CAO et al., 2013; OBREGÓN; COLÓN, 2014; SCHNEIDER etal., 2014; ADHIKARI et al., 2015; KUANG et al., 2015). Entretanto, essa gama de materiais apresenta algumas desvantagens que os torna pouco propícios para o emprego em processos em grande escala. Dentre os problemas dos óxidos metálicos, destaca-se a contaminação secundária dos efluentes por íons metálicos e a consequente perda do fotocatalisador. Além disso, a alta demanda energética do processo, que ocorre geralmente sob radiação UV, torna necessário o emprego de lâmpadas específicas (AI et al., 2015).

Dado às desvantagens citadas dos óxidos metálicos, tem-se buscado a preparação de fotocatalisadores baseados em materiais de natureza polimérica, nesse contexto, diversos materiais lamelares vêm sendo estudados (MENG; ZHANG, 2018). Tais materiais apresentam características bastante interessantes, uma vez que alguns deles são ativos sob luz visível, portanto com atividade sob irradiação solar (AI et al., 2015; DONG, G. et al., 2017). Entretanto, materiais ativos sob luz visível, implicam em separações de carga de menor energia de promoção eletrônica, o que implica que o sistema pode facilmente relaxar, levando a altas taxas de recombinação, que implicam em baixa eficiência em processos fotocatalíticos (DA SILVA et al., 2017).

Nesse contexto, a busca pela formação de compósitos é uma alternativa para maximizar o tempo de separação de cargas, devido à formação de heteroestruturas. Em particular, busca-se a formação de heteroestruturas do tipo II, isto é, aquele tipo de material cuja estrutura eletrônica dos materiais configuram-se de forma que as bandas de condução e valência de um semicondutor são maiores que as mesmas do outro material a ele associado (Figura 3). Dessa forma, a diferença de potencial químico existente na interface dos materiais gera um campo induzido que provoca a transferência de carga da banda de condução do material (1) para a do material (2), assim como as lacunas do material (2) drenam densidade eletrônica das lacunas do material (1), separando espacialmente as cargas. Assim, criam-se regiões de potencial de redução e de oxidação em lados opostos da heterojunção (MENDONÇA, 2014; DA SILVA et al., 2017).

Figura 3 - Desdobramentos dos níveis de Fermi para heteroestruturas dos tipos I, II e III



Fonte: adaptado de Mendonça (2014)

As heteroestruturas do tipo II vêm sendo amplamente exploradas na literatura para aplicações como a construção de dispositivos de armazenamento de energia, células combustíveis à base de hidrogênio e degradações de contaminantes em meio aquoso (WANG, Y. et al., 2013; WANG, Y. et al., 2013; ZHAO; ZHANG; QU, 2015; DA SILVA et al., 2017).

Dentre os materiais lamelares estudados para a formação de heteroestruturas tipo II ativas sob luz visível, destaca-se o nitreto de carbono grafítico, g-C_3N_4, um sólido amarelo formado por uma estrutura lamelar bidimensional e polimérica de anéis derivados de unidades de *s*-triazina de grande extensão. Sua rota de síntese mais simples consiste na pirólise em atmosfera de ar, a partir de vários precursores, tais como a ureia e a melamina (AI et al., 2015; GAO et al., 2015; CHEN, L. et al., 2016; ALEKSANDRZAK; KUKULKA; MIJOWSKA, 2017; HAO et al., 2017; WEN et al., 2017).

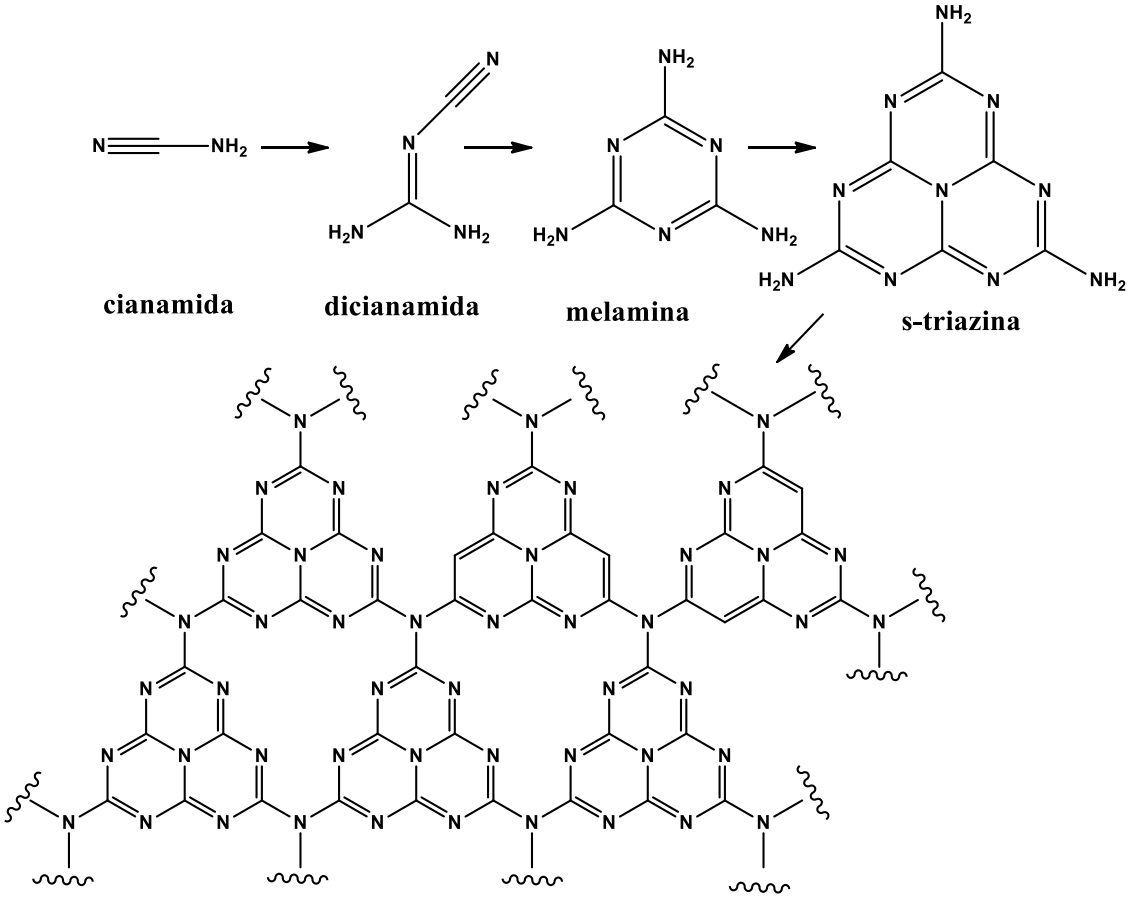
2.2 Nitreto de carbono grafítico e seus compósitos

O *band gap* de 2,70 eV, o fato de ser uma estrutura livre de metais (aceitando, assim, funcionalizações), a facilidade de ser suportado ou copolimerizado com outros materiais, além de sua fotoativação dentro da região do visível, fizeram com que o g-C_3N_4 (Figura 4), chamado de “similar ao grafeno” tenha se tornado uma espécie muito

promissora em estudos de fotocatálise (WANG; WANG; ANTONIETTI, 2012; ADHIKARI et al., 2015).

O g-C_3N_4 é a forma lamelar de anéis de s-triazina condensados sobrepostos em um empilhamento lamelar (GU et al., 2018). As folhas são análogas as estruturas do grafeno, portanto às lamelas do grafíte, e por isso denomina-se a esturura como "grafítica". Tal material vem sendo amplamente empregado em estudos de fotocatálise nessa forma, bem como em sua estrutura mesoporosa, mpg-C_3N_4, usualmente obtida pela pirólise dos precursores sobre uma matriz de material mesoporoso, posteriormente removido com tratamento químico (DU et al., 2012; ZHU; DONG, 2013; DONG et al., 2015; DONG, G. et al., 2017).

Figura 4 – Polimerização do g-C_3N_4



Fonte: adaptado de Thomas et al. (2008)

Entretanto, a atividade fotocatalítica do g-C_3N_4 puro é menor que a de outros semicondutores. Dessa forma, uma estratégia comum na literatura é a combinação desse material com outros semicondutores. Por exemplo, os trabalhos de Adhikari et al. (2015) e Kuang et al. (2015), que associaram o g-C_3N_4 com ZnO via abordagens distintas, avaliaram a capacidade desses compósitos frente à degradação de corantes. Cao et al. (2013) avaliaram a impregnação de CdS no g-C_3N_4 para o aumento da eficiência de geração de hidrogênio sob luz visível. Trabalhos com compósitos de múltiplas espécies contendo g-C_3N_4 como o de Obregón e Colón (2014) , que associaram platina e titânia com g-C_3N_4 e óxidos de manganês para geração de hidrogênio, também são encontrados na literatura.

Já Chen et al. (2016) desenvolveram uma estrutura decorada com sulfeto de estanho por refluxo, o material (50 mg) gerado com a impregnação de 20% em massa do sal apresentou remoção completa da rodamina B (50 mL, 10 mg L^{-1}) em 3 h. Darabdhara e Das (2018) , por outro lado, usaram a estratégia de formação de compósitos à base de Au-Pd/rGO e Au-Pd/g-C_3N_4 para a remoção de fenol, 2-clorofenol e 2-nitrofenol (cada poluente dissolvido em de 30 mL de água, 0,5 g L^{-1}) sob irradiação solar, alcançando remoções de até 95% em 180 min para cada poluente. Uma aplicação ambiental com espécies inorgânicas pode ser exemplificada pelo trabalho de Qiu et al. (2018), no qual o emprego de um compósito de g-C_3N_4 com fósforo negro (20 mg) foi empregado para reduzir o Cr(VI), em 50 mL de solução 10 % em volume de metanol em água, 10 mg L^{-1}, com irradiação UV, para Cr(III), sendo que os autores afirmaram que tal redução é aproximadamente 8,6 vezes maior com o compósito do que com o nitreto de carbono grafítico puro. Yan et al. (2016) prepararam um compósito de $BiVO_4$/g-C_3N_4 (50 mg) capaz de degradar 92% de cloridrato de tetraciclina (100 mL, 10 mg L^{-1} em água) em 3 min sob irradiação visível.

A vantagem desse tipo de associação entre o g-C_3N_4 e óxidos metálicos é que esses últimos operam sob uma faixa de radiação maior, abrangendo a região do visível. Contudo, a separação de cargas desses compósitos ainda não é ideal, e a possibilidade de contaminação dos efluentes por metais ainda é possível.

Dessa forma, a associação do g-C_3N_4 com espécies não metálicas despertou o interesse da comunidade científica, destacando-se, por exemplo, o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) (CHONG et al., 2010; WANG; WANG;

ANTONIETTI, 2012; AI et al., 2015). Dessa forma, a busca por fotocatalisadores não metálicos principalmente baseados em estruturas derivadas de carbono, para a formação de heteroestruturas do tipo II, em particular, com o grafeno, vem chamando a atenção no campo da ciência dos materiais (WANG et al., 2014; ZHANG; CHEN; WANG, 2015; LI et al., 2017; MASIH; MA; ROHANI, 2017; NAVALON et al., 2017; XIAO et al., 2018b).

2.3 Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido

O óxido de grafeno, GO, pode ser obtido a partir do grafite via condições oxidativas diversas. De forma geral, dois grandes tipos de rota sintética para a oxidação do grafite foram inicialmente propostos para a formação dos óxidos de grafeno: as rotas baseadas nos percloratos (que incluem os consagrados métodos de Brodie, Staudenmaier, Hofmann-König e Hofmann-Holst) e as atualmente mais empregadas, baseadas no permanganato de potássio (método de Hummers e Offeman e as suas adaptações (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958; WANG et al., 2014; TAO et al., 2017).

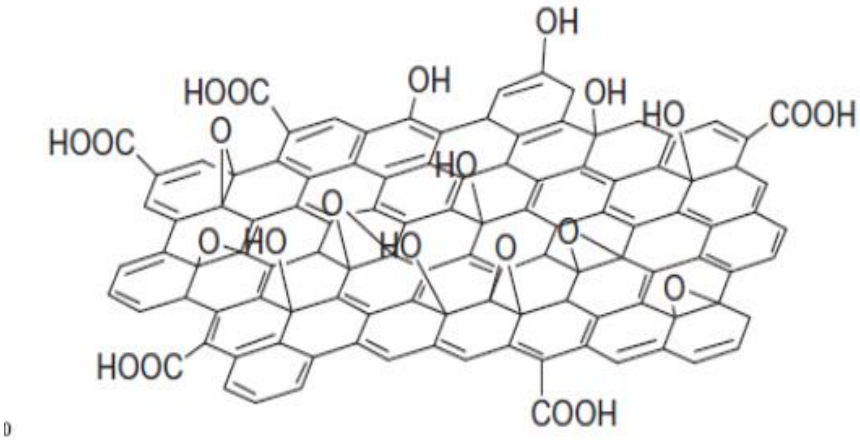
As sínteses baseadas em percloratos são mais demoradas e com considerável risco de explosão, entretanto levam a esfoliações que, quando reduzidas, geram óxidos de grafeno reduzidos com menor número de defeitos de rede, o que os aproxima de um grafeno de alta qualidade estrutural. As sínteses baseadas no permanganato são consideravelmente mais rápidas e seguras, além de gerar materiais com propriedades mais próximas às dos semicondutores metálicos, devido ao elevado número de defeitos de rede (STANKOVICH et al., 2007; MOURÃO et al., 2009; PAVOSKI et al., 2017).

Entretanto, ambos os grupos de rotas se valem de mecanismos similares. Basicamente, oxidar o grafite consiste em inserir grupos hidroxila, epóxi e, eventualmente, carboxilas e carbonilas que rompem as interações de van der Waals que mantêm as lamelas do grafite aglomeradas. Dessa forma, o óxido de grafeno torna-se um material à base de lamelas com tendência a formar bordas hidrofílicas e regiões centrais menos funcionalizadas de natureza mais hidrofóbica. Assim, essas estruturas, distintamente do grafeno, costumam adquirir uma geometria tridimensional que, quando aglomerada na forma de partícula, é referida como óxido de grafite, GrO (SHAH et al., 2015).

O óxido de grafeno reduzido (rGO, Figura 5) é obtido pela redução parcial ou total do óxido de grafeno, quer por vias térmica, química (principalmente empregando hidrazina, borohidreto de sódio ou ácido ascórbico) ou eletroquímica. O rGO difere do grafeno obtido por esfoliação do grafite pelo seu relativo alto número de defeitos de rede, motivo pelo qual essa estrutura dá origem a uma separação de cargas inexistente no grafeno que é uma espécie mais condutora. Esse último pode ser obtido por rotas de esfoliação mecânica, eletroquímica e/ou sonoquímica (DIKIN et al., 2007; OJHA; ANJANEYULU; GANGULI, 2014; MURAL et al., 2015; AMBROSI et al., 2016).

A IUPAC define o grafeno como sendo uma única camada de carbono formando uma folha aromática de tamanho virtualmente infinito (FITZER et al., 1995). Tal material tem sido muito empregado na área de nanomateriais para aplicações em optoeletrônica. No entanto, o grafeno de alta qualidade estrutural não é um material adequado para aplicação em fotocatálise heterogênea, pois esse material só absorve 2,3% da radiação UV-Vis nele incidida (KRISHNA et al., 2015).

Figura 5 – Estrutura hipotética de rGO parcialmente reduzido



Fonte: Nasrollahzadeh et al. (2015)

Analogamente ao g-C_3N_4, o GO e o rGO foram associados a diversos semicondutores metálicos, para diversas aplicações, incluindo a fotocatálise heterogênea, como no caso de Nasrollahzadeh et al. (2015), que associaram rGO ao cobre metálico, fotocalisador na reação de fenilureia com haletos de arila. Já Dong et al. (2017) prepararam um compósito de Bi_2WO_6/rGO que, sob irradiação de luz solar, foi empregado na degradação de soluções aquosas (200 mL) de rodamina B, alaranjado de

metila, sulfametoxina e sulfanilamida, todas a 10 mg L^{-1} com exceção da rodamina B (60 mg L^{-1}), alcançando remoções de, respectivamente, 99,5; 78,5; 66,5 e 70.9% com 8 h de irradiação. Outros exemplos são compilados em trabalhos de revisão, incluindo aplicações em remoção de NO_x e fabricação de sensores com aplicação ambiental (KEMP et al., 2013; OJHA; ANJANEYULU; GANGULI, 2014; MURAL et al., 2015; NIKOKAVURA; TRAPALIS, 2017; MENG; ZHANG, 2018; NIKOKAVOURA; TRAPALIS, 2018).

O rGO pode ser convertido em aerogéis que podem ser associados com outros materiais com diversas aplicações, incluindo fotocatálise heterogênea para degradação de contaminantes, tal conversão é útil tanto para confecção de fotocatalisadores de maior área superficial, quanto para constituição de estrutras tridimensionais como monólitos, servindo assim, como suporte (YU, X. et al., 2017; LIU et al., 2018; LU et al., 2018; WANG, S. et al., 2018; XIANG et al., 2018).

2.4 Compósitos de nitreto de carbono grafítico impregnado com óxido de grafeno reduzido

A associação de g-C_3N_4 e rGO é amplamente empregada em uma gama de trabalhos da literatura, destacando-se entre os fotocalisadores não metálicos e com resultados mais efetivos sob irradiação de luz visível do que os de trabalhos com óxidos metálicos acoplados a rGO (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014; ZHOU, C. et al., 2016; MASIH; MA; ROHANI, 2017).

Muito embora diversos artigos apresentem várias estratégias e condições diversas de síntese, podem-se agrupar os métodos sintéticos em dois grandes grupos: os trabalhos baseados em métodos térmicos (Tabela 2), nos quais a redução do GO a rGO ocorre simultaneamente à condensação de um precursor do g-C_3N_4 e os métodos de via úmida (Tabela 3), nos quais o GO ou o rGO são acoplados ao g-C_3N_4 pré-formado por meio de tratamento sonoquímico, refluxo ou tratamento hidrotermal. A redução do GO se dá, em geral, pela ação de um agente químico.

Tabela 2 – Trabalhos na literatura de obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota térmica e suas aplicações

Estratégia de Síntese	Aplicação Estudada	Referência
Pirólise da cianamida e GO*	Avaliação da influência da proporção entre os materiais sobre a separação de cargas do compósito com caracterização eletroquímica.	(LI et al., 2013)
Pirólise da melamina e GO*	Degradação de solução aquosa de fenol e azul de metileno sob luz visível.	(AI et al., 2015)
Pirólise de cianamida e GO* com impregnação em membranas de poliamida.	Aumento de eficiência de membranas de osmose reversa.	(WANG, Y. et al., 2015)
Pirólise de dicianamida e GO*	Conversão catalítica de hidrocarbonetos.	(LI et al., 2011)
Pirólise da melamina e GO*	Degradação de solução aquosa de rodamina B com luz UV	(YUAN et al., 2015)
Pirólise de ureia e grafeno obtido por reforma a vapor de grafite sobre pó de quartzo.	Oxidação catalítica de hidrocarbonetos.	(CHEN, K. et al., 2016)
Pirólise de melamina e suspensão de GO em isopropanol sob atmosfera de argônio.	Degradação de solução aquosa de fenol com luz visível.	(ALEKSANDRZAK; KUKULKA; MIJOWSKA, 2017)
Pirólise da melamina e GO*	Degradação de solução aquosa de rodamina B e 2,4-diclorofenol.	(HAO et al., 2017)
Irradiação micro-ondas de melamina e GO* na presença de fibra de carbono para absorção da radiação eletromagnética.	Degradação de solução aquosa de rodamina B	(GU et al., 2018)
Formação de aerogel de rGO pelo processo de autoclavagem de GO*, aerogel imerso em solução de ureia, seco e pirolisado em atmosfera de N_2, dando origem a rGO@g-C_3N_4.	Fabricação de anodo de bateria íon-Li.	(WANG, S. et al., 2018)

* GO obtido pelo método de Hummers modificado

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 2 percebe-se que a melamina é o precursor mais empregado, seguido pela ureia, para a síntese, sobretudo quando a pirólise é feita em forno com atmosfera de ar. O grande inconveniente dessas rotas sintéticas é a dificuldade de reprodutibilidade das condições sintéticas em virtude das diferenças do perfil de aquecimento de diferentes fornos, o que dificulta o controle da quantidade efetiva de rGO sobre o material e a homogeneidade de sua redução, ainda que esta ocorra sem a impregnação de resíduos, como ocorre com o emprego de agentes químicos redutores (DING et al., 2011). Em geral, percentuais na faixa de 1 a 10% de rGO em massa do compósito levam a atividades fotocatalíticas superiores.

Outro fator importante a ser considerado, é que a maioria dos trabalhos opta por empregar apenas rodamina B ou fenol como modelo de degradação, o que diminui muito o conhecimento sobre a atividade fotocatalítica do material frente a compostos de diferentes classes. Por último, é válido observar que alguns dos trabalhos obtiveram sucesso ao empregar radiação visível em seus estudos de fotocatálise, o que justifica muito do interesse sobre esse compósito e levanta questões a respeito da máxima eficiência que este pode alcançar em tais condições (AMBROSI et al., 2016).

A via úmida de síntese, conforme Tabela 3, é a estratégia sintética mais recorrente, pelo maior controle dos parâmetros reacionais e por gerar materiais potencialmente mais homogêneos. A busca de homogeneidade de distribuição de um material sobre o outro advém do fato de que materiais mais homogêneos tendem a transferir carga mais facilmente entre si. Dessa forma, muitas vezes as condições sintéticas buscam primeiramente dispersar um material sobre o outro antes de reduzir o GO a rGO, prevenindo assim que este último se aglomere muito (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Diversos autores atribuem boa parte do aumento da atividade fotocatalítica do compósito à interação π-π entre o rGO do compósito e os poluentes, o que é particularmente endossado devido ao constante emprego de corantes altamente insaturados e derivados de fenol como modelos de degradação (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014; ZHOU, L. et al., 2016).

Tabela 3 – Trabalhos na literatura sobre a obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas respectivas aplicações (continua)

Estratégia de Síntese	Aplicação Estudada	Referência
Pirólise de melamina e GO*, tratamento sonoquímico e redução com hidrazina.	Produção de H_2 pela fotoeletrólise da água	(XIANG; YU; JARONIEC, 2011)
Pirólise de dicianamida em matriz de sílica tratado com NH_4-HF_2, GO e grafeno comercial, tratamento sonoquímico.	Remoção de NO, de acordo com os autores.	(LI, Y. et al., 2014)
Pirólise de dicianamida em matriz de sílica, removida com fluoreto, GO*, tratamento de via úmida em autoclave.	Estudo da reação de eletrorredução do oxigênio.	(QIN et al., 2014)
Formação de rGO/g-C_3N_4 por tratamento hidrotermal de g-C_3N_4 e GO com preparo não informado	Estudo exploratório sobre as propriedades do compósito para prospecção em eletrólise da água.	(ZHAO et al., 2014)
Processo de automontagem de g-C_3N_4 de pirólise da ureia, e GO*, redução do compósito por meio de $NaBH_4$.	Avaliação das propriedades fotoeletroquímica do compósito em reação de eletrólise da água em membrana de camada dupla.	(LIU, X. et al., 2016)
Pirólise de melamina, GO*, tratamento hidrotermal para formação do compósito.	Fabricação de sensor fotoeletroquímico para Pb^{2+} e Cd^{2+}. Degradação de solução aquosa de rodamina B sob luz visível.	(LIU, Y. et al., 2016)
Pirólise de melamina, e GO* e grafeno comercial. Tratamentos sonoquímicos.	Trabalho de âmbito fundamental, autores buscam proposta de compreensão dos mecanismos de absorção de energia eletromagnética.	(LV; ZHANG; JI, 2016)
Preparo hidrotermal do g-C_3N_4 e GO disperso com agitação magnética.	Geração de hidrogênio a partir de ácido láctico em água.	(SUN et al., 2016)
Pirólise de melamina, GO*, tratamento hidrotermal.	Fabricação de célula solar fotossensível.	(WANG et al., 2016)
Pirólise de dicianamida e GO*, tratamento sonoquímico na presença de partículas de Ti e redução por voltametria cíclica.	Fabricação de sensor fotoeletroluminescente de pentaclorofenol.	(XIA et al., 2016)

Tabela 3 – Trabalhos na literatura sobre a obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas respectivas aplicações (continua)

Estratégia de Síntese	Aplicação Estudada	Referência
Tratamento sonoquímico, pirólise de melamina e GO obtido de sonólise de grafite em meio de água/tetraidrofurano/acetona, seguido de centrifugação. Redução eletroquímica	Sensor eletroquímico de NO_2.	(HANG; ZHANG; YANG, 2017)
Preparo hidrotermal do g-C_3N_4 pré-disperso e acidificado e GO*	Degradação de azul de metileno em água sob irradiação luz visível.	(PU et al., 2017)
Tratamento sonoquímico de rGO de fonte não informada e pirólise de melamina em atmosfera de N_2.	Aplicação como anodo de bateria de íon-Li.	(SUBRAMANIYAM et al., 2017)
Tratamento sonoquímico de rGO* reduzido com KOH hidroalcoólico a quente e g-C_3N_4 obtido a partir de melamina.	Fabricação de sensores para detecção de rutina.	(WANG, J. et al., 2017)
Pirólise de dicianamida e GO* seguido de tratamento térmico em via úmida.	Oxidação da amônia a nitrato.	(WANG, R. et al., 2017)
Aerogel de rGO obtido por GO* seguido de tratamento hidrotermal, g-C_3N_4 de pirólise de melamina e impregnação via tratamento sonoquímico em meio hidrometanólico.	Redução do Cr(VI) em água, sob luz visível.	(WANG, X. et al., 2017)
Tratamento hidrotermal de GO* e g-C_3N_4 obtido de pirólise de melamina.	Fabricação de fibras de SPME para extração de hidrocarbonetos poli-aromáticos.	(WU, T. et al., 2017)
Tratamento sonoquímico seguido de redução com $NaHSO_3$ de g-C_3N_4 obtido por pirólise de ureia misturada com dicianamida e GO*	Degradação de alaranjado de metila aquoso sob luz visível.	(YU, K. et al., 2017)
Tratamento hidrotermal de rGO obtido do grafite por método de Hummers modificado seguido de agitação com borohidreto de sódio e g-C_3N_4 protonado por dispersão em meio acidificado.	Degradação de rodamina B aquosa sob luz UV.	(ZHANG, X. et al., 2017)
Deposição eletroforética de g-C_3N_4 de pirólise de ureia e citrato de sódio e GO* processo eletroquímico de redução.	Fabricação de sensor fotoeletroquímico para detecção de sulfademetoxina.	(DANG et al., 2018)

Tabela 3 – Trabalhos na literatura sobre a obtenção de rGO/g-C_3N_4 por rota úmida e suas respectivas aplicações (conclusão)

Estratégia de Síntese	Aplicação Estudada	Referência
Síntese hidrotermal com g-C_3N_4 obtido por pirólise de ureia na presença de ácido cítrico, e GO*	Degradação de azul de metileno aquoso sob de luz UV.	(FU; XIAO; WANG, 2018)
Síntese de membranas de rGO/p-g-C_3N_4 com g-C_3N_4 obtido de pirólise de melamina e GO* tratamento sonoquímico, imobilização em membrana de ésteres de celulose, redução com UV.	Estudo de dessalinização de águas.	(LI, Z. et al., 2018)
Síntese sonoquímica com automontagem de g-C_3N_4 obtido por pirólise de melamina e rGO obtido por tratamento hidrotermal de 1,3,6-trinitropireno.	Degradação de rodamina B aquosa sob luz visível.	(QIAN et al., 2018)
Síntese sonoquímica com automontagem de g-C_3N_4 obtido por pirólise de melamina e GO*, redução com irradiação de lâmpada de Xe de 300 W.	Estudo da fotorredução da água para gerar H_2 a partir de solução de hidroetanolamina.	(WAN et al., 2018)

* GO obtido pelo método de Hummers modificado

Fonte: Autoria própria

Por fim, consultando ainda a Tabela 3, percebe-se que esses compósitos têm sido mais explorados em reações de geração de hidrogênio e redução de CO_2, bem como fabricação de eletrodos para baterias e sensores, do que para fins ambientais. Isso muito provavelmente se atribui ao fato de que a tecnologia de células combustíveis tem um alto valor agregado, o que justifica o alto custo de produção que o material apresenta no atual estado da arte, não sendo ele ainda viável em aplicações ambientais, onde o baixo custo dos materiais empregados é um fator-chave para a viabilidade do processo.

Há também na literatura trabalhos focados nas estruturas eletrônicas e seus efeitos sobre as propriedades fotoquímicas e eletroquímicas do compósito, estudando-se as faixas de comprimento de onda nas quais o material é mais ativo ou eficiente. Os trabalhos de Gosh et al. (2014), Li et al. (2014a) e, Kong et al. (2015), são exemplos dessa linha, em particular empregando-se modelos de teoria de densidade funcional e funções de Green para propor o efeito de um material sobre a energia de *band gap* do outro. Já

Ma et al. (2017b) e Ma et al. (2018) empregaram modelos de dispersão e correlação para estimar propriedades estruturais e eletrônicas do compósito para emprego em fotocatálise. Zhao et al. (2016), Zhang et al. (2016), Teng et al. (2011), Xu et al. (2015), Ren et al. (2014) e, Teng et al. (2017) são exemplos de trabalhos de modelagem computacional que avaliaram a influência do grau de oxigenação do rGO na separação de cargas do nanocompósito g-C_3N_4/rGO, e na busca de compreensão nos mecanismos de formação de heteroestrutras. Trabalhos focados no comportamento adsortivos do compósito também são encontrados, como o de Wu et al. (2018). Também há trabalhos fazendo os mesmos estudos com sistemas ternários (LU et al., 2015).

Trabalhos nos quais o compósito rGO/g-C_3N_4, usado como fotocatalisador, não é o único agente oxidante também são relatados. Por exemplo, no trabalho de Xien et al. (2016), o compósito (0,1 g L^{-1}) e ozônio (5,0 mg L^{-1}) foram irradiados com luz visível para degradar o ácido oxálico (90 mg L^{-1}), alcançando-se remoções completas com 25 min de reação. Foi relatado um trabalho bastante parecido, no qual 200 mg do fotocatalisador e um fluxo de ozônio com vazão de 1 mL min^{-1} foram usados para degradar o ácido oxálico em água (90 mg L^{-1}) sob irradiação solar com remoção de 59% em 40 min (YIN et al., 2016) .

O compósito de rGO/g-C_3N_4 tem sido largamente empregado não apenas como um compósito binário, mas como uma alternativa para modificar as propriedades fotocatalíticas de outros semicondutores, como o dióxido de titânio. Dessa forma, trabalhos que realizaram junções ternárias com esse compósito são relatados na literatura e se tornaram uma estratégia popular para a construção de esquemas Z capazes de atuar sob radiação visível com grande poder oxidante (WANG, L. et al., 2015; HUANG et al., 2016; MA, D. et al., 2017). A Tabela 4 resume trabalhos dessa linha encontrados na literatura, sendo esses os mais numerosos.

Conforme a Tabela 4, estruturas ternárias com o compósito rGO/g-C_3N_4 são relatadas em associação a diversos semicondutores baseados em metais diversos. Sendo uma abordagem cada vez mais recorrente com o passar dos anos. Seguindo-se a estratégia de formação de um Esquema Z, que baseia-se em empregar um material como mediador na transferência de cargas entre os demais, aumentando assim a separação de cargas e diminuindo a taxa de recombinação, tais trabalhos lançam mão de estratégias de síntese por via úmida.

Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (continua)

Espécies Associadas	**Aplicação Estudada**	**Referência**
Fe	Estudo da fotorredução de água; melhores resultados alcançados em meio ácido.	(BYON; SUNTIVICH; SHAO-HORN, 2011)
poli(3-hexiltiofeno)	Degradação de azul de metileno em água.	(GAWANDE; THAKARE, 2012)
MoS_2	Estudo fotoeletroquímico e morfológico, degradação de azul de metileno e redução de Cr(VI).	(HOU et al., 2013)
Co	Estudo da reação fotoeltrocatalítica de redução do oxigênio.	(LIU; ZHANG, 2013)
S_8	Inativação bacteriana de sistemas aquosos, sob luz UV.	(WANG, W. et al., 2013)
MoS_2	Construção de anodos para baterias de íon – Li..	(HOU et al., 2014)
PO_4^{3-}	Degradação de rodamina B em água, sob luz visível.	(MIN et al., 2014)
CdS	Degradação de rodamina B e vermelho do congo em água, sob luz UV.	(PAWAR; KHARE; LEE, 2014)
TiO_2	Fabricação de sensor fotoeletroquímico para dopamina.	(CAI et al., 2015)
Pt/Ru	Eletro-oxidação do metanol, com caracterização eletroquímica.	(LI et al., 2015)
P	Estudo eletroquímico básico para construção de dispositivos para geração de hidrogênio.	(SHINDE; SAMI; LEE, 2015)
CeO_2	Degradação de rodamina B em água sob irradiação UV.	(WANG. L. et al., 2015)
Co	Estudo da redução catalítica de H_2.	(DUAN et al., 2016)
TiO_2	Degradação de alaranjado de metila e rodamina B sob irradiação solar.	(HUANG et al., 2016)
Fe^{3+}	Degradação de alaranjado de metila em água sob luz visível.	(LIU, Q. et al., 2016)
Bi_2WO_6	Degradação de 2,4,6-triclorofenol em água sob luz UV.	(MA et al., 2016)
ZnS	Degradação de rodamina B em água sob luz visível.	(SHAO et al., 2016)
S/Se	Degradação de azul de metileno em água sob luz visível.	(SHINDE; SAMI; LEE, 2016)
Pd	Estudo da eletro-oxidação do metanol e do ácido fórmico.	(ZHANG et al., 2016)
Pt-Cu	Desenvolvimento de um imunossensor de antígeno prostático.	(FENG et al., 2017)
Au	Degradação de azul de metileno em água sob luz visível.	(GONE; BISWAJIT; GIRI, 2017)
$BiVO_4$	Degradação de cloridrato de tetraciclina em água sob luz visível.	(JIANG, D. et al., 2017)

Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (continua)

Espécies Associadas	**Aplicação Estudada**	**Referência**
CdS	Fotogeração de hidrogênio em sistema de solução aquosa de ácido lático sob luz solar simulada.	(JO; SELVAM, 2017)
Bi_2MoO_6	Degradação de rodamina B em água sob luz visível.	(MA, D. et al., 2017)
TiO_2	Biofotoeletrosensor para pcDNA3-HVB, uma sequência genética do vírus da hepatite B.	(PANG et al. 2017)
C_{60}	Fotogeração de hidrogênio em meio aquoso com Pt como co-catalisador.	(SONG et al., 2017)
CdS	Geração de H_2 a partir de trietilodiamina aquosa.	(TONDA et al., 2017)
TiO_2	Degradação de azul de metileno aquoso sob luz UV.	(WU, F. et al., 2017)
MnO_2	Degradação térmica catalítica do perclorato de amônio.	(XU et al., 2017)
Cu_2O	Degradação de soluções aquosas de azul de metileno e alaranjado de metila sob luz UV.	(YAN et al., 2017)
BiOBr	Degradação de rodamina B em água sob luz visível.	(YU, X. et al., 2017)
TiO_2	Conversão de nitrobenzeno a anilina por fotocatálise sob luz visível.	(ZHANG, L. et al., 2017)
BiOBr	Degradação de rodamina B e hidroclorato de tetraciclina em água sob luz visível.	(BAO; CHEN, 2018)
Bi_2WO_6	Aplicação no estudo do processo solar de fotorredução de CO_2 e fotogeração de H_2.	(JO et al., 2018)
BN (nitreto de boro)	Estudo de fotorredução solar da água para formação de H_2, por irradiação solar.	(KOFUJI et al., 2018)
Pd	Estudo de hidrogenação catalítica, de poli-arenos, estilbenos, e furanos.	(LI, J. et al., 2018)
B	Degradação de rodamina B em água	(LI, S. et al., 2018)
TiO_2	Degradação de azul de metileno em água sob luz visível.	(LIN et al., 2018)
WO_3	Degradação de aflotoxinas B1 em água sob luz solar.	(MAO et al., 2018)
$BaWO_4$	Degradação de azul de metileno em água sob luz UV.	(SADIQ; SHENOY; BHAT, 2018)
Ag_2O	Construção de capacitores.	(SHAYEH et al., 2018)
MoS_2	Degradação de rodamina B em água sob luz visível.	(TIAN; LIU; ZHENG, 2018)
K / microesferas de carbono	Degradação do cloridrato de tetraciclina em água sob luz visível.	(WANG, XIANGYU et al., 2018)

Tabela 4 – Trabalhos com compósitos ternários contendo g-C_3N_4 e rGO em sua composição (conclusão)

Espécies Associadas	**Aplicação Estudada**	**Referência**
Placas de Níquel	Degradação de azul de metileno e tetraciclina sob luz UV.	(WANG, XIUYUAN et al., 2018)
Au - ITO	Sensor fotoeletroquímico do fito-hormônio zeatina.	(WANG, Y. et al., 2018)
$CdLn_2S_4$	Degradação do cloridrato de tetraciclina em água sob luz UV.	(XIAO et al., 2018a)
$CoMoS_2$	Produção de H_2 a partir de solução de trietilenoamina sob luz visível.	(XU et al., 2018)
TiO_2	Degradação de rodamina B em água sob luz visível.	(ZHANG et al., 2018)
Co_3O_4	Estudo da aplicação como anodo de Bateria íon – Li.	(ZHANG; FU; WANG, 2018)
Fe_2O_3	Desenvolvimento de fase extratora para micro-extração em fase sólida (SPME), na determinação de clorofenóis em matrizes cosméticas.	(ZANG et al., 2018)
AgBr	Degradação do cloridrato de tetraciclina em água e 2,4-diclorofenol sob luz visível.	(ZHOU et al., 2018)

Fonte: Autoria própria

Os diferentes trabalhos listados na Tabela 4, variam muito na atribuição de qual material age como mediador de transferência, entretanto, em grande parte deles, a atribuição se dá ao rGO. Entretanto, muita cautela deve ser empregada para realizar tais classificações, uma vez que o mecanismo de transferência é bastante dependente dos materiais empregados como matriz e também do outro material empregado na impregnação, devendo-se avaliar o sistema em sua totalidade para a correta atribuição dos papeis dos componentes dos compósitos. Quase sempre as estruturas propostas tiveram suas atividades fotocalíticas avaliadas pela degradação de soluções de Rodamina B, seguidas por soluções de outros corantes como o azul de metileno e o alaranjado de metila, além de derivados de fenol e cloridrato de tetraciclina e atrazina. Portanto, há uma lacuna na literatura no que diz respeito ao comportamento do material frente a outras moléculas de interesse ambiental, tais como o bisfenol A.

Trabalhos dessa linha geralmente são propostos com irradiação de luz UV e luz visível, principalmente de lâmpadas de Xe, mas trabalhos com luz solar também são encontrados. Embora a aplicação na degradação de contaminantes orgânicos e em células combustíveis sejam as principais aplicações apresentadas pelos artigos listados na

Tabela 4, o emprego desses materiais com outros usos, tais como fase extratora ou fabricação de sensores e mesmo processos sintéticos, como reações catalíticas de hidrogenação, também são relatados.

No entanto, não há, nos trabalhos das Tabelas 2 a 4, uma preocupação maior com: (a) a otimização do processo de degradação; (b) a determinação dos intermediários gerados; (c) a imobilização e reutilização do material; ou (d) a potencial aplicação em tecnologias de remediação ambiental em grande escala. Isso configura os trabalhos encontrados como estudos preliminares da atividade fotocatalítica desses materiais.

Além disso, analisando-se conjuntamente os trabalhos das Tabelas 2 a 4, nota-se a ausência de conhecimento do comportamento desses materiais frente a moléculas de contaminantes persistentes de classes diversas, como os pesticidas, retardantes de chama, fármacos não antibióticos, hormônios sintéticos etc. Também é válido ressaltar que pouco se sabe sobre a frequência de rotação dos materiais empregados como catalisadores, visto que as cinéticas relatadas na maioria dos trabalhos não são feitas em replicatas, bem como em diversos trabalhos não se relatam o comportamento de adsorção e ou fotólise do modelo empregado, além disso, os estudos de frequência de rotação são preliminares e igualmente feitos sem réplicas.

Por fim, todos os trabalhos encontrados fazem as "otimizações" das sínteses por modelos univariados. Tais modelos podem induzir o experimentalista a alcançar condições pseudo-ótimas (fato esse endossado por parâmetros tais como temperatura e tempo de pirólise, tempo e potência de dispersão ultrassônica e proporções e quantidades de reagentes que variaram drasticamente entre os trabalhos analisados), em detrimento das reais condições otimizadas (PEREIRA FILHO, 2015).

2.5 Planejamento Experimental

Nesse aspecto, a Quimiometria é uma ferramenta ideal para se obter o maior número de informações de um sistema com o menor número de experimentos possíveis, de forma a prever as reais condições ótimas. A estratégia de otimização por superfície de resposta é uma estratégia bastante robusta, que leva em conta interações entre os fatores

analisados, muito útil para otimizações sintéticas e avaliação de sistemas em que a maximização de respostas é necessário (PEREIRA FILHO, 2015) .

A vantagem dos Planejamentos Experimentais, em relação aos métodos univariados empregados no desenvolvimento de sínteses e processos diversos, está na sua capacidade de estudar sistematicamente vários fatores simultaneamente. Em geral, a sistemática de trabalho garante que o máximo de informação estatisticamente útil seja obtido com o menor número de experimentos possível, representando uma potencial economia de recursos ambientais, humanos, físicos e matemáticos. A partir do cálculo de efeitos dos fatores estudados, bem como das possíveis interações entre eles, são ajustados modelos otimizados, de forma a se determinar o máximo (ou mínimo) global de um sistema (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; PEREIRA FILHO, 2015).

No contexto de otimização, uma metodologia bastante eficiente em Química é a Metodologia de Superfície de Resposta (SRM), em que os resultados de uma variável dependente (resposta) dentro do espaço das variáveis independentes (fatores) são modelados por uma função polinomial. Caso o modelo atenda aos parâmetros de ajuste, avaliados por uma tabela ANOVA (*Analysis Of Variance*), cujo exemplo está na Tabela 5, obtém-se os pontos críticos que representam as respostas máximas e/ou mínimas de um dado sistema (BEZERRA et al., 2008).

Tabela 5 – Exemplo de tabela ANOVA completa

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ
Regressão	$\sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(\hat{y}-\bar{y})^2$	$p-1$	$\frac{\sum_i^m\sum_j^{n_i}(\hat{y}-\bar{y})^2}{p-1}$
Resíduos	$\sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_i-\hat{y})^2$	$n-p$	$\frac{\sum_i^m\sum_j^{n_i}(y_i-\hat{y})^2}{n-p}$
Falta de Ajuste	$\sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(\hat{y}_i-\bar{y}_i)^2$	$m-p$	$\frac{\sum_i^m\sum_j^{n_i}(\hat{y}_i-\bar{y}_i)^2}{m-p}$
Erro Puro	$\sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_{ij}-\bar{y}_i)^2$	$n-m$	$\frac{\sum_i^m\sum_j^{n_i}(y_{ij}-\bar{y}_i)^2}{n-m}$
Total	$\sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_i-\bar{y})^2$	$n-1$	
R^2	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
R^2_{max}	$\frac{SQ_T-SQ_{ep}}{SQ_T}$		

Fonte: Cadan (2017)

Na Tabela 5, tem-se os itens de uma tabela ANOVA, constituída pelas somas quadráticas de cada fonte de variação, seus respectivos graus de liberdade e médias quadráticas, a qual é uma razão entre os dois primeiros. Na tabela apresentada, graças a existências de réplicas, é possível separar a variância dos resíduos (diferença entre a resposta calculada pelo modelo e a resposta real) em um parâmetro de falta de ajuste do modelo e um de erro puro (variação aleatória do sistema). Dessa forma, além do coeficiente de determinação (R^2) que mede o ajuste do modelo aos pontos experimentais, pode-se calcular o coeficiente de determinação máximo (R^2_{max}) que avalia a máxima porcentagem de variância possível de ser explicada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS., 2010).

Para a otimização, em geral, as variáveis de estudo são codificadas de forma que os modelos não sejam deformados devido à diferença de magnitude imposta pelas unidades e escalas dos fatores (variáveis independentes). Há várias formas de codificação de variáveis, porém a mais comum (Equação 4), consiste em subtrair do valor da variável real, o valor médio dos níveis (valores extremos) e dividir o resultado pela amplitude (diferença entre os valores extremos assumidos pela variável). Dessa forma, os valores dos fatores são adimensionais.

$$V_c = \frac{V_r - \left(\frac{N_{máx} + N_{mín}}{2}\right)}{\frac{N_{máx} - N_{mín}}{2}} \quad (4)$$

Em que V_c é a variável codificada, V_r é a variável real, $N_{máx}$ é o valor do nível mais alto e $N_{mín}$ é o valor do nível mais baixo. A relevância de um fator é determinado por regressão linear, e em geral, representado em um gráfico de barras horizontal com uma linha representando o intervalo de confiança ao qual o cálculo estatístico representa; tal gráfico é denominado gráfico de Pareto, e só é considerado estatisticamente relevante aqueles fatores e interações entre fatores que cruzem a linha do intervalo de confiança (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Tipicamente, em uma otimização, realiza-se inicialmente um planejamento fatorial de dois níveis para se avaliar: os efeitos dos fatores e de suas interações sobre o sistema, o erro experimental e a direção na qual a resposta do sistema é maximizada ou minimizada (caminho de máxima ou mínima inclinação). O erro experimental é calculado a partir da variância conjunta dos dados utilizando-se a Equação 5, na qual s^2 é a variância conjunta, s_i^2 é a variância de cada conjunto de réplicas e ν_i é número de graus de liberdade de cada conjunto. Posteriormente, calcula-se a raiz quadrada da variância conjunta, sendo esse resultado uma estimativa do erro experimental (s) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$s^2 = \frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + \cdots + \nu_n s_n^2}{\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_n} \quad (5)$$

O passo seguinte é realizar uma série de experimentos ao longo desse caminho buscando-se a região experimental ótima. Para tanto, centraliza-se na condição experimental que representa o ponto médio do planejamento inicial e realiza-se experiementos no sentido de maximização da resposta, até que a mesma decresça ou torne-se fisicamente inviável ou não adequada aos interesses do experimentalista. Nesse ponto determina-se a região de ótimo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O fator de maior efeito tem passo unitário, ao passo que os demais fatores estatisticamente significantes tem o valor de passo definido pela Equação 6, , na qual Δx_j é o passo a ser dado ao longo da variável codificada x_j, b_j é o coeficiente da variável x_j no polinômio ajustado, b_i é o maior coeficiente, em módulo, do polinômio (excetuando-se o termo independente) e Δx_i é o passo escolhido para a variável x_i, que é a variável de maior efeito, em módulo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \tag{6}$$

Quando a região de ótimo é determinada, um segundo planejamento com pelo menos três níveis é realizado para se obter um modelo otimizado que descreva o comportamento das respostas. Um destaque pode ser dado ao mais simples e robusto deles, o planejamento composto central, constituído por pontos axiais e fatoriais (BEZERRA NETO et al., 2008; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

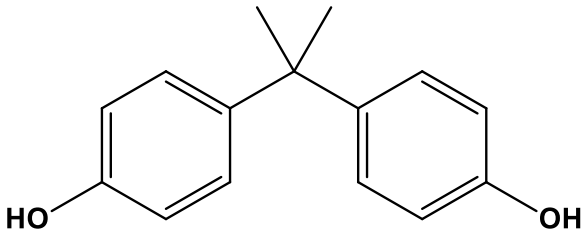
A superfície de resposta em si modela a região compreendida entre os níveis dos fatores estudados. Por gerar um modelo empírico de estudo, apenas a interpolação de valores é permitida (assumindo-se que o modelo se ajuste adequadamente aos resultados experimentais). O Planejamento Composto Central, apresenta cinco níveis de variáveis decorrentes de seus pontos axiais, fatoriais e do ponto central (em que a realização de replicatas garante a qualidade estatística dos dados). Dessa forma, diferentemente do planejamento inicial de dois níveis, pode-se modelar uma superfície com a possibilidade de determinação de curvaturas no modelo, identificando-se assim pontos críticos no sistema, isto é, pontos de máximo ou mínimo da superfície de resposta, denominados pontos ótimos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

2.6 Bisfenol A

O Bisfenol A (BPA), cujo nome IUPAC é 4,4’-(propano-2,2-diil)difenol (Figura 6), é um composto com conhecida atividade como interferente endócrino humano e substância ecotóxica a diversos organismos, tais como roedores e peixes. Ele está presente na formulação de loções de filtros solares, esmalte de unhas, loções de banho, sabões em barra,

xampus, condicionadores, cremes de barbear e loções de rosto, além de várias formulações poliméricas e outras aplicações industriais (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017).

Figura 6 – Fórmula estrutural do Bisfenol A



Fonte: Autoria própria.

O BPA tem apresentado diversos problemas à saúde humana, incluindo infertilidade, tendência a obesidade, distúrbios de hiperatividade e carcinogenia (ZIV-GAL; FLAWS, 2016; WASSENAAR; TRASANDE; LAGLER, 2017; ROCHESTER; BOLDEN; KWIATKOWSKI, 2018).

A contaminação humana por BPA é ocasionada a partir de ingestão e absorção pela pele. Seus malefícios à saúde humana chamam a atenção da comunidade científica e medidas como a do governo canadense, que proibiu a venda de mamadeiras de policarbonato contendo BPA, são cada dia mais comuns (ROCHESTER; BOLDEN, 2015; CHEN, D. et al., 2016).

Há trabalhos na literatura que determinaram as concentrações ambientais de BPA em águas superficiais, sedimentos de rio, poeira doméstica e águas residuárias. As concentrações variaram de 6 a 284 ng g^{-1} ou ng L^{-1}, sendo o BPA uma espécie bioacumulativa e biomagnificável (LU et al., 2013; LEE et al., 2015; CHEN, D. et al., 2016). No Brasil, por exemplo, determinou-se (LC com detecção UV) a concentração de BPA no alto do Iguaçu, Curitiba/PR, sendo ela 0,56 ± 0,12 µg L^{-1} (FROEHNER et al., 2011).

Apesar de haver trabalhos na literatura avaliando a degradação do BPA em água por POA (UMAR et al., 2013; REDDY et al., 2018), esse tipo de estudo não é encontrado com o compósito rGO/g-C_3N_4. Dessa forma, torna-se uma molécula interessante para a otimização do mesmo, pois apesar de ter um comportamento conhecido, não teve a degradação estudada pelo material-alvo do presente estudo.

OBJETIVOS

2.7 Objetivo Geral

Otimizar a síntese de compósitos de nitreto de carbono grafítico e óxido de grafeno reduzido (rGO/g-C_3N_4) empregando-se a metodologia de superfície de resposta, usando-se sua capacidade de fotodegradação do bisfenol A como resposta.

2.8 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os precursores g-C_3N_4 e GrO;
- Desenvolver e otimizar uma metodologia para obtenção dos compósitos rGO/g-C_3N_4 por automontagem em via úmida;
- Utilizar a degradação do bisfenol A em concentrações ambientais (inicialmente 100 $\mu g\ L^{-1}$) como parâmetro para a otimização do compósito; e
- Caracterizar, textural, estrutural e morfologicamente, o material otimizado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese do g-C_3N_4

O procedimento sintético seguiu a metodologia adaptada descrita por Cadan (2017) . Tipicamente, pesaram-se 2,00 g de melamina (ALDRICH Chemistry, 99%) ao 0,1 mg (GEHAKA AG 200) diretamente em um cadinho de porcelana com tampa (Chiarotti A-45). Dois cadinhos contendo o material de partida foram postos na região central de uma mufla (EDG 7000 acoplada ao aquecedor EDG EDGCON 3P). O material foi aquecido (10ºC min^{-1}) até 50ºC e mantido nessa temperatura por 30 min, com a finalidade de padronizar a temperatura inicial do tratamento térmico. Em seguida, foi aquecido (6ºC min^{-1}) até 605°C por 183 min, seguido de resfriamento natural. O produto sintetizado foi então desaglomerado em almofariz de ágata e armazenado em tubos Falcon®.

Toda a massa necessária para o desenvolvimento do trabalho foi produzida em diversos procedimentos como o descrito acima. O material foi homogeneizado e então submetido a diversas caracterizações: Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, (MEV-FEG), microscopia de Energia Dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), fisiossorção de nitrogênio (método BET), reflectância difusa (DRS) e potencial zeta (ZP).

3.2 Síntese do GrO/GO

A síntese do óxido de grafite foi realizada adaptando-se a metodologia proposta por Chen et al. (2013) , baseada no método de Hummers modificado. Inicialmente, 1,00 g de grafite (Synth, 99%) em pó foi pesado e transferido para um béquer de 2 L contendo 70 mL de ácido sulfúrico concentrado (AppliChem Panreac, 96% P.A.) sob agitação magnética (agitador magnético com aquecimento Fisatom 753a 10 L). A essa suspensão, 9,00 g de permanganato de potássio (Synth P.A.) foram lentamente

adicionados, mantendo-se vigorosa agitação magnética e controle da temperatura (abaixo de 20ºC), controlada com um termômetro de etanol escala –10 a 120ºC (Incoterm).

A mistura sob agitação foi então aquecida no próprio agitador magnético até 40ºC por 40 min na capela de exaustão. Após esse período, 150 mL de água ultrapura foram adicionados com o auxílio de um funil de separação, de forma lenta. A temperatura foi então ajustada e mantida a 95ºC por 15 min. Após esse período, mais 500 mL de água ultrapura foram adicionados, seguidos de 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% (Synth, P.A.). A agitação foi então desligada e, após 20 min, a suspensão foi filtrada a vácuo em filtro quantitativo. O material recolhido foi agitado em 250 mL de uma solução 10% em volume de ácido clorídrico (Quemis, 37%, P.A.) e novamente filtrado a vácuo.

O material recolhido do filtro foi acondicionado em placa de Petri e seco ao ar. O material aglomerado foi então congelado com nitrogênio líquido e desaglomerado em almofariz de porcelana, dado a sua textura, que promove deformações e resistência a quebra em temperatura ambiente. A exemplo do g-C_3N_4, todo o material necessário para o desenvolvimento do projeto foi acumulado com a realização de várias sínteses.

O material acumulado foi dialisado com membrana de 8.000 a 14.000 Da, própria para a remoção de resíduos de íons metálicos. As membranas (20 cm) foram preenchidas cada uma com 4,0 g de óxido de grafite e 60 mL de água ultrapura. Foram condicionadas em béquer de 2 L com água ultrapura e tiveram a solução externa trocada em intervalos regulares de 2 h no primeiro dia, 4 h do segundo ao décimo dia e 12 h do décimo ao trigésimo dia. Ao final de cada dia, o pH da última solução era medido com o auxílio de um eletrodo combinado de vidro (medidor de pH Marconi PA 200 com sensor de temperatura em aço inox).

O material dialisado foi seco inicialmente ao ar em placas de Petri por sete dias, sendo posteriormente congelado com nitrogênio líquido e liofilizado por seis dias. O material liofilizado foi então congelado novamente e desaglomerado com almofariz de ágata. Uma vez que todo o material necessário foi gerado, esse foi devidamente homogeneizado e foram feitas diversas caracterizações: MEV-FEG, EDS, DRX, IV, BET, DRS e ZP.

A água-mãe da síntese do óxido de grafite foi neutralizada com hidróxido de sódio (Synth P.A.) e o sólido precipitado foi recolhido para a identificação do resíduo da síntese.

3.3 Otimização da formação dos compósitos rGO/g-C_3N_4 por rota sonoquímica

O acoplamento dos materiais é o ponto-chave do presente estudo. Para a otimização da atividade fotocatalítica, optou-se por desenvolver o acoplamento entre o rGO e o g-C_3N_4 por via úmida. Três fatores iniciais foram estudados: a proporção mássica entre os materiais, o tempo de dispersão ultrassônica da mistura de ambos e a quantidade de hidrazina empregada, conforme Tabela 6, na qual as variáveis reais são apresentadas em seus níveis de trabalho, definidos após extensa consulta da literatura.

Tabela 6 – Fatores estudados no Planejamento Inicial

Fator	**Nível baixo (–1)**	**Nível alto (+1)**
% mássica de GO:g-C_3N_4	4	10
Tempo de mistura das dispersões (min)	10	20
Proporção mássica hidrazina:GO	1:4	1:1

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, para o estudo de otimização da síntese do compósito, de acordo com a Tabela 6, dois níveis foram avaliados para cada fator (variável de estudo) em análise. Dessa forma um planejamento fatorial inicial de dois níveis e três fatores (2^3) foi proposto. Para se avaliar adequadamente o erro experimental, réplicas autênticas foram realizadas para todos os pontos do planejamento (2^{3+1}), totalizando 16 experimentos. Na Tabela 7, as variáveis apresentadas são apresentadas na sua forma codificada (via Equação 4). Além disso, para se evitar erros sistemáticos e permitir a adequação dos dados a uma distribuição normal, os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 7 – Matriz dos experimentos do Planejamento Inicial

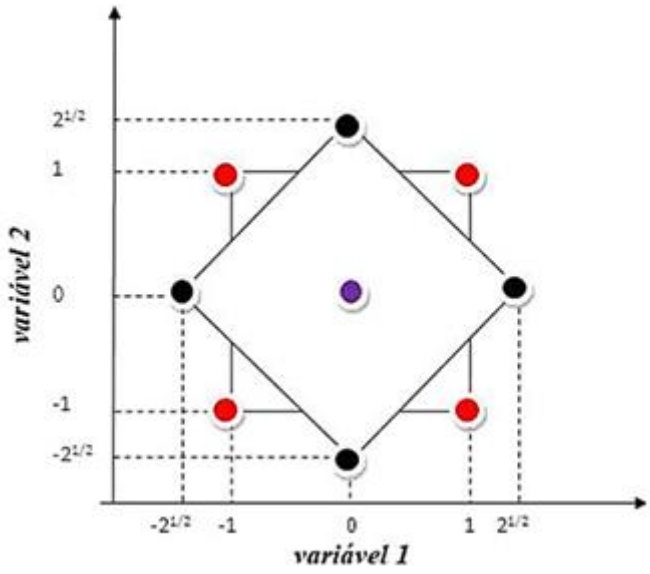
Experimentos (ordem de execução)	**GO:g-C_3N_4 (% mássica)**	**Tempo de dispersão mistura (min)**	**hidrazina:GO (em massa)**
13	–1	–1	–1
16	–1	–1	–1
5	1	–1	–1
10	1	–1	–1
7	–1	1	–1
11	–1	1	–1
4	1	1	–1
6	1	1	–1
2	–1	–1	1
9	–1	–1	1
3	1	–1	1
8	1	–1	1
12	–1	1	1
14	–1	1	1
1	1	1	1
15	1	1	1

Fonte: Autoria própria.

Desse planejamento inicial, pôde-se determinar: (a) o erro experimental, (b) a significância estatística dos efeitos dos fatores e (c) o caminho de máxima inclinação. Ao longo desse caminho, foram feitos seis experimentos, buscando-se a região ótima de degradação.

Ao redor do ponto de melhor resposta no caminho de máxima inclinação, um novo planejamento, do tipo composto central (PCC), foi executado apenas com dois fatores (já que quantidade de hidrazina não se mostrou significativa nos níveis estudados e passou a ser fixada em seu nível mais baixo). O PCC apresenta cinco níveis providos pelos seus pontos fatoriais, axiais e centrais (Figura 7). Para o modelo proposto, três réplicas autênticas foram realizadas ao redor do ponto central. Um novo modelo, foi proposto, e dessa vez apresentando curvatura, de forma que o ponto máximo global pôde ser determinado por derivação.

Figura 7 – Pontos de um Planejamento Composto Central com dois fatores:
● pontos fatorias, ● pontos axiais e ● ponto central



Fonte: Bezerra Neto; Scarminio; Bruns (2010)

O procedimento de formação do compósito em si, foi dimensionado para gerar até 250 mg (rendimento ideal de 100%). Para tanto, as massas de cada precursor, ao 0,01 mg (Shimadzu AUW220D), foram pesadas de acordo com os pontos do planejamento. Os materiais pesados foram transferidos para um bécker de 50 mL (GrO) e 250 mL (g-C_3N_4). Adicionou-se água ultrapura com uma proveta de 100 mL, o suficiente para preparar dispersões com concentração de aproximadamente 1,0 g L^{-1}. Ambos os materiais foram dispersos paralelamente em ultrassom de ponteira com sonotrodos de capacidade de 50 a 250 mL (BRANSON modelo 450, para o GO e BRANSON modelo 550 para o g-C_3N_4), em ciclos com 3 s de pulso e 7 s de relaxamento com amplitude a 10% (equivalente a uma potência de 14 W), por um total de 1,5 h (totalizando 30 min de ultrassom em pulso). A dispersão de GO foi vertida para o bécker contendo a dispersão de g-C_3N_4, o pH foi ajustado (pHmetro Gehaka PG1800) para 3,0 com uma solução aquosa de ácido sulfúrico 3,0 mol L^{-1} (Synth, 96% P.A.) e agitada magneticamente por 20 min.

A mistura obtida anteriormente foi novamente submetida à sonicação por tempos definidos no planejamento, em ciclos com 3 s de pulso e 7 s de relaxamento com amplitude a 10% (equivalente a uma potência de 14 W).

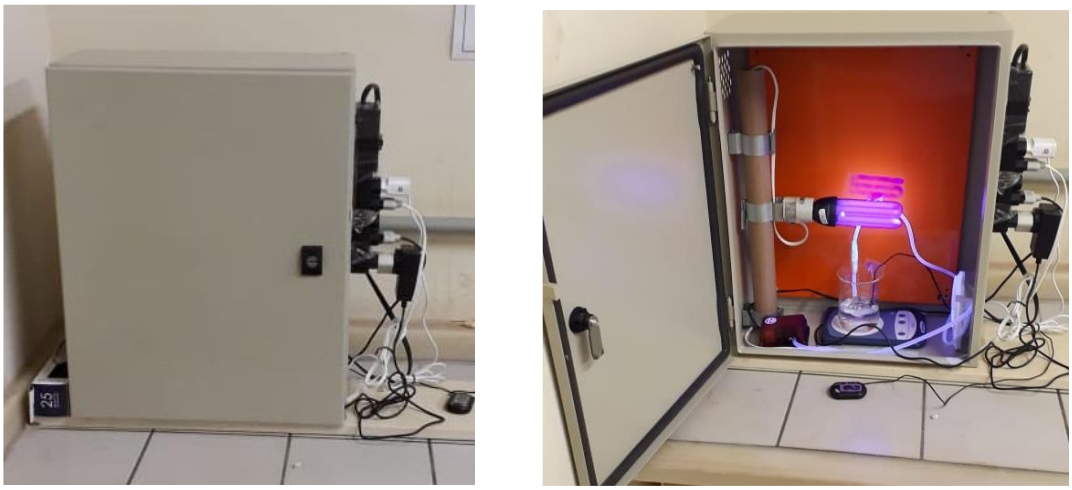
A essa última dispersão foi adicionado (com auxílio de uma micropipeta de 10-100 µL (Eppendorf Research® Plus) um volume determinado de hidrazina aquosa 80% (Merck). A mistura reacional foi então refluxada por 24 h a 98°C. O sólido foi separado da fase líquida por filtração a vácuo com uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de diâmetro de poro (Unifil®), já que as partículas são ineficientemente separadas por centrifugação. Posteriormente, o material sólido foi seco em estufa a 110ºC por 24 h e desaglomerado com auxílio de almofariz de ágata, sendo que diferentemente dos precursores, a exposição ao calor não é um problema uma vez que o material já se encontra reduzido.

3.4 Degradação do BPA

Para avaliar a resposta do planejamento experimental e otimizar a síntese do compósito, a degradação do BPA em meio aquoso foi escolhida como resposta. Para tanto, soluções de BPA (ALDRICH, 99%) em concentrações ambientais, 100 µg L^{-1}, tiveram o pH ajustado para 6,00 com solução de hidróxido de amônio (Synth, P.A.). Nesse pH os compósitos apresentam carga superficial negativa (Potencial Zeta em torno de – 40 mV) e o BPA apresenta-se neutro, de acordo com os dados obtidos no Chemicalize (2018). Dessa forma, as moléculas de BPA não são repelidas pelos catalisadores, de forma a permitir que essas possam ser eventualmente degradadas na superfície do material.

O reator conta com agitação magnética constante em velocidade suficiente para manter o sólido disperso em solução, sistema de arrefecimento por exaustão forçada, borbulhamento de ar na solução com vazão aproximada de 270 mL min^{-1} e iluminação com uma lâmpada fluorescente negra Empalux de 25 W, posicionada a 15 cm acima do topo da solução contida em uma cela de irradiação (Figura 8). O espectro de emissão da lâmpada é mostrado na Figura 9 e foi medido com o dinodo do espectroradiômetro Luzchem SPR-01 – 235-850 nm posicionado ortogonalmente à lâmpada a uma distância de 30 cm.

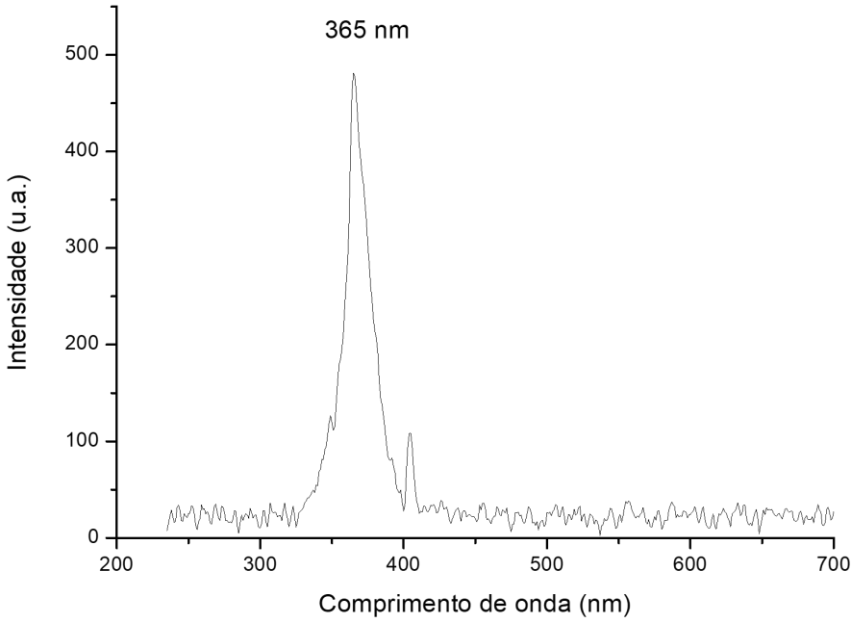
Figura 8 – Reator empregado para as degradações de BPA a) fechado e b) aberto



(a) (b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Espectro de emissão da lâmpada fluorescente negra Empalux 25 W empregada



Fonte: Autoria própria

As condições de degradação foram fixadas para todos os experimentos, a saber: 100 mL de solução de BPA (100 μg L^{-1}) e 5,0 mg de catalisador foram agitados magneticamente no escuro por 0,5 h. Em seguida, a suspensão foi irradiada por 1 h. A temperatura foi mantida a 20°C e o borbulhamento de ar ocorreu durante todo o tratamento, inclusive durante a etapa de adsorção.

Os ensaios de adsorção foram realizados analogamente, exceto pela ausência da irradiação luminosa e com duração de 1 h. Nos ensaios de fotólise, o sistema foi irradiado analogamente ao tratamento fotocatalítico por 1 h, porém na ausência de catalisador.

Após o tratamento, as soluções foram filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose do mesmo tipo utilizado na formação do compósito. As soluções foram mantidas em frascos âmbar na geladeira até o procedimento de extração e análise.

3.5 Desenvolvimento do método cromatográfico

A metodologia analítica empregada (extração + cromatografia) foi baseada em Yiantzi et al. (2010) e Santos (2016), respectivamente. O método de extração empregado foi a Micro-extração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME), no qual alíquotas de 10,00 mL da solução de BPA e foram transferidas para tubos de vidro cilíndricos com tampas rosqueáveis de polipropileno.

Adicionaram-se, então, 100 µL de 1-octanol (ALDRICH, >99%, HPLC) com auxílio de micropipeta Eppendof Research® Plus, de volume variável de 10-100 µL. O solvente orgânico foi adicionado de forma a escorrer pelas paredes do tubo e formar uma película sobre a fase aquosa, com o mínimo de mistura possível.

Os tubos com ambas as fases foram então agitados por 2,5 min em agitador de tubos tipo Vortex (2.800 rpm), próprio para tubos de até 25 mm de diâmetro (Fisatom 772). Posteriormente, tais tubos foram centrifugados por 20 min a 3.000 rpm e 25°C em centrífuga Hettich Rotina 380 com rotor móvel com adaptadores para seis tubos Falcon®

de 50 mL. A fase orgânica foi coletada com auxílio de uma seringa cromatográfica de 25 µL (Hamilton série 700 com agulha fixa).

As fases extraídas foram acondicionadas em frascos tipo *vial* cromatográfico de vidro âmbar (Agilient Technologies) com insertos redutores de volume de vidro com mola plástica (flowsupply® 5 × 29). Após a extração, as amostras foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu equipado com controlador CBM-20A, bomba simples modelo LC-20AT, unidade degaseificadora DGU-20A$_5$ e detector UV de comprimento de onda variável SPD-20A, e válvula de seis pórticos com injeção manual, *loop* de injeção de 20 µL. O sistema é controlado pelo *software* LC solution®, a coluna empregada foi uma Phenomenex® Luna 5 µm de diâmetro de partícula com fase C_8 quimicamente ligada de dimensões 150 × 4,6 mm.

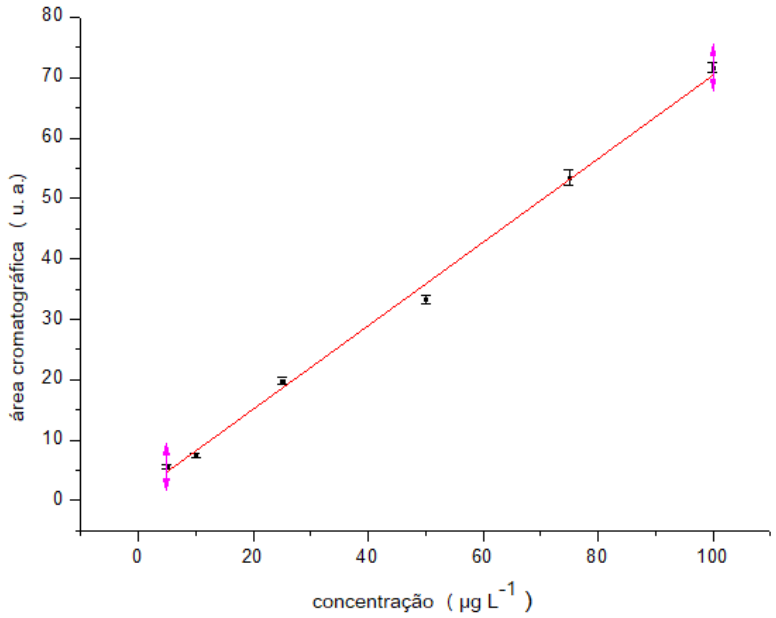
A análise foi realizada no modo reverso e isocrático de eluição com fase móvel composta de uma mistura 50% em volume de acetonitrila (AppliChem Panreac, grau HPLC) e 50% de água acidificada com 1% em volume de ácido acético (Panreac®, P.A.). Volumes de amostra de 30 µL foram inseridos no *loop* para garantir o total preenchimento do mesmo. A vazão empregada foi de 1,00 mL min^{-1}, com detecção em 230 nm e 8 min de corrida. A Tabela 8 contém as figuras de mérito calculadas, de acordo com a resolução RE n° 899/2003 (BRASIL, 2003) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a Figura 10 mostra a curva analítica obtida, com o intuito de garantir que as adaptações realizadas nas metodologias de extração e análise não representaram perda da validade quantitativa dos resultados obtidos.

Tabela 8 – Figuras de mérito calculadas para o procedimento analítico

Figura de mérito	**Concentração (µg L^{-1})**	**Valores**	
		obtidos	**Normatizados**
Faixa de trabalho	5 a 100	R^2 = 0,996	R^2 mín = 0,99
Precisão intra-dia		(%)	Máx = 5%
	100	1	
	50	2	
	10	5	
LOD	—	12 ng L^{-1}	—
LOQ	—	41 ng L^{-1}	—
Recuperação		(%)	80 a 120%
	100	111	
	50	118	
	10	99	

Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Curva analítica para determinação de BPA



Fonte: Autoria própria.

3.6 Caracterizações dos materiais obtidos

Listam-se aqui as caracterizações feitas com o material otimizado, bem como com seus precursores;

a) Difração de raios X (DRX) – Realizadas em um equipamento Brucker D8 advance 6000, empregando-se uma fonte de radiação Cu Kα, com filtro de níquel, emissão em $\lambda = 0{,}154$ nm. Tipicamente, as condições de rotina utilizadas foram: passo angular de 0,02° e tempo de integração de 4 s, com varreduras de 5 a 90°.

b) Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) – A espectrofotometria na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento Bruker, modelo Equinox 55, equipado com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*). A rotina de aquisição foi aquisição na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

c) Método de Brunnaner-Emmett-Teller (BET) – As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) foram realizadas em um equipamento Micromeritcs, modelo ASAP 2020 e Quantachrome NOVA 1000 versão 10.02. As amostras foram pré-processadas por tratamento térmico a 150°C e

pressão reduzida (até 6 µm Hg) por 3 h. As medidas foram feitas a temperatura do N_2 líquido, empregando-se o grafite como referência de densidade.

d) Medidas de Potencial Zeta (ZP) – As medidas de ZP foram realizadas com medidas em diversos pHs, ajustados com o emprego de soluções 0,25 mol L^{-1} de HCl e NaOH em um equipamento Malvern Zeta-Sizer, modelo nano-ZS, aquisição em celas DTS1070 com modelo de cálculo Smoluchowski efetuado pelo próprio *software*.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Análises feitas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun), Jeol, modelo JSM-6701F, para os precursores e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM 3000 para o compósito otimizado. Preparo de amostras por via úmida, a saber: pequenas quantidades não mensuradas de amostra foram dispersas em isopropanol com emprego de ultrassom de banho, até a dispersão ficar totalmente homogênea e de aparência translúcida. As dispersões foram gotejadas sobre placas de sílicio monocristalino, que foram fixadas em um porta-amostra de latão com fita carbono.

f) Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) – Realizado em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM 3000 acoplado com o sistema de energia dispersiva de raios-X Quanta EDS Bruker, Karlsruhe. Amostras preparadas por via seca, por depósito direto dos pós sobre a fita de carbono fixada em porta amostras de latão. Medida de branco foi feita adquirindo o espectro de emissão do porta amostra com fita carbono na ausência de amostras.

g) Espectrofotometria de Reflectância Difusa UV-visível (DRS) – Realizada em um equipamento Varian Cary 5G para os precursores e em um Shimadzu (ISR-603 Integrating Sphere Attachment), para o compósito otimizado. Os dados foram tratados com a transformada de Kubelka-Munk para a construção dos gráficos de Tauc e medição do *band gap*, pela metodologia descrita por Khan et al. (2018). Em ambos os equipamentos as varreduras espectrais foram feitas de 200 a 800 nm, empregando-se o sulfato de bário como padrão de reflectância.

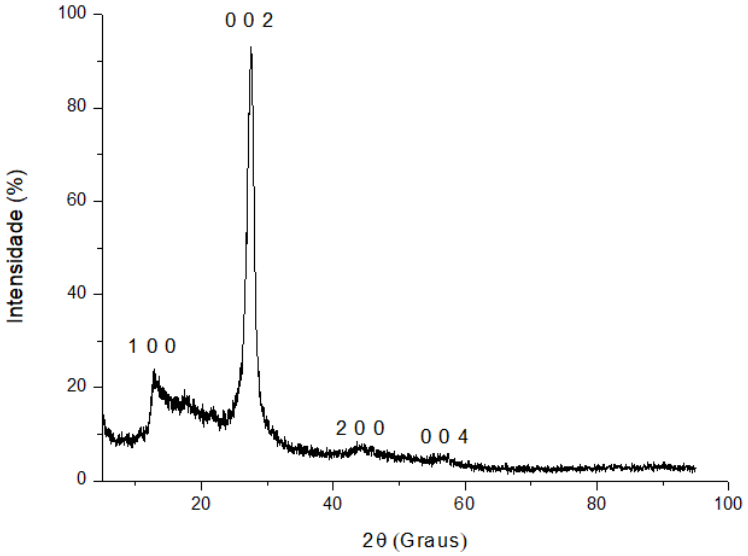
h) Análise Elementar (CHNS) – Realizada para o compósito otimizado em um equipamento ThermoScientific modelo flashsmart, com aquisição em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do g-C_3N_4

Tipicamente, o rendimento da reação em massa foi de 25%. Obtiveram-se, no total, 21,0 g de nitreto de carbono grafítico, mais que o dobro necessário para a execução da otimização dos compósitos. A análise de difração de raios X (DRX, Figura 11) confirma a formação do material pelo padrão de difração dos picos em relação à posição e intensidade esperadas sendo que o material exibiu-se monofásico pela análise de DRX.

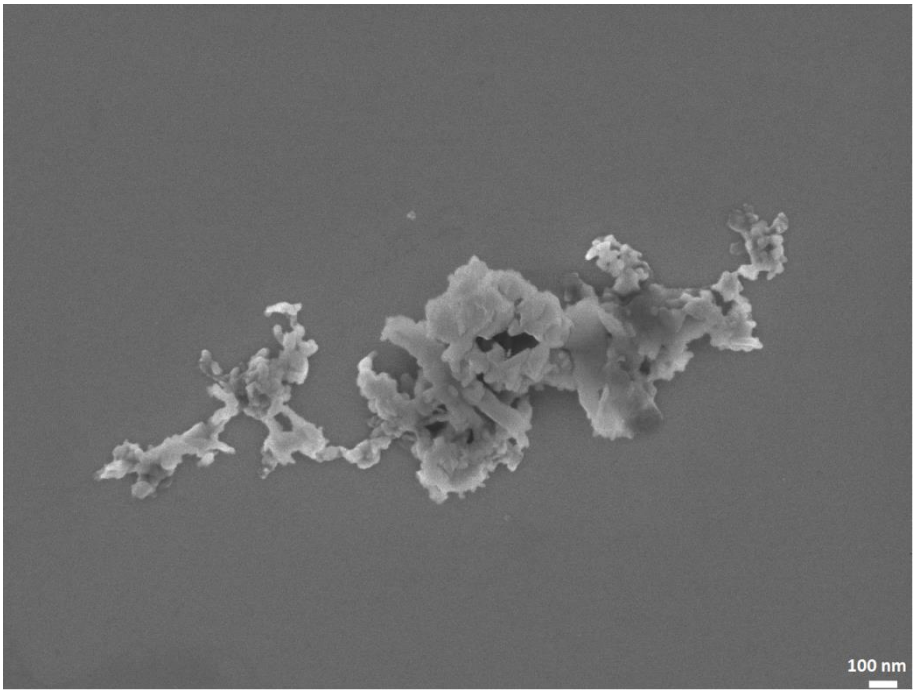
Figura 11 – Difratograma de pó: g-C_3N_4



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se, na Figura 11, a presença do pico de difração em 13,2° referente ao plano (100) e o pico em torno de 27° referente ao plano (002) ambos característicos do nitreto de carbono, sinais de menor intensidade podem ser observados em 44,6° e 56,4°, atribuídos à difração nas estruturas dos anéis de *s*-triazina (ficha JCPDS 87-1526). Os resultados obtidos apresentaram consistência com os dados da literatura (CADAN, 2017; CAO et al., 2013; MA et al., 2014, SUN et al. 2017). Quanto à sua morfologia, a Figura 12 mostra que as partículas obtidas estavam em escala sub-micrométrica e bastante aglomeradas.

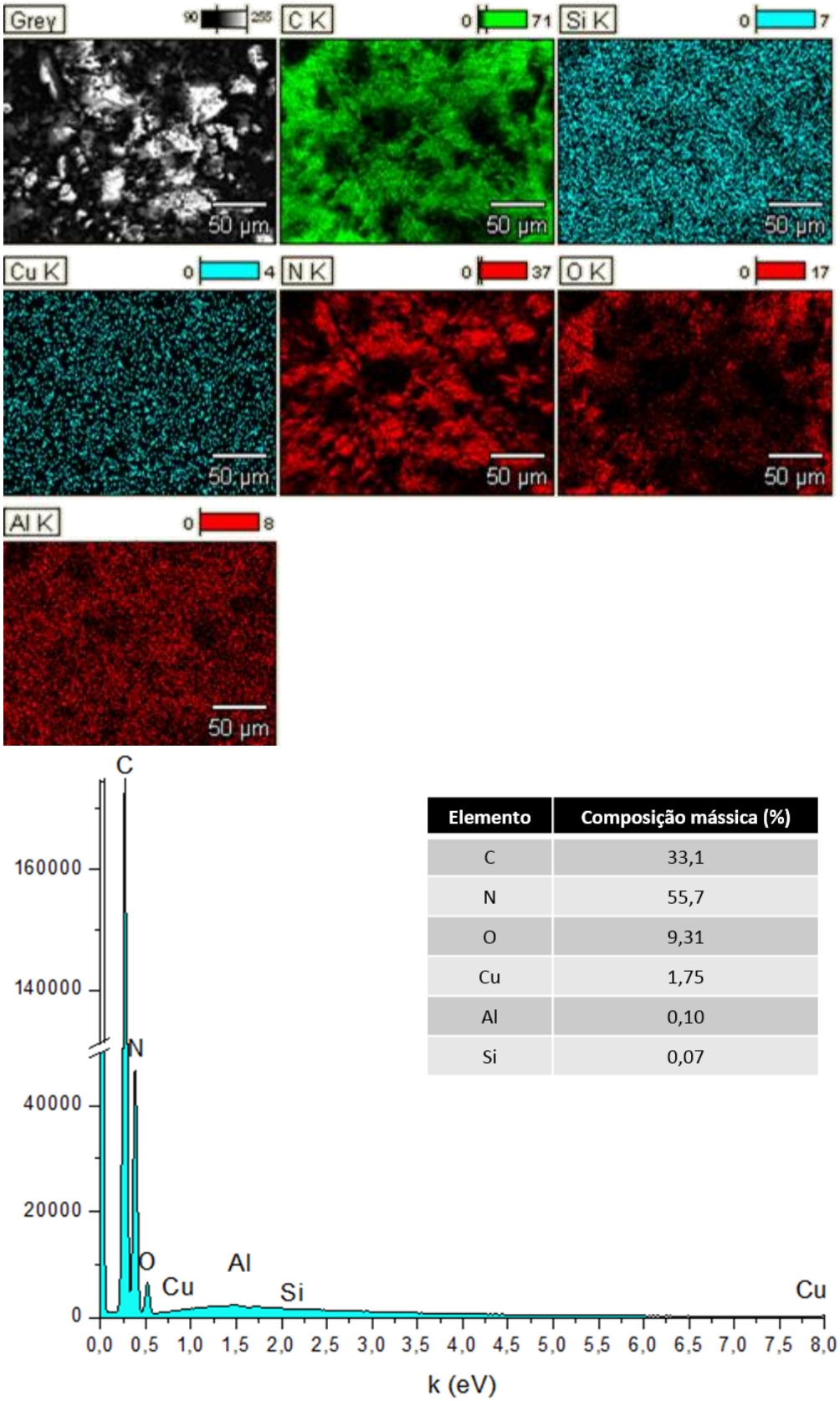
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura (FEG): g-C_3N_4



Fonte: Autoria própria.

Já a análise de EDS (Figura 13), mostrou que o material não apresenta contaminações detectáveis pela técnica, isso porque os sinais referentes a cobre, alumínio e silício decorrem da penetração do feixe no porta-amostras. Dessa forma, o material apresentou superfície suficientemente limpa para o prosseguimento dos experimentos, sem a necessidade de maiores purificações. Isso era esperado uma vez que a síntese ocorreu em fase sólida, portanto sem resíduos de solventes ou de reagentes.

Figura 13 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: g-C_3N_4

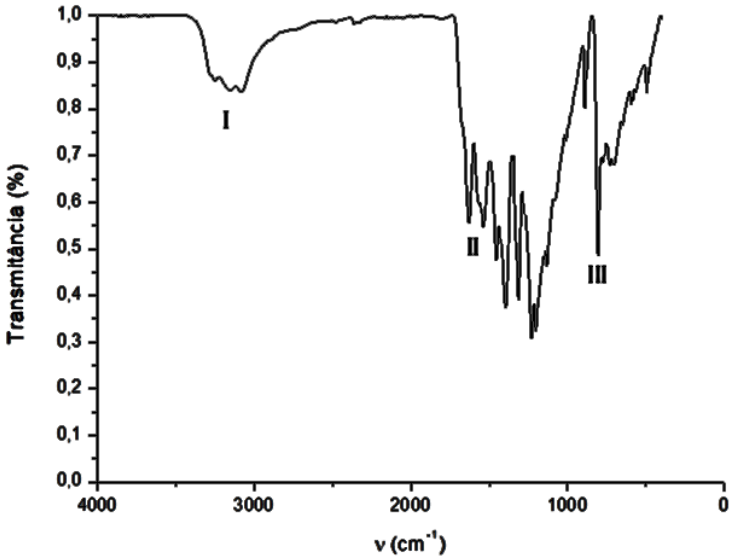


Elemento	Composição mássica (%)
C	33,1
N	55,7
O	9,31
Cu	1,75
Al	0,10
Si	0,07

Fonte: Autoria própria

As análises de FTIR do g-C_3N_4 (Figura 14) também corroboram a adequada formação do g-C_3N_4, pela presença das bandas características, espectro similar ao obtido por Byon et al. (2011). As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 9.

Figura 14 – Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho do g-C_3N_4



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do inframermelho: g-C_3N_4

Número da banda	Banda (cm^{-1})	Atribuição
I	3.200	Estiramento O–H característico de interação do hidrogênio com grupo nitrogenado
II	1.550 e 1.590	Deformação angular simétrica de NH_2 no plano
III	1.250	Deformação angular C–N característico de anéis aromáticos

Fonte: Pavia et al. (2008).

De acordo com os dados de adsorção-dessorção (BET, Tabela 10), o material apresentou uma grande área superficial específica devido à rota de obtenção empregada, conforme o estudo de Cadan (2017), visto que os trabalhos relatados na literatura tipicamente exibem resultados de área BET inferiores a 20 m^2 g^{-1} . Em linhas gerais, o g-C_3N_4 obtido

apresenta-se puro, monofásico e com área superficial específica suficiente para ser empregado na formação dos compósitos para fotocatálise.

Tabela 10 – Análise textural: g-C_3N_4

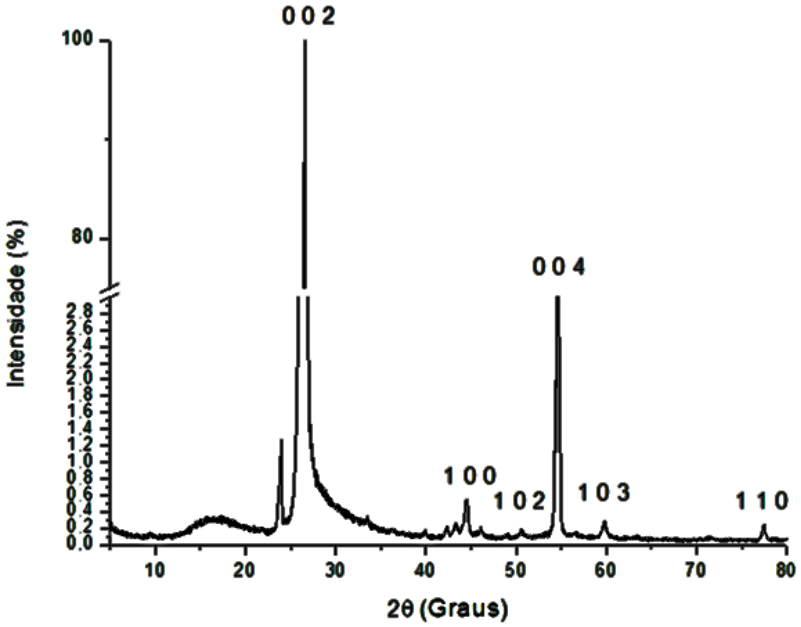
Área superficial a P/P_0 em ponto único ($m^2\ g^{-1}$)	25,8
Área superficial específica BET ($m^2\ g^{-1}$)	25,6
Área superficial específica de Langmuir ($m^2\ g^{-1}$)	34,3
Volume de poro ($cm^3\ g^{-1}$)	0,0809
Tamanho de Poro (nm)	12,6

Fonte: Autoria própria

4.2 Síntese do GrO

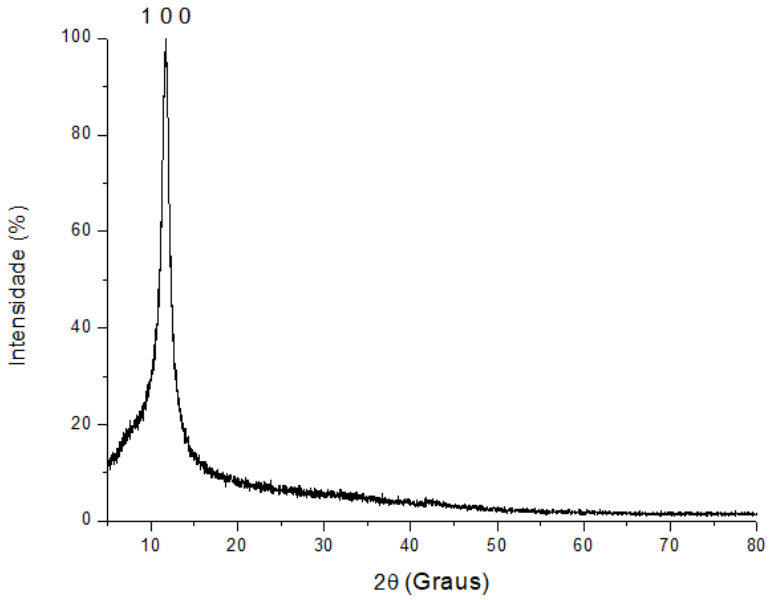
O GrO foi obtido a partir do grafite em pó. Os rendimentos mássicos foram de aproximadamente 90%. A Figura 15 mostra o DRX do grafite precursor ao passo que a Figura 16 mostra o DRX do óxido de grafite, ambos exibindo-se monofásicos pelo DRX.

Figura 15 – Difratograma de pó: grafite precursor



Fonte: Autoria própria

Figura 16 – Difratograma de pó: óxido de grafite

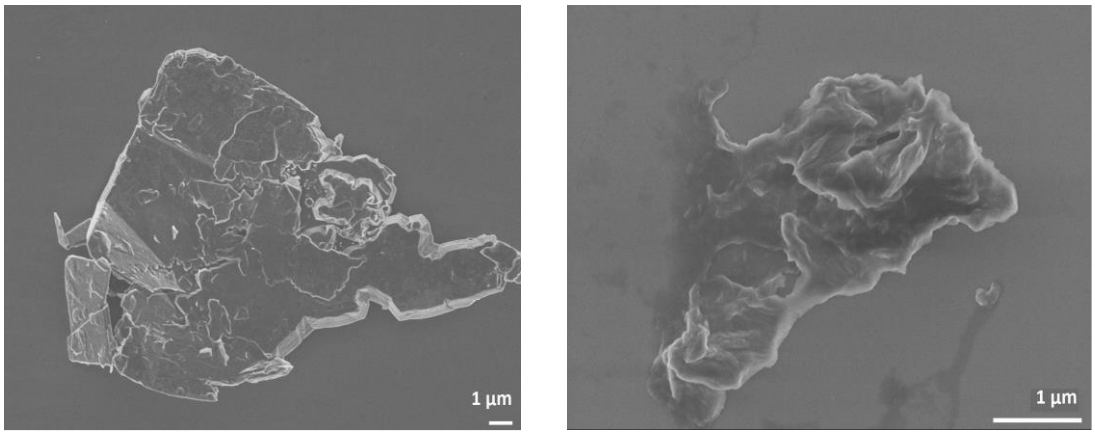


Fonte: Autoria própria.

O DRX do grafite precursor combina com o trabalho de Fayos (1999) e apresenta os picos indexados pela ficha JCPDS PDF 75-2078. A presença de uma banda de 12 a 20º mostra que o material de partida apresenta uma leve oxidação (presença de GrO).

Comparando-se com a literatura (BLANTON; MAJUMDAR, 2013; ALEKSANDRZAK; KUKULKA; MIJOWSKA, 2017; CHEN; CAI; ZHAN, 2017; HE et al., 2018) é possível observar-se que o óxido de grafite foi formado sem exibir picos de materiais contaminantes no difratograma. O pico intenso em 11,6° se refere a transição indexada como (1 0 0) entre as lamelas do óxido de grafite. A diferença entre os difratogramas das Figuras 15 e 16 mostra a alteração da identidade química do composto. As imagens de microscopia mostraram a alteração da superfície do grafite em comparação com a do óxido de grafite.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (FEG): (a) grafite precursor e (b) óxido de grafite



(a) (b)

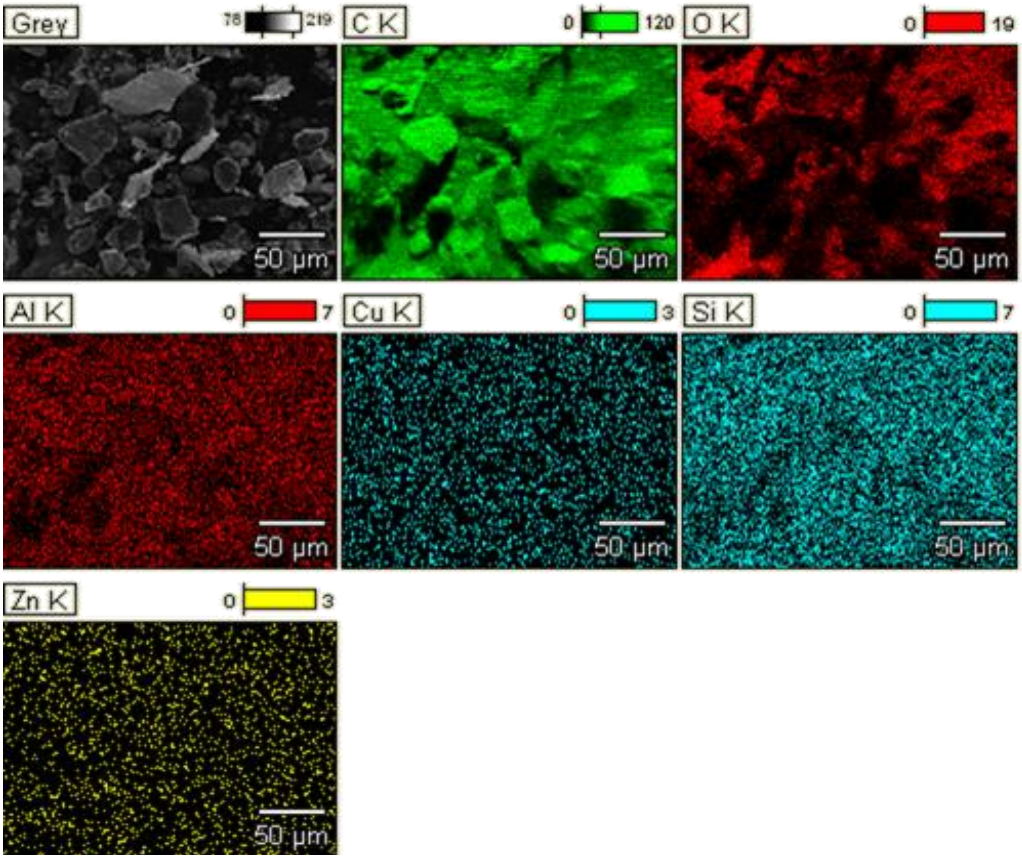
Fonte: Autoria própria.

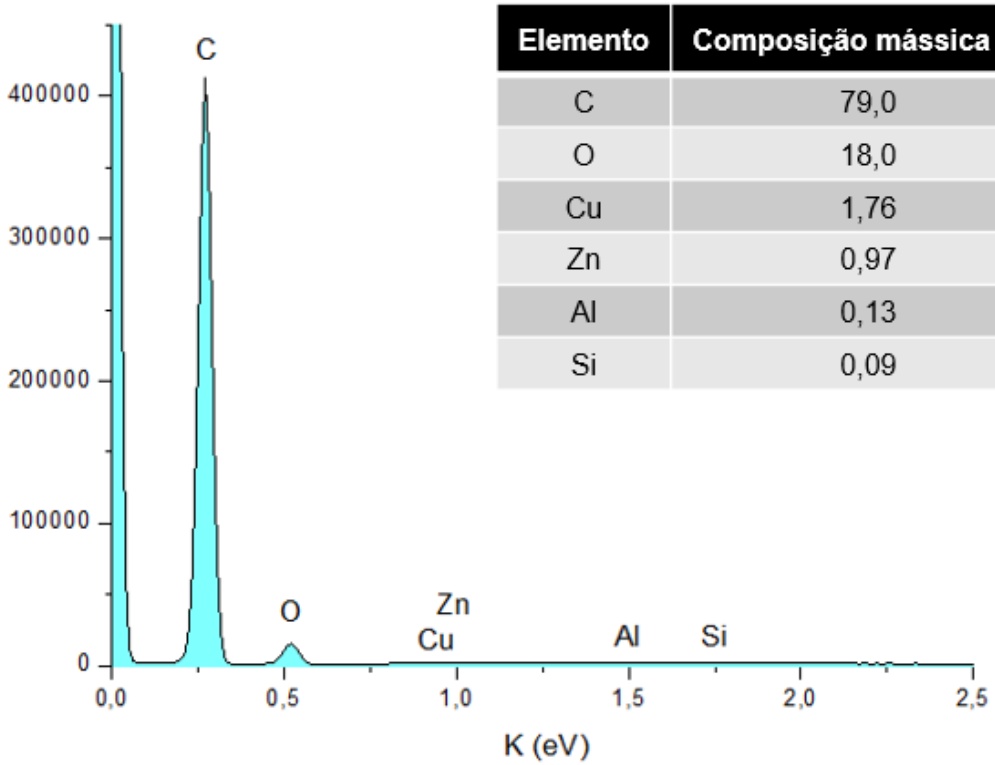
Enquanto o grafite tem um aspecto de folhas empilhas formando placas, o óxido de grafite se apresenta como folhas dobradas tridimensionais, efeito geralmente causado pela formação de grupos funcionais oxigenados, que formam estruturas em pontes e ligações de hidrogênio, conforme proposto por Huang et al. (2014).

Quanto ao EDS (Figura 18), nota-se que a técnica não detectou nenhum contaminante, sendo os elementos detectados (zinco, alumínio, cobre e silício) todos de ocorrência do porta-amostra. Dessa forma, o grafite apresentou na análise basicamente carbono e oxigênio, provenientes de grupos oxigenados superficiais, concordando com os indícios de oxigenação mostrados pelo DRX.

Quanto ao GrO (Figura 19), apesar de um longo processo de diálise, ainda se percebeu a presença de espécies de manganês e de enxofre, porém em concentrações baixas, o que levou a assumir que o material estava apto para ser empregado no desenvolvimento do projeto, uma vez que as caracterizações iniciais mostraram que o processo de formação do óxido de grafite foi bem sucedido.

Figura 18 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: grafite precursor

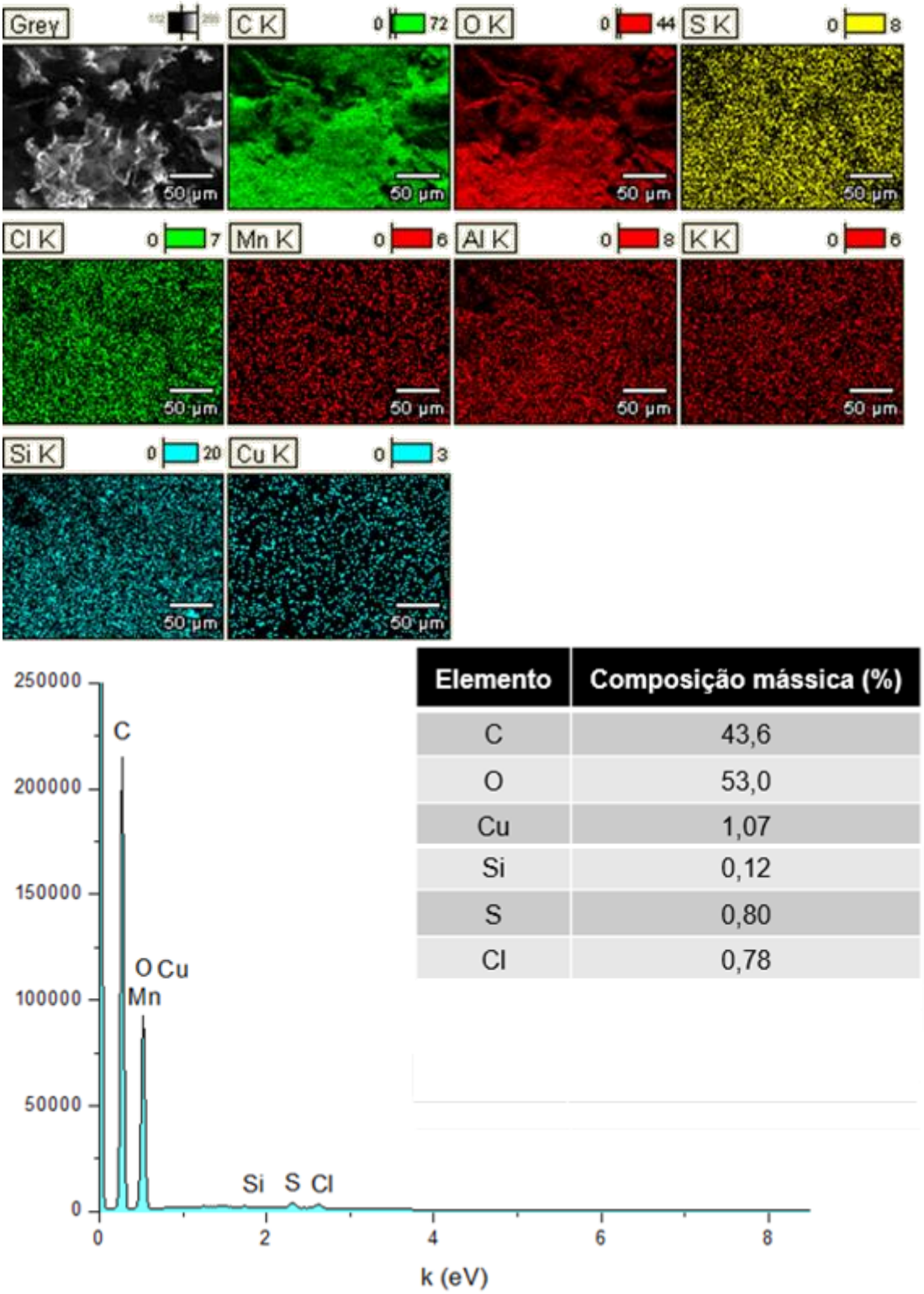




Elemento	Composição mássica (%)
C	79,0
O	18,0
Cu	1,76
Zn	0,97
Al	0,13
Si	0,09

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Espectro de energia dispersiva: óxido de grafite



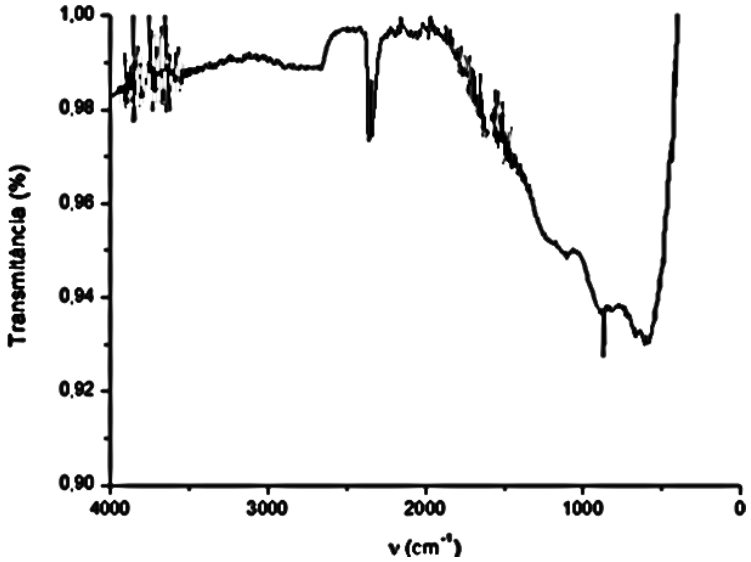
Elemento	Composição mássica (%)
C	43,6
O	53,0
Cu	1,07
Si	0,12
S	0,80
Cl	0,78

Fonte: Autoria própria.

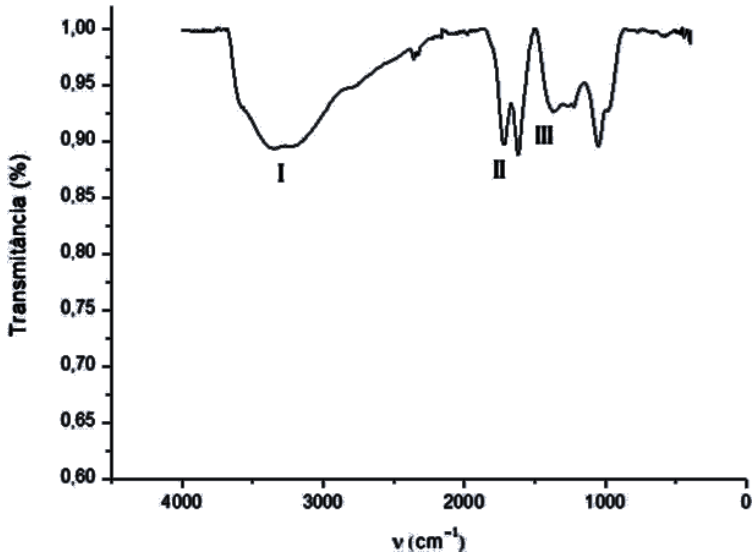
As análises de FTIR mostraram que a funcionalização com grupos oxigenados foi igualmente bem sucedida. Sendo o grafite (Figura 20a) um material basicamente constituído de átomos de carbono com a mesma hibridização, não há diferença de

polaridade significativa entre os átomos. Logo, as vibrações moleculares não são muito afetadas pela irradiação IV. Em contrapartida, o espectro do GrO (Figura 20b) mostra várias bandas associadas às vibrações das ligações C–O, e O–H, conforme Tabela 11 (PAVIA et al., 2008).

Figura 20 – Espectro de absorção de radiação na região do infravemelho: (a) grafite e (b) GrO



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do Infravermelho: GrO

Número da banda	Banda (cm^{-1})	Atribuição
I	3.300	Estiramento O–H associado a unidade polimérica
II	1.720	Estiramento C=O de cetonas
III	1.650 e 1.600	Deformação axial de C=C de anéis aromáticos

Fonte: Pavia et al. (2008)

A eliminação da banda antes de 2600 cm^{-1} , que ocorria no espectro do grafite, do espectro do óxido de grafite indica que a alteração estrutural de fato ocorreu. Quanto à análise textural do grafite e do GrO (Tabela 12), observa-se que o processo químico de esfoliação por oxidação aumentou a área superficial específica em aproximadamente 40 vezes, o que é bastante coerente uma vez que a esfoliação torna as lamelas mais expostas (disponíveis) para a adsorção, conforme a discussão proposta por Dikin et al. (2007).

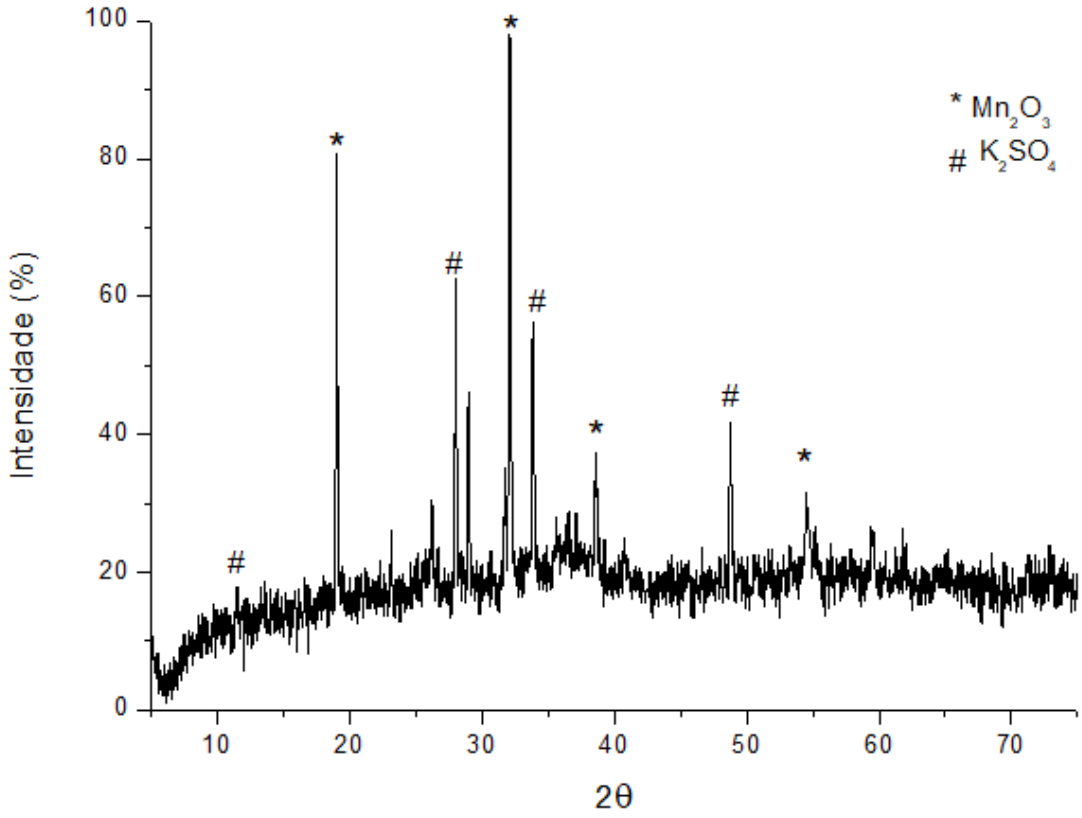
Tabela 12 – Análise textural: grafite e GrO

Propriedade Textural	Grafite	GrO
Área superficial a P/P_0 em ponto único ($m^2\ g^{-1}$)	4,76	160
Área superficial específica BET ($m^2\ g^{-1}$)	4,44	155
Área superficial específica de Langmuir ($m^2\ g^{-1}$)	5,86	204
Volume de poro ($cm^3\ g^{-1}$)	0,00975	0,0670
Tamanho de Poro (nm)	8,78	1,73

Fonte: Autoria própria

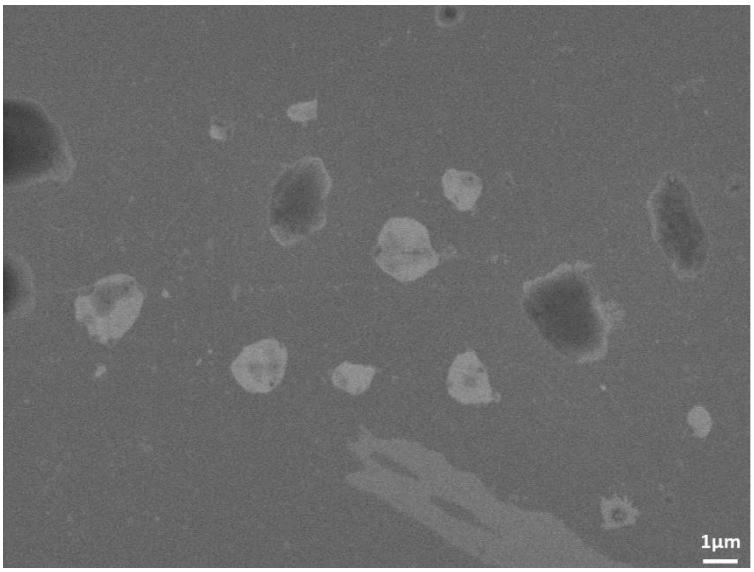
Por fim, caracterizado o GrO precursor em si, voltou-se a atenção para o resíduo. Inicialmente, acreditava-se que o resíduo da síntese, que se formava em grande quantidade, era uma mistura de óxidos de manganês. Entretanto, os resultados do DRX do resíduo (Figura 21), MEV (Figura 22) e EDS (Figura 23), mostraram que o material residual não apresenta uma composição simples, sendo uma mistura complexa de todas as substâncias presentes no meio reacional.

Figura 21 – Difratograma de pó: resíduo



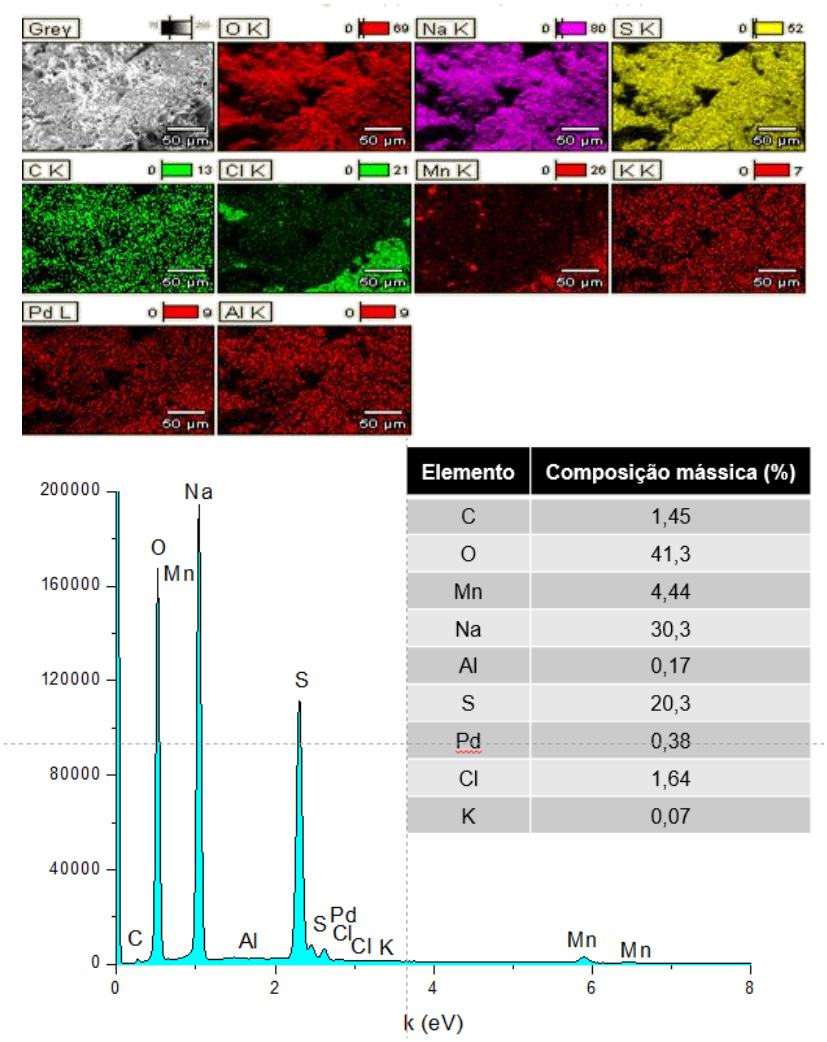
Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura: resíduo



Fonte: Autoria própria

Figura 23 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: resíduo



Elemento	Composição mássica (%)
C	1,45
O	41,3
Mn	4,44
Na	30,3
Al	0,17
S	20,3
Pd	0,38
Cl	1,64
K	0,07

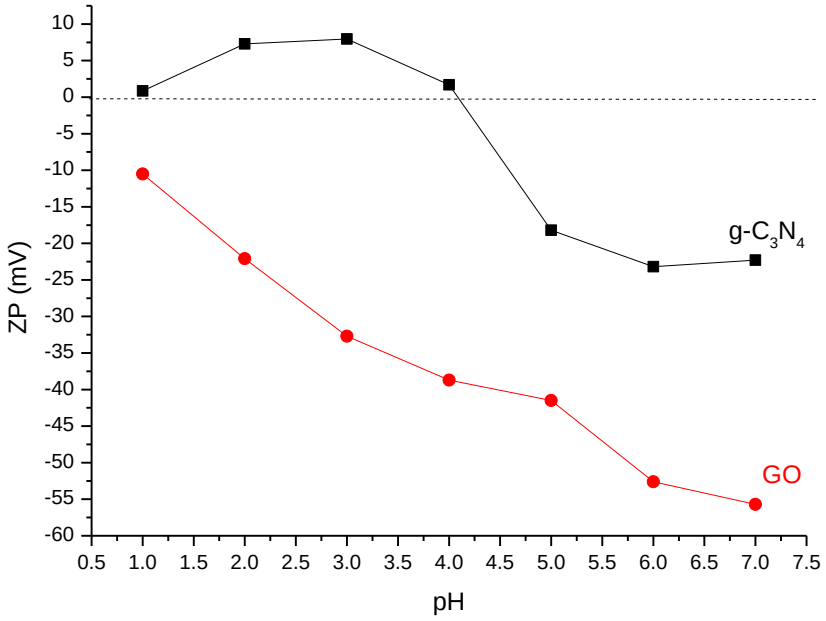
Fonte: Autoria própria

O difratograma mostra a formação majoritária de um mineral baseado no sulfato de potássio, conforme picos de difração catalogados por Ojima et al. (1995). Ao se analisar a distribuição elementar nas imagens do EDS, principalmente pela sua estimativa de ocorrência, pode-se concluir que o material era de fato um mineral de sulfato de potássio altamente contaminado com cloreto e espécies de manganês. As partículas formadas pelo resíduo apresentaram-se como esferas com tamanho bastante uniforme. Por se tratar de um material sem potencial de aplicação no presente estudo, o resíduo não recebeu outras caracterizações.

4.3 Formação do compósito rGO/g-C_3N_4

A formação do compósito baseia-se na auto-montagem das partículas por interação eletrostática entre as lamelas dos materiais combinados. Por essa razão, o controle de pH na mistura das dispersões foi definido de forma que as cargas superficiais dos materiais fossem opostas. A figura 24 mostra as medidas dos ZP dos materiais precursores em função do pH.

Figura 24 – Variação do potencial Zeta dos precursores em função do pH



Fonte: Autoria própria.

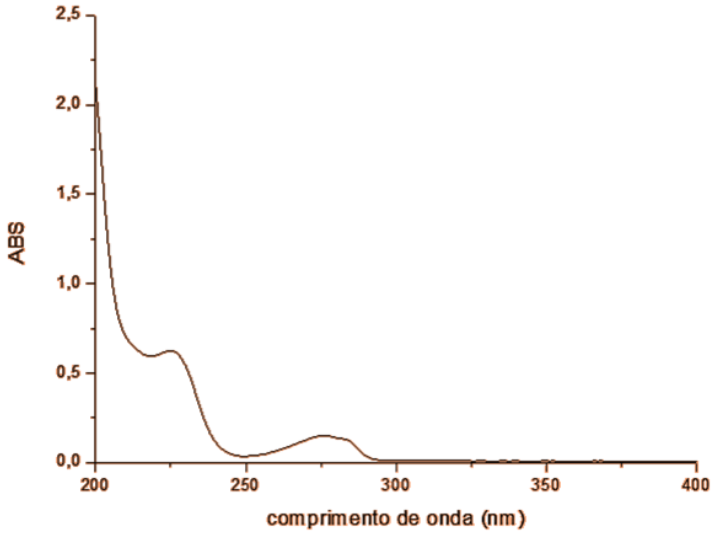
O pH 3,0 foi escolhido para a formação dos compósitos por eles apresentarem cargas opostas com grande diferença de módulo do ZP. Dessa forma, a aglomeração das lamelas poderia ser bastante espontânea e efetiva.

O modo de tratamento sonoquímico empregado (pulsado) visou permitir ao sistema reorientar as partículas esfoliadas ao longo do tratamento, e foi adotado pelo sucesso em trabalhos prévios (DA SILVA et al., 2017). O tempo de 20 min empregado na mistura mecânica das dispersões visou permitir ao sistema se equilibrar, antes do tratamento sonoquímico, no qual se buscou condições nas quais um material pudesse se distribuir o mais eficientemente possível sobre o outro. Quanto o emprego de hidrazina

como agente redutor, justifica-se o mesmo pelo fato de tal substância não deixar resíduos na superfície do material, uma vez que seus produtos de oxidação são o hidrogênio e o nitrogênio moleculares.

Previamente aos ensaios fotocatalíticos, foram realizados ensaios de fotólise para garantir que ela não fosse pronunciada a ponto de se sobrepor à fotocatálise. Embora fotólise e fotocatálise não sejam aditivas devido ao fato de que, na presença de um material particulado como o catalisador, a penetração luminosa é menor que em solução pura, os testes de fotólise atuam como aproximações úteis para se determinar a magnitude do fenômeno. Para o sistema em particular, a fotólise foi da ordem de 3,0%. Isso principalmente porque o BPA absorve preferencialmente fótons mais energéticos, na região de 230 nm (Figura 25), enquanto a lâmpada empregada tem espectro de emissão centrado em 365 nm.

Figura 25 – Espectro de Absorção de radiação ultravioleta do BPA



Fonte: Autoria própria.

4.4 Otimização da síntese do compósito rGO/g-C_3N_4

Definidas as condições experimentais, iniciou-se a etapa de otimização da síntese, empregando-se a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Após a realização dos

16 experimentos do planejamento inicial, obtiveram-se os resultados da Tabela 13, na qual se observa uma boa concordância entre as réplicas autênticas.

Tabela 13 – Resultados do Planejamento Inicial

Experimento	GrO (%)	Tempo de Mistura	Proporção de N_2H_4	Degradação (%)	
				Réplica 1	Réplica 2
1	–1	–1	–1	28,5	24,3
2	1	–1	–1	21,1	23,1
3	–1	1	–1	19,8	22,2
4	1	1	–1	23,6	22,7
5	–1	–1	1	22,2	23,8
6	1	–1	1	25,8	29,0
7	–1	1	1	11,6	14,6
8	1	1	1	30,7	33,0

Fonte: Autoria própria

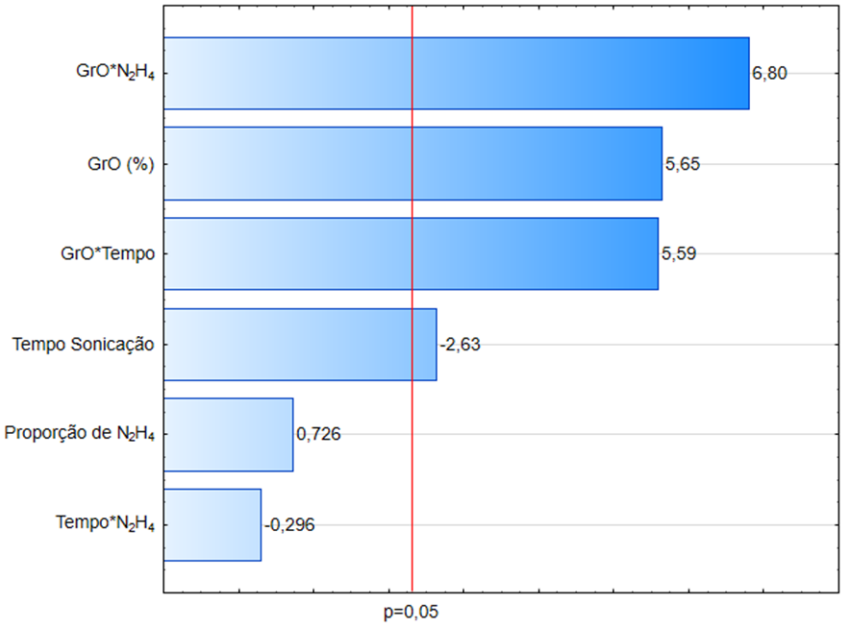
Aos resultados da Tabela 13 ajustou-se um modelo polinomial de 1ª ordem (com as variáveis codificadas) usando-se o método dos mínimos quadrados (Equação 7).

$$Degradação\ (\%) = \underset{\pm 0{,}465}{23{,}5} + \underset{\pm 0{,}930}{5{,}25}x_1 - \underset{\pm 0{,}930}{2{,}45}x_2 + \underset{\pm 0{,}930}{5{,}20}x_1x_2 + \underset{\pm 0{,}930}{6{,}32}x_1x_3 \qquad (7)$$

O erro experimental foi estimado de acordo com a Equação 5, sendo aproximadamente 1,9%, com intervalo de confiança de 95%. Dado que a síntese apresentava várias etapas e o processo analítico incluía uma etapa de extração, tal erro experimental foi considerado muito baixo, de forma que a otimização do sistema pôde ter continuidade.

Eventualmente, a hidrazina não é o único agente redutor em ação na síntese, o que explica a insignificância estatística deste fator (entre os níveis estudados), conforme se observa no gráfico de Pareto mostrado na Figura 26. O longo tempo de refluxo, durante o qual o material fica exposto ao calor, além da irradiação com luz UV durante a degradação (quando o GO está em contato com o g-C_3N_4, um semicondutor), também são fatores atuantes na redução do material, sendo a exposição à luz UV e o tratamento térmico abordagens redutoras recorrentes nos trabalhos relatado nas Tabelas 2 e 3.

Figura 26 – Gráfico de Pareto para o planejamento inicial



Fonte: Autoria própria.

Pela análise do gráfico de Pareto, observa-se que a degradação aumenta com o aumento do teor de GrO empregado e com a diminuição no tempo de sonicação. Assim, partindo-se do ponto central desse planejamento inicial ao longo do caminho de máxima inclinação (CMI), realizaram-se seis experimentos buscando-se a região ótima de degradação. Sendo o fator GrO (%) o fator de maior efeito, este ditou o passo do caminho de máxima inclinação, de forma que o tempo de sonicação decresceu seguindo o passo proporcionalmente ao seu efeito, tendo sido empregado a Equação 6 para o cálculo do passo, e o fator de proporção de hidrazina foi fixado no nível baixo. Os resultados do CMI são listados na Tabela 14.

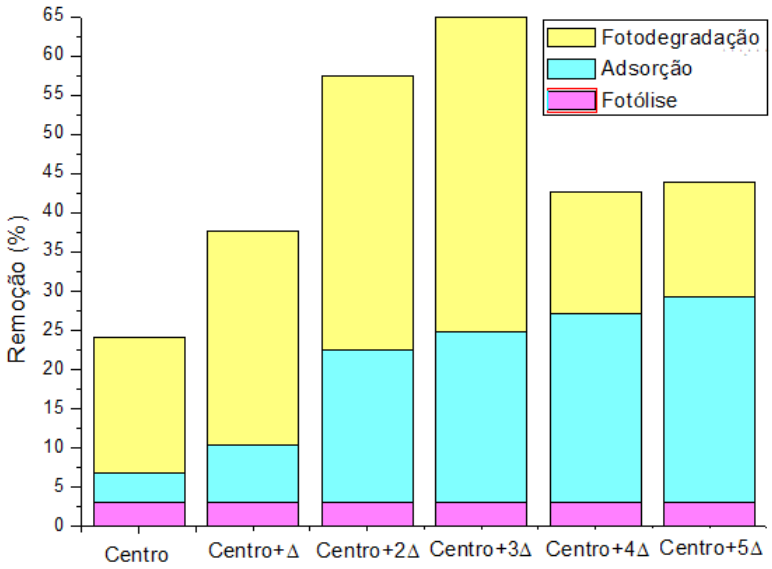
Tabela 14 – Resultados do Caminho de Máxima Inclinação

Pontos experimentais	x_1	x_2	**GrO (%)**	**Tempo (min:s)**	**(%) remoção**	**(%) adsorção**
Centro	0	0	7	15:00	24,1	3,81
Centro + Δ	1	– 0,467	10	12:40	37,7	7,40
Centro + 2Δ	2	– 0,933	13	10:20	57,5	19,4
Centro + 3Δ	3	– 1,40	16	8:00	64,9	21,8
Centro + 4Δ	4	– 1,87	19	5:40	42,3	24,2
Centro + 5Δ	5	– 2,33	22	3:20	43,9	26,3

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos ao longo do CMI mostram uma curvatura com ponto mais alto na região de Centro + 3Δ. Logo, esse ponto foi usado como ponto central para um Planejamento Composto Central (PCC). Contudo, a fim de se verificar se as remoções eram devidas de fato à atividade fotocatalítica e não meramente à adsorção, realizaram-se ensaios de adsorção para todos os pontos testados. Os resultados de adsorção e de remoção total encontram-se apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Resultados de remoção do Caminho de Máxima Inclinação



Fonte: Autoria própria

A adsorção e a fotocatálise não são fenômenos cujos valores obtidos possam ser simplesmente somados. Como as moléculas adsorvidas no sólido sofrem decomposição sob irradiação, o equilíbrio de adsorção não é atingido, o que ocorre no escuro. Portanto, os ensaios de adsorção são apenas aproximações.

Entretanto, a partir da Figura 27 é possível retirar-se informações interessantes: a adsorção torna-se maior com o incremento de massa empregada de rGO, concomitantemente à diminuição do tempo de sonólise da mistura. Em todos os pontos do CMI a adsorção é menos expressiva que a fotocatálise, de forma que há alguma segurança em empregar-se a remoção total como resposta de otimização da síntese do fotocatalisador.

Finalmente, o PCC foi empregado no ponto Centro + 3Δ de forma a buscar o ponto ótimo na região. Os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 15.

A esses resultados foi possível ajustar-se um modelo polinomial de 3ª ordem (Equação 8). Observa-se que nessa nova região experimental, diferentemente da região do planejamento inicial, o teor de GrO empregado na síntese é antagônico ao aumento da porcentagem de degradação.

Tabela 15 – Resultados do Planejamento Composto Central

GrO (%)	**tempo (min)**	**GrO (%)**	**tempo (min)**	**Degradação (%)**
1,414	0	20,2	8	48,7
0	0	16	8	60,0
0	0	16	8	60,1
-1	-1	13	5	50,9
1	-1	19	5	35,7
0	0	16	8	62,8
-1,414	0	11,8	8	40,5
0	-1,414	16	3' 46"	53,0
1	1	19	11	43,7
-1	1	13	11	40,0
0	1,414	16	12' 25"	40,8

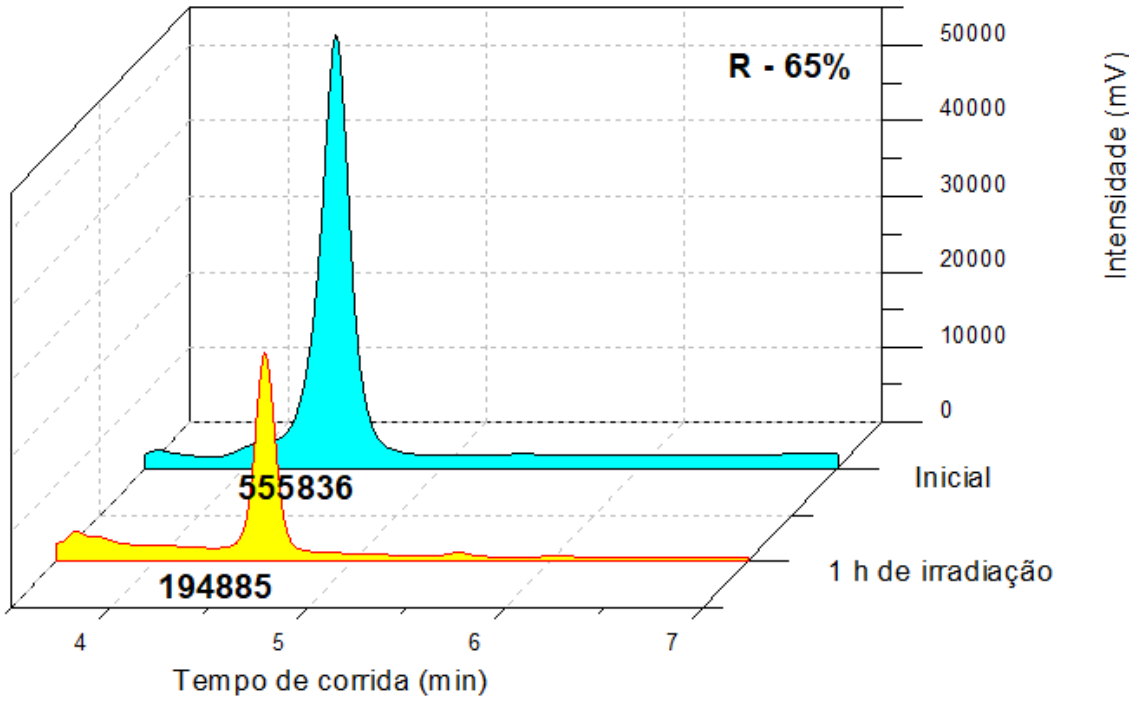
Fonte: Autoria própria

$$Degradação\ (\%) = \underset{\pm 0,917}{61,0} - \underset{\pm 1,78}{8,65x_1} - \underset{\pm 0,562}{2,52x_2} + \underset{\pm 0,794}{4,73x_1x_2} - \underset{\pm 0,669}{8,98x_1^2} - \underset{\pm 0,669}{7,83x_2^2} + \underset{\pm 1,12}{5,78x_1^3} \quad (8)$$

A partir da Equação 8, o ponto central foi estimado. Em variáveis codificadas, rGO (%) = – 0,039 e Tempo = – 0,26. Transformando-se para variáveis reais, tem-se: rGO (%) = 15 e Tempo = 7 min e 20 s. Nesse ponto, foram feitas caracterizações do material sintetizado. Comparando-se o ponto ótimo com o ponto médio do planejamento inicial (que representa as condições médias mais comuns na literatura), tem-se que a remoção aumentou de, aproximadamente, 24 para 65%, um aumento de 2,7 vezes na

atividade do material. A Figura 28 mostra os cromatogramas da solução de BPA inicial (100 µg L^{-1}) e da solução tratada com o material otimizado.

Figura 28 – Cromatogramas das soluções de BPA: inicial e final (1 h de irradiação)

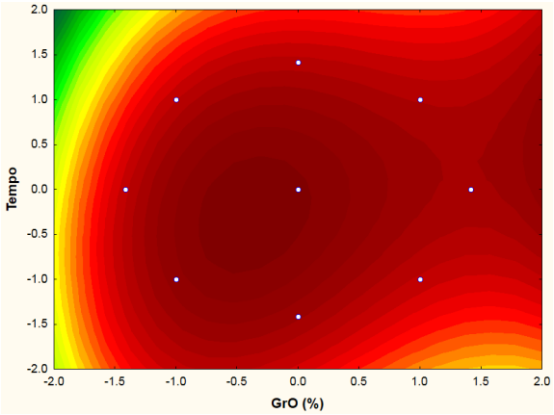


Fonte: Autoria própria

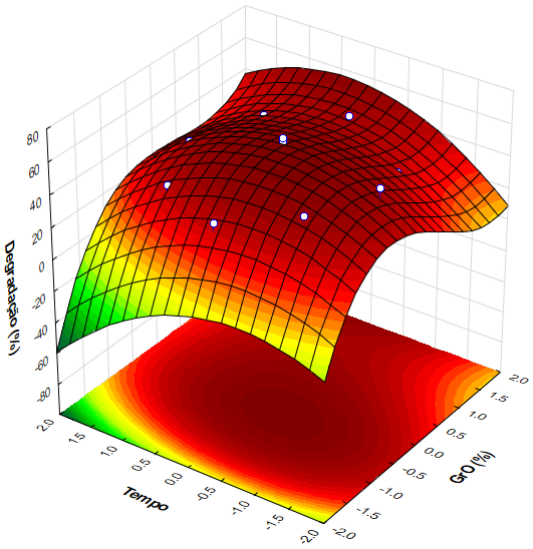
As áreas das bandas cromatográficas do BPA na solução inicial e tratada são mostradas na Figura 28. As bandas observadas próximas a 7,50 min são atribuídas ao octanol empregado na extração, o BPA elui em aproximadamente 4,50 min e vale ressaltar que no comprimento de onda escolhido para o monitoramento nenhum produto de degradação é detectado. Devido a baixa concentração dos produtos de degradação e por possivelmente absorverem em outros comprimentos de onda, experimentos com detecção com arranjo linear de diodos (DAD, do inglês *diode arrray detector*) e espectrometria de massas se fazem necessário em etapas futuras.

A superfície de resposta é representada na Figura 29, na qual nota-se que o ponto ótimo é próximo ao ponto central.

Figura 29 – a) Gráfico de contorno da superfície de resposta e b) Superfície de resposta para degradação



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria

Para se avaliar a qualidade do modelo ajustado, foi realizada uma ANOVA do ajuste. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 16.

De acordo com a tabela ANOVA, o modelo se mostrou ajustado. A estatística F para a regressão (MQ_R/MQ_r) é maior que o respectivo valor crítico ($F_{6,4}$), mas não dez vezes maior, não sendo, portanto, preditivo. Além disso, a estatística F para a falta de ajuste (MQ_{faj}/MQ_{ep}) é menor que o respectivo valor crítico ($F_{2,2}$). O modelo explica 94% da variação do sistema, sendo a máxima variação passível de ser explicada igual a 99%.

Tabela 16 – Tabela ANOVA

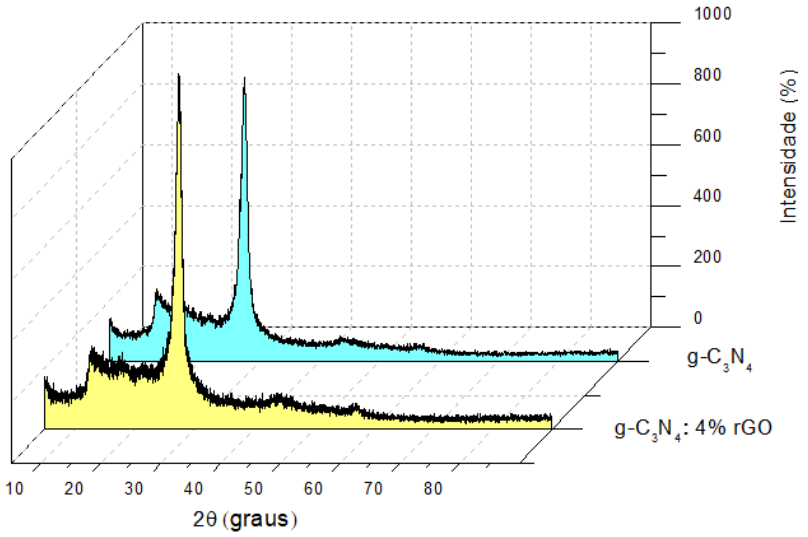
Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ
Regressão	828,2	6	138
Resíduos	50,9	4	
Falta de ajuste	48,85	2	12,73
Erro puro	5,047	2	
Total	879,1	10	
% de variação explicada:			0,942
% máxima de variação explicável:			0,994
MQ_R/MQ_r	10,85		
$F_{6,4}$ (crítico)	6,163		
MQ_{faj}/MQ_{ep}	9,086		
$F_{2,2}$ (crítico)	19,00		

Fonte: Autoria própria

4.5 Caracterização do compósito rGO/g-C_3N_4 em condições otimizadas

O rendimento típico de obtenção do compósito é de 90%, ou seja, aproximadamente 220 mg por síntese de um material cinza esverdeado, distinto dos precursores que são amarelo (g-C_3N_4) e GrO (preto). O difratograma de pó do compósito é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Difratograma de pó para ponto ótimo (amarelo) e difratograma obtido do g-C_3N_4

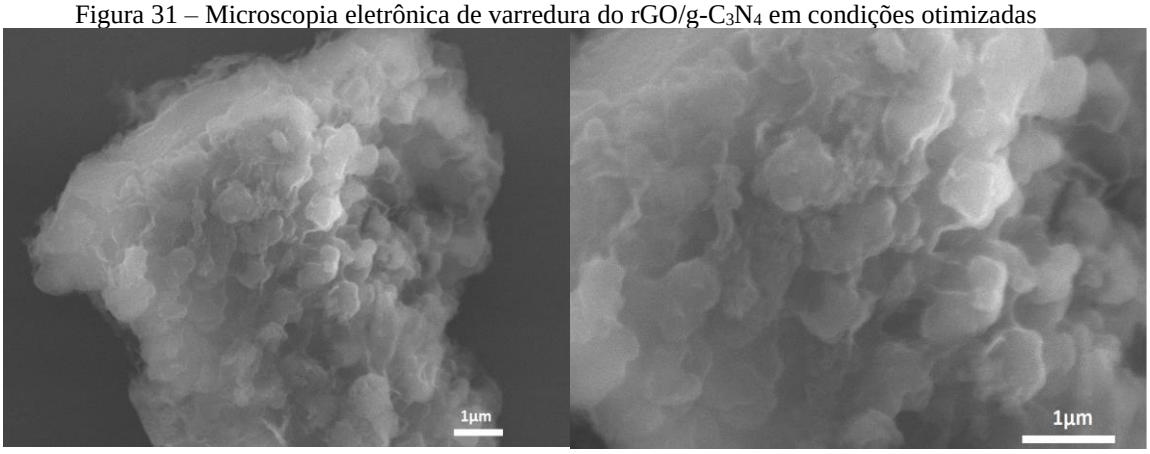


Fonte: Autoria própria

Na Figura 30 nota-se que a impregnação do grafeno não provoca alterações perceptíveis no difratograma de pó do g-C_3N_4. Tais resultados são consistentes com os dados relatados na literatura, sendo que de acordo com Gu et al. (2018) e Liu et al. (2016), tal fenômeno se deve à baixa concentração relativa do rGO frente a de g-C_3N_4 e suas estruturas análogas, sendo que a impregnação do rGO pouco altera as distâncias interplanares dos materiais.

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas por MEV do compósito formado. Nota-se que é impossível distinguir visualmente os materiais que formam o compósito, mas percebe-se que o compósito consiste de um empilhamento de placas lamelares, tal como esperado para o material. As partículas formadas são bastante irregulares e de tamanhos variados, de ordem micrométrica.

Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura do rGO/g-C_3N_4 em condições otimizadas

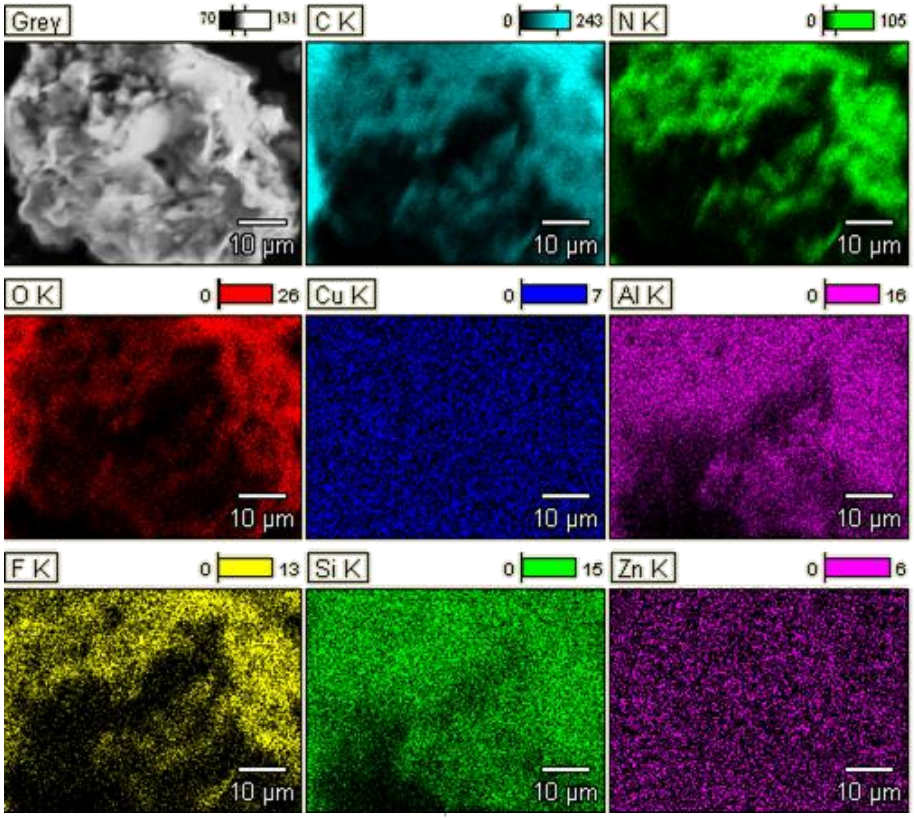


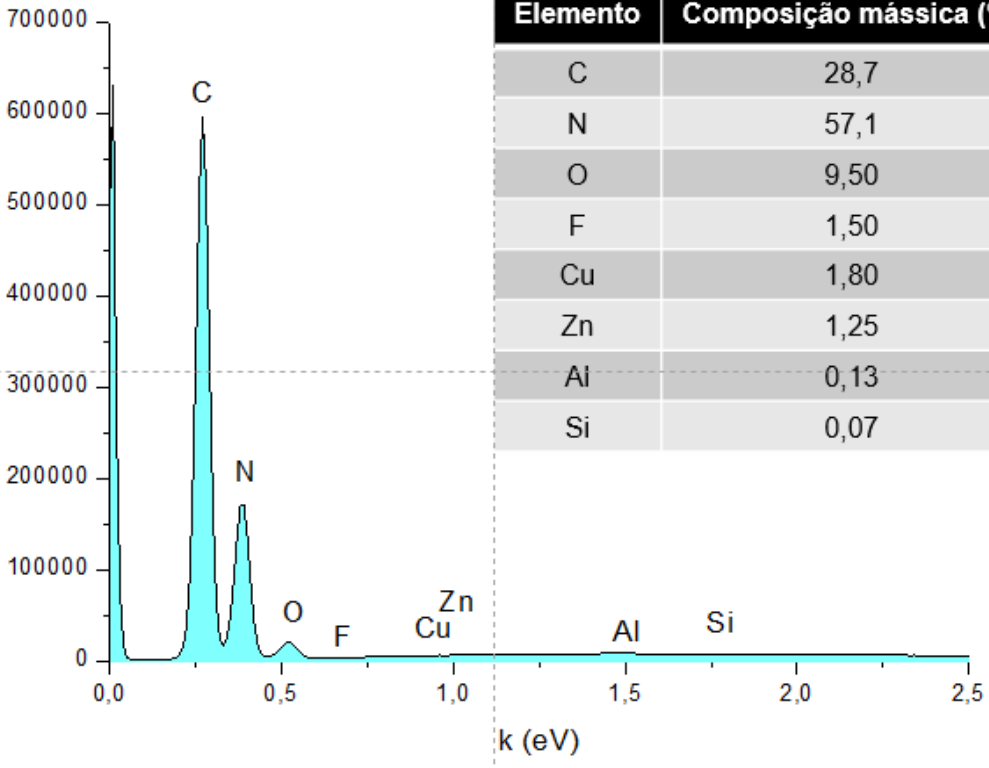
(a) (b)

Fonte: Autoria própria

Na análise de EDS (Figura 32) o material formado se apresentou puro, apenas com uma contaminação de fonte desconhecida de flúor. Como o flúor não apresenta atividade que possa interferir na resposta fotocatalítica, bem como a concentração do mesmo é muito pequena, não há grandes problemas com esta contaminação para a estratégia sintética proposta. Elementos como alumínio, zinco, silício e cobre fazem parte do porta-amostra e foram desconsiderados (branco).

Figura 32 – Mapeamento e espectro total de energia dispersiva: ponto ótimo



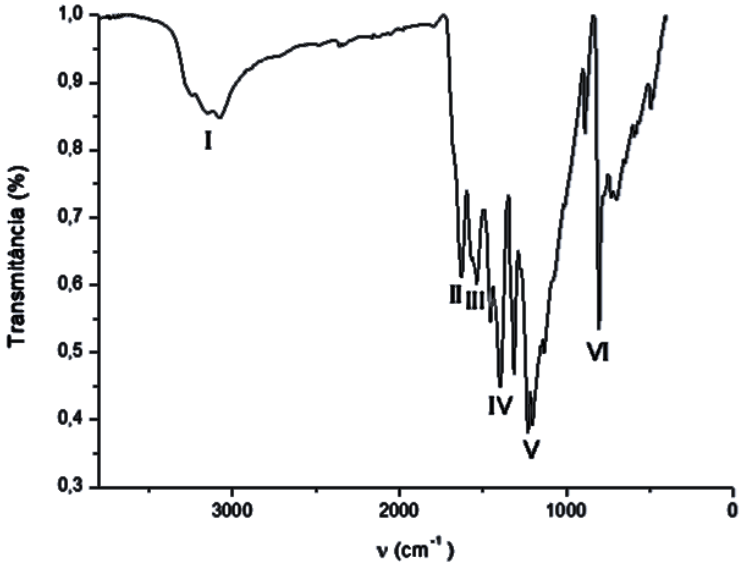


Elemento	Composição mássica (%)
C	28,7
N	57,1
O	9,50
F	1,50
Cu	1,80
Zn	1,25
Al	0,13
Si	0,07

Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra e a Tabela 17, a respectiva atribuição de bandas, mostrando que ainda há a presença de grupos oxigenados, apesar das etapas redutoras.

Figura 33 – Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho para o compósito otimizado



Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Atribuição de bandas de absorção de radiação na região do inframermelho para o ponto otimizado rGO/g-C_3N_4

Número da banda	Banda (cm^{-1})	Atribuição
I	3.100	Estiramento O–H associado a C=C e NO_2
II	1.630	Deformação axial C=O de acetona aromática
III	1.540	Deformação axial no plano de NH_2
IV	1.400	Deformação axial no plano de CH_2
V	1.300 e 1.225	Deformação angular de C–N em aromático
VI	805	Deformação angular fora do plano de H aromático

Fonte: Autoria própria.

Quanto à área superficial específica, foram feitas medidas tanto para o material otimizado (85,9 m^2 g^{-1}) quanto para o g-C_3N_4 tratado pelo processo de formação do compósito na ausência de rGO (31,7 m^2 g^{-1}), isso porque sabidamente processos sonoquímicos e térmicos, bem como meios ácidos podem esfoliar efetivamente o g-C_3N_4,

estratégia bastante utilizada em trabalhos como os das Tabelas 3 e 4. Dessa forma, a introdução de 16% de rGO no sistema, associada aos tempos de sonólise e pH, mais que dobraram a área superficial específica do material em relação à sua matriz.

Quanto às análises elementares, o teor de nitrogênio serviu como base para o cálculo da massa do g-C_3N_4 presente no material, por estequiometria. A diferença entre a massa total de compósito e a massa de g-C_3N_4, é a massa de rGO efetivamente presente no material (4%), conforme Tabela 18. Isso significa que quase metade da massa de GrO é perdida no processo, quer seja em processos de transferência quer em processos redutores.

Tabela 18 – Medidas de análise elementar para o material em condições ótimas

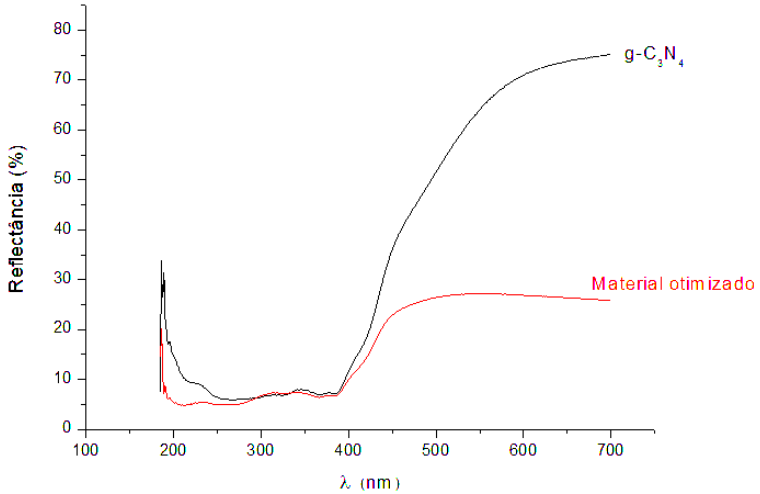
massa (mg)	**Umidade**	**Composição (%)**		
		Nitrogênio	**Carbono**	**Hidrogênio**
2,91	0	58,4	37,0	2,50
2,58	0	58,7	37,2	2,64

Fonte: Autoria própria.

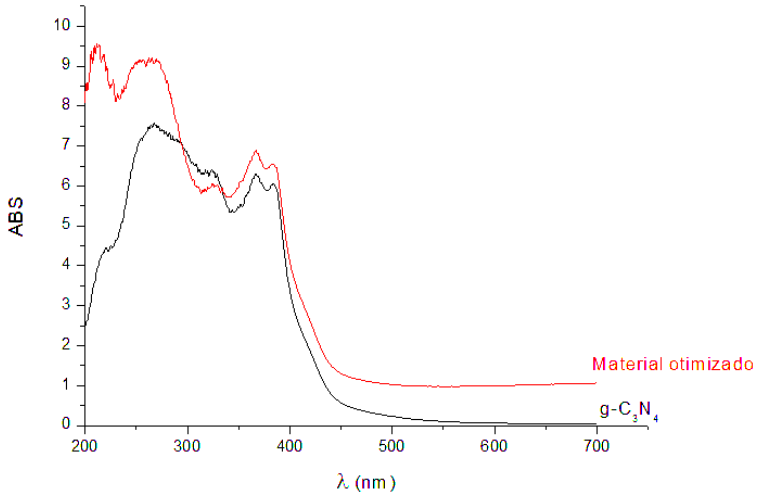
Finalmente, em termos de *bandgap*, a Figura 34a mostra a curva de reflectância difusa para o material otimizado (PO) e para o g-C_3N_4, a Figura 34b mostra o perfil de absorção para os materiais obtidos pelo tratamento de Kubelka-Munk e a Figura 34c mostra o gráfico de Tauc, no qual se extrapolou as energias de *bandgap* considerando-se as transições de carga por mecanismos diretos.

Dessa forma, a presença do rGO no compósito pouco alterou o *bandgap* da matriz de g-C_3N_4. Do conjunto das caracterizações feitas, fica claro que o rGO não comprometeu as propriedades texturais do g-C_3N_4. Mesmo a alteração eletrônica do sistema foi ínfima. A alteração mais significativa se deu na área superficial específica.

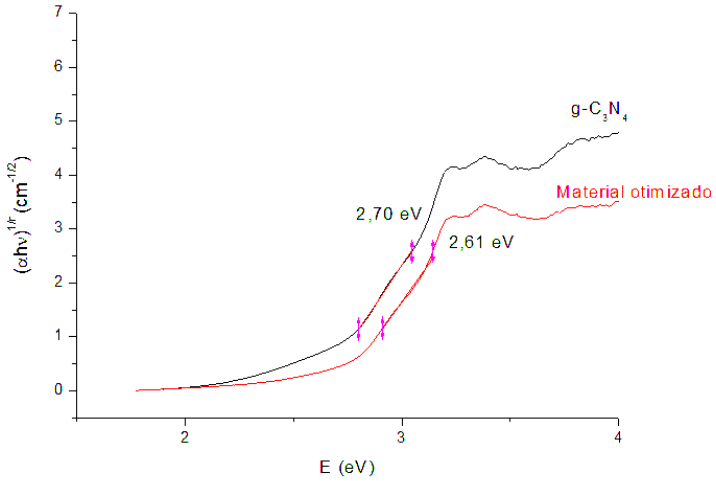
Figura 34 – a) Reflectância difusa do g-C_3N_4 e PO, b) absorção e c) gráfico de Tauc



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÕES

Obter o compósito rGO/g-C_3N_4 e trabalhar com concentrações ambientais do poluente-modelo, foi desafiador. A síntese dos precursores e do compósito em si mostraram-se processos demorados, com etapas dispendiosas de purificação. A concentração inicial baixa do analito exigiu etapas de extração e concentração para a viabilidade do método analítico.

Independentemente disso, materiais com boa pureza, alta área superficial específica e atividade fotocatalítica adequada foram obtidos. Além disso, apesar das múltiplas etapas requeridas da síntese a aplicação, foi possível obter-se um erro experimental baixo, menor que 2%.

Um ponto importante que norteou o trabalho desenvolvido foi a aderência a princípios da Química Verde. Para tanto, foi fundamental o uso da técnica de planejamento de experimentos para se realizar o menor número possível de experimentos, gerando assim uma quantidade mínima de resíduos. Igualmente, o uso da DLLME como técnica de extração/concentração permitiu a quantificação do analito com uso de quantidade mínimas (na ordem de μL) de solvente orgânico.

Embora as técnicas clássicas de caracterização tenham sido empregadas na análise do compósito, o fato de os dois componentes do compósito serem estruturalmente análogos e baseados em carbono, não foi possível distinguir satisfatoriamente os precursores do compósito. O material demanda técnicas de caracterização mais específicas para compostos carbonáceos, de forma a se ter uma caracterização eficiente.

Esse estudo demonstrou a possibilidade real de se obter bons fotocatalisadores isentos de metais, o que é desejável para se evitar a contaminação secundária de corpos d'água. Além disso, apresenta dados de degradação que poderão ser mais facilmente extrapolados para situações de tratamento reais por ter sido usado como poluente-modelo uma molécula amplamente presente no ambiente e em concentrações verdadeiramente ambientais.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a degradação do BPA, tanto pelo compósito quanto pelo g-C_3N_4 puro.
- Obter a cinética de degradação nos pontos ótimos.
- Identificar os produtos de degradação formados.
- Testar a ecotoxicidade da solução tratada.
- Avaliar parâmetros como o tempo de refluxo, visando diminuir o tempo da síntese.
- Repetir os estudos do Planejamento Inicial, com novos níveis para hidrazina.
- Avaliar novas fontes de obtenção do GrO.
- Estudar os parâmetros de síntese dos métodos de Hummers modificado, buscando melhorar a homogeneidade e a reprodutibilidade.
- Realizar caracterizações texturais mais conclusivas.
- Avaliar a atividade do compósito frente a outros poluentes-modelo.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S. P.; PANT, H. R.; KIM, H. J.; PARK, C. H.; KIM, C. S. Deposition of ZnO flowers on the surface of g-C_3N_4 sheets via hydrothermal process. **Ceramics International,** v. 41, n. 10, p. 12923-12929, 2015.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução n° 899 – Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 29 de maio de 2003, p. 56-59.

AGUIAR, M.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova,** v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.

AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology,** v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.

AI, B.; DUAN, X.; SUN, H.; QIU, X.; WANG, S. Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. **Catalysis Today,** v. 258, Part 2, p. 668-675, 2015.

ALEKSANDRZAK, M.; KUKULKA, W.; MIJOWSKA, E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. **Applied Surface Science,** v. 398, p. 56-62, 2017.

ALI, I.; GUPTA, V. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols,** v. 1, n. 6, p. 2661, 2006.

AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; LATIFF, N. M.; LOO, A. H.; WONG, C. H. A.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Graphene and its electrochemistry–an update. **Chemical Society Reviews,** v. 45, n. 9, p. 2458-2493, 2016.

BAO, Y.; CHEN, K. Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated g-C_3N_4 photocatalyst: Synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism. **Applied Surface Science,** v. 437, p. 51-61, 2018.

BARROS NETO, B.; I.S., S.; BRUNS, R. S. **Como fazer experimentos:** aplicações na ciência e na indústria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010 414 p.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta,** v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review. **Chemosphere,** v. 168, p. 885-902, 2017.

BLANTON, T. N.; MAJUMDAR, D. Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. **Powder Diffraction,** v. 28, n. 2, p. 68-71, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução No 430/2011 – Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução No 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 13 maio de 2011. p. 89-98.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 9.433/97 Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 21 de janeiro de 1997. p. 470-484.

BYON, H. R.; SUNTIVICH, J.; SHAO-HORN, Y. Graphene-based non-noble-metal catalysts for oxygen reduction reaction in acid. **Chemistry of Materials,** v. 23, n. 15, p. 3421-3428, 2011.

CADAN, F. M. **Otimização da síntese de nitreto de carbono grafítico e a formação de heteroestruturas com trióxido de tungstênio**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

CAI, Z.; RONG, M.; ZHAO, T.; ZHAO, L.; WANG, Y.; CHEN, X. Solar-induced photoelectrochemical sensing for dopamine based on TiO_2 nanoparticles on g-C_3N_4 decorated graphene nanosheets. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 759, p. 32-37, 2015.

CAO, S.-W.; YUAN, Y.-P.; FANG, J.; SHAHJAMALI, M. M.; BOEY, F. Y.; BARBER, J.; LOO, S. C. J.; XUE, C. In-situ growth of CdS quantum dots on g-C_3N_4 nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 38, n. 3, p. 1258-1266, 2013.

CHEMICALIZE. - **Base de dados de cálculos quimio-informáticos**, 2012. Disponível em: <https://chemicalize.com/>. Acesso em 16 abril 2018.

CHEN, D.; KANNAN, K.; TAN, H.; ZHENG, Z.; FENG, Y.-L.; WU, Y.; WIDELKA, M. Bisphenol analogues other than BPA: environmental occurrence, human exposure, and toxicity - a review. **Environmental Science & Technology,** v. 50, n. 11, p. 5438-5453, 2016.

CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon,** v. 64, p. 225-229, 2013.

CHEN, K.; CHAI, Z.; LI, C.; SHI, L.; LIU, M.; XIE, Q.; ZHANG, Y.; XU, D.; MANIVANNAN, A.; LIU, Z. Catalyst-free growth of three-dimensional graphene flakes and graphene/g-C_3N_4 composite for hydrocarbon oxidation. **ACS nano,** v. 10, n. 3, p. 3665-3673, 2016.

CHEN, L.; CHEN, M.; JIANG, D.; XIE, J. A facile strategy for SnS_2/g-C_3N_4 heterojunction composite and the mechanism in photocatalytic degradation of MO. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 425, p. 174-182, 2016.

CHEN, Q.; CAI, D.; ZHAN, H. Construction of reduced graphene oxide nanofibers and cobalt sulfide nanocomposite for pseudocapacitors with enhanced performance. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 706, p. 126-132, 2017.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research,** v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

DA SILVA, G. T.; CARVALHO, K. T.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. g-C_3N_4/Nb_2O_5 heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 216, p. 70-79, 2017.

DANG, X.; ZHAO, H.; WANG, X.; SAILIJIANG, T.; CHEN, S.; QUAN, X. Photoelectrochemical aptasensor for sulfadimethoxine using g-C_3N_4 quantum dots modified with reduced graphene oxide. **Microchimica Acta,** v. 185, n. 7, p. 345, 2018.

DANTAS, E. W. C.; FERREIRA, A. L.; CLEMENTINO, M. D. L. M. **Turismo e imobiliário nas metrópoles**. Rio de Janeiro: Letra Capital, 2010. 224 p.

DARABDHARA, G.; DAS, M. R. Bimetallic Au-Pd nanoparticles on 2D supported graphitic carbon nitride and reduced graphene oxide sheets: A comparative photocatalytic degradation study of organic pollutants in water. **Chemosphere,** v. no prelo, 2018.

DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMMETT, G. H.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature,** v. 448, n. 7152, p. 457, 2007.

DING, Y.; ZHANG, P.; ZHUO, Q.; REN, H.; YANG, Z.; JIANG, Y. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. **Nanotechnology,** v. 22, n. 21, p. 215601, 2011.

DONG, F.; LI, Y.; WANG, Z.; HO, W.-K. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C_3N_4 nanosheets via thermal exfoliation. **Applied Surface Science,** v. 358, p. 393-403, 2015.

DONG, G.; CHEN, D.; LUO, J.; ZHU, Y.; ZENG, Y.; WANG, C. Voids padding induced further enhancement in photocatalytic performance of porous graphene-like carbon nitride. **Journal of Hazardous Materials,** v. 335, p. 66-74, 2017.

DONG, S.; DING, X.; GUO, T.; YUE, X.; HAN, X.; SUN, J. Self-assembled hollow sphere shaped Bi_2WO_6/RGO composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of organic pollutants. **Chemical Engineering Journal,** v. 316, p. 778-789, 2017.

DU, A.; SANVITO, S.; LI, Z.; WANG, D.; JIAO, Y.; LIAO, T.; SUN, Q.; NG, Y. H.; ZHU, Z.; AMAL, R. Hybrid graphene and graphitic carbon nitride nanocomposite: gap opening, electron–hole puddle, interfacial charge transfer, and enhanced visible light response. **Journal of the American Chemical Society,** v. 134, n. 9, p. 4393-4397, 2012.

DUAN, S.; HAN, G.; SU, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; WU, X.; LI, B. Magnetic Co@ g-C_3N_4 Core–Shells on rGO sheets for momentum transfer with catalytic activity toward continuous-flow hydrogen generation. **Langmuir,** v. 32, n. 25, p. 6272-6281, 2016.

FAYOS, J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 148, n. 2, p. 278-285, 1999.

FENG, J.; LI, Y.; LI, M.; LI, F.; HAN, J.; DONG, Y.; CHEN, Z.; WANG, P.; LIU, H.; WEI, Q. A novel sandwich-type electrochemical immunosensor for PSA detection based on PtCu bimetallic hybrid (2D/2D) rGO/g-C3N4. **Biosensors and Bioelectronics,** v. 91, p. 441-448, 2017.

FIOREZE, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental,** v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FITZER, E.; KOCHLING, K. H.; BOEHM, H. P.; MARSH, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 473-506, 1995.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of domestic and industrial sewage in Upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air, & Soil Pollution,** v. 215, n. 1-4, p. 251-259, 2011.

FU, L.; XIAO, X.; WANG, A. Reduced graphene oxide coupled with g-C_3N_4 nanodots as 2D/0D nanocomposites for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 122, p. 104-108, 2018.

GAO, X.; JIAO, X.; ZHANG, L.; ZHU, W.; XU, X.; MA, H.; CHEN, T. Cosolvent-free nanocasting synthesis of ordered mesoporous g-C_3N_4 and its remarkable photocatalytic activity for methyl orange degradation. **RSC Advances,** v. 5, n. 94, p. 76963-76972, 2015.

GAWANDE, S.; THAKARE, S. R. Ternary polymer composite of graphene, carbon nitride, and poly (3-hexylthiophene): an efficient photocatalyst. **ChemCatChem,** v. 4, n. 11, p. 1759-1763, 2012.

GHOSH, D.; PERIYASAMY, G.; PATI, S. K. Transition metal embedded two-dimensional C_3N_4–graphene nanocomposite: A multifunctional material. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 118, n. 28, p. 15487-15494, 2014.

GLEICK, P. H. Water use. **Annual Review of Environment and Resources,** v. 28, n. 1, p. 275-314, 2003.

GONE, R.; BISWAJIT, C.; GIRI, P. K. In situ decoration of plasmonic Au nanoparticles on graphene quantum dots-graphitic carbon nitride hybrid and evaluation of its visible light photocatalytic performance. **Nanotechnology,** v. 28, n. 39, p. 395703, 2017.

GU, Y.; YU, Y.; ZOU, J.; SHEN, T.; XU, Q.; YUE, X.; MENG, J.; WANG, J. The ultra-rapid synthesis of rGO/g-C_3N_4 composite via microwave heating with enhanced photocatalytic performance. **Materials Letters,** v. 232, p. 107-109, 2018.

HANG, N. T.; ZHANG, S.; YANG, W. Efficient exfoliation of g-C_3N_4 and NO_2 sensing behavior of graphene/g-C_3N_4 nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 248, p. 940-948, 2017.

HAO, Q.; HAO, S.; NIU, X.; LI, X.; CHEN, D.; DING, H. Enhanced photochemical oxidation ability of carbon nitride by π–π stacking interactions with graphene. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 38, n. 2, p. 278-286, 2017.

HE, H.; HUANG, L.; ZHONG, Z.; TAN, S. Constructing Three-Dimensional Porous Graphene-Carbon Quantum Dots/g-C_3N_4 Nanosheet Aerogel Metal-free Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity. **Applied Surface Science,** v. no prelo, 2018.

HOU, Y.; LI, J.; WEN, Z.; CUI, S.; YUAN, C.; CHEN, J. N-doped graphene/porous g-C_3N_4 nanosheets supported layered-MoS_2 hybrid as robust anode materials for lithium-ion batteries. **Nano Energy,** v. 8, p. 157-164, 2014.

HOU, Y.; WEN, Z.; CUI, S.; GUO, X.; CHEN, J. Constructing 2D porous graphitic C_3N_4 nanosheets/nitrogen-doped graphene/layered MoS_2 ternary nanojunction with enhanced photoelectrochemical activity. **Advanced Materials,** v. 25, n. 43, p. 6291-6297, 2013.

HUANG, M.; YU, J.; HU, Q.; SU, W.; FAN, M.; LI, B.; DONG, L. Preparation and enhanced photocatalytic activity of carbon nitride/titania (001 vs 101 facets)/reduced graphene oxide (g-C3N4/TiO2/rGO) hybrids under visible light. **Applied Surface Science,** v. 389, p. 1084-1093, 2016.

HUANG, Q.; YU, J.; CAO, S.; CUI, C.; CHENG, B. Efficient photocatalytic reduction of CO_2 by amine-functionalized g-C_3N_4. **Applied Surface Science,** v. 358, p. 350-355, 2015.

HUANG, X.; TAN, C.; YIN, Z.; ZHANG, H. 25th Anniversary Article: Hybrid Nanostructures Based on Two-Dimensional Nanomaterials. **Advanced Materials,** v. 26, n. 14, p. 2185-2204, 2014.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society,** v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

JIANG, D.; XIAO, P.; SHAO, L.; LI, D.; CHEN, M. RGO-Promoted All-Solid-State g-C_3N_4/$BiVO_4$ Z-Scheme Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Activity toward the Degradation of Antibiotics. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 56, n. 31, p. 8823-8832, 2017.

JIANG, L.; YUAN, X.; PAN, Y.; LIANG, J.; ZENG, G.; WU, Z.; WANG, H. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a reveiw. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 217, p. 388-406, 2017.

JO, W.-K.; KUMAR, S.; ESLAVA, S.; TONDA, S. Construction of Bi_2WO_6/RGO/g-C_3N_4 2D/2D/2D hybrid Z-scheme heterojunctions with large interfacial contact area for efficient charge separation and high-performance photoreduction of CO_2 and H_2O into solar fuels. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 239, p. 586-598, 2018.

JO, W.-K.; SELVAM, N. C. S. Z-scheme CdS/g-C_3N_4 composites with RGO as an electron mediator for efficient photocatalytic H_2 production and pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal,** v. 317, p. 913-924, 2017.

KEMP, K. C.; SEEMA, H.; SALEH, M.; LE, N. H.; MAHESH, K.; CHANDRA, V.; KIM, K. S. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption. **Nanoscale,** v. 5, n. 8, p. 3149-3171, 2013.

KHAN, H.; RIGAMONTI, M. G.; PATIENCE, G. S.; BOFFITO, D. C. Spray dried TiO_2/WO_3 heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 226, p. 311-323, 2018.

KOFUJI, Y.; ISOBE, Y.; SHIRAISHI, Y.; SAKAMOTO, H.; ICHIKAWA, S.; TANAKA, S.; HIRAI, T. Hydrogen Peroxide Production on a Carbon Nitride–Boron Nitride–Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalyst under Visible Light. **ChemCatChem,** v. 10, n. 9, p. 2070-2077, 2018.

KRISHNA, R.; FERNANDES, D. M.; VENKATARAMANA, E.; DIAS, C.; VENTURA, J.; FREIRE, C.; TITUS, E. Improved reduction of graphene oxide. **Materials Today: Proceedings,** v. 2, n. 1, p. 423-430, 2015.

KUANG, P.-Y.; SU, Y.-Z.; CHEN, G.-F.; LUO, Z.; XING, S.-Y.; LI, N.; LIU, Z.-Q. g-C_3N_4 decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance. **Applied Surface Science,** v. 358, p. 296-303, 2015.

LAZAR, M. A.; VARGHESE, S.; NAIR, S. S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates. **Catalysts,** v. 2, n. 4, p. 572-601, 2012.

LEE, S.; LIAO, C.; SONG, G.-J.; RA, K.; KANNAN, K.; MOON, H.-B. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. **Chemosphere,** v. 119, p. 1000-1006, 2015.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews,** v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, C.-Z.; WANG, Z.-B.; SUI, X.-L.; ZHANG, L.-M.; GU, D.-M. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and graphene composite material as high-performance PtRu catalyst support for methanol electro-oxidation. **Carbon,** v. 93, p. 105-115, 2015.

LI, F.; YU, Z.; SHI, H.; YANG, Q.; CHEN, Q.; PAN, Y.; ZENG, G.; YAN, L. A Mussel-inspired method to fabricate reduced graphene oxide/g-C_3N_4 composites membranes for catalytic decomposition and oil-in-water emulsion separation. **Chemical Engineering Journal,** v. 322, p. 33-45, 2017.

LI, J.; CHENG, S.; DU, T.; SHANG, N.; GAO, S.; FENG, C.; WANG, C.; WANG, Z. Pd anchored on C_3N_4 nanosheets / reduced graphene oxide: an efficient catalyst for the transfer hydrogenation of alkenes. **New Journal of Chemistry,** v. 42, n. 11, p. 9324-9331, 2018.

LI, S.; ZHU, T.; DONG, L.; DONG, M. Boosted visible light photodegradation activity of boron doped rGO/g-C_3N_4 nanocomposites: the role of C–O–C bonds. **New Journal of Chemistry,** v. 42, n. 21, p. 17644-17651, 2018.

LI, X.-H.; CHEN, J.-S.; WANG, X.; SUN, J.; ANTONIETTI, M. Metal-free activation of dioxygen by graphene/g-C_3N_4 nanocomposites: functional dyads for selective oxidation

of saturated hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society,** v. 133, n. 21, p. 8074-8077, 2011.

LI, X.; DAI, Y.; MA, Y.; HAN, S.; HUANG, B. Graphene/g-C_3N_4 bilayer: considerable band gap opening and effective band structure engineering. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 16, n. 9, p. 4230-4235, 2014.

LI, Y.; SUN, Y.; DONG, F.; HO, W.-K. Enhancing the photocatalytic activity of bulk g-C_3N_4 by introducing mesoporous structure and hybridizing with graphene. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 436, p. 29-36, 2014.

LI, Y.; ZHANG, H.; LIU, P.; WANG, D.; LI, Y.; ZHAO, H. Cross-Linked g-C_3N_4/rGO Nanocomposites with Tunable Band Structure and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. **Small,** v. 9, n. 19, p. 3336-3344, 2013.

LI, Z.; XING, Y.; FAN, X.; LIN, L.; MENG, A.; LI, Q. rGO / protonated g-C_3N_4 hybrid membranes fabricated by photocatalytic reduction for the enhanced water desalination. **Desalination,** v. 443, p. 130-136, 2018.

LIN, P.; HU, H.; LV, H.; DING, Z.; XU, L.; QIAN, D.; WANG, P.; PAN, J.; LI, C.; CUI, C. Hybrid reduced graphene oxide/TiO_2/graphitic carbon nitride composites with improved photocatalytic activity for organic pollutant degradation. **Applied Physics A,** v. 124, n. 7, p. 510, 2018.

LIU, Q.; GUO, Y.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; FANG, X. Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/g-C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 183, p. 231-241, 2016.

LIU, Q.; SHEN, J.; YANG, X.; ZHANG, T.; TANG, H. 3D reduced graphene oxide aerogel-mediated Z-scheme photocatalytic system for highly efficient solar-driven water oxidation and removal of antibiotics. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 232, p. 562-573, 2018.

LIU, Q.; ZHANG, J. Graphene supported Co-g-C_3N_4 as a Novel Metal–Macrocyclic Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. **Langmuir,** v. 29, n. 11, p. 3821-3828, 2013.

LIU, X.; JIAN, X.; YANG, H.; DAI, H.; SONG, X.; LIANG, Z. A novel method for evaluating the photoelectrocatalytic performance of reduced graphene oxide/protonated g-C3N4 composites. **Materials Letters,** v. 176, p. 209-212, 2016.

LIU, Y.; ZHANG, X.; WANG, J.; YANG, P. Preparation of luminescent graphitic C_3N_4 NS and their composites with RGO for property controlling. **RSC Advances,** v. 6, n. 113, p. 112581-112588, 2016.

LU, K.-Q.; YUAN, L.; XIN, X.; XU, Y.-J. Hybridization of graphene oxide with commercial graphene for constructing 3D metal-free aerogel with enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 226, p. 16-22, 2018.

LU, S.-Y.; CHANG, W.-J.; SOJINU, S. O.; NI, H.-G. Bisphenol A in supermarket receipts and its exposure to human in Shenzhen, China. **Chemosphere,** v. 92, n. 9, p. 1190-1194, 2013.

LÜ, X.; SHEN, J.; WANG, J.; CUI, Z.; XIE, J. Highly efficient visible-light photocatalysts: reduced graphene oxide and C_3N_4 nanosheets loaded with Ag nanoparticles. **RSC Advances,** v. 5, n. 21, p. 15993-15999, 2015.

LV, H.; ZHANG, H.; JI, G. Development of Novel Graphene/g-C_3N_4 Composite with Broad-Frequency and Light-Weight Features. **Particle & Particle Systems Characterization,** v. 33, n. 9, p. 656-663, 2016.

MA, D.; WU, J.; GAO, M.; XIN, Y.; MA, T.; SUN, Y. Fabrication of Z-scheme g-C_3N_4/RGO/Bi_2WO_6 photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal,** v. 290, p. 136-146, 2016.

MA, D.; WU, J.; GAO, M.; XIN, Y.; SUN, Y.; MA, T. Hydrothermal synthesis of an artificial Z-scheme visible light photocatalytic system using reduced graphene oxide as the electron mediator. **Chemical Engineering Journal,** v. 313, p. 1567-1576, 2017.

MA, T. Y.; TANG, Y.; DAI, S.; QIAO, S. Z. Proton-Functionalized Two-Dimensional Graphitic Carbon Nitride Nanosheet: An Excellent Metal-/Label-Free Biosensing Platform. **Small,** v. 10, n. 12, p. 2382-2389, 2014.

MA, X.; WEI, Y.; WEI, Z.; HE, H.; HUANG, C.; ZHU, Y. Probing π-π stacking modulation of g-C_3N_4/graphene heterojunctions and corresponding role of graphene on photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 508, p. 274-281, 2017.

MA, Y.; YANG, Y.; LU, C.; XIAO, D.; WU, S.; LIU, Y. Mechanical, thermal, and ablative properties between graphene oxide and graphitic carbon nitride based carbon/phenolic composites: a comparative study. **Polymer Composites,** v. 39, n. S3, p. E1928-E1938, 2018.

MAO, J.; ZHANG, Q.; LI, P.; ZHANG, L.; ZHANG, W. Geometric architecture design of ternary composites based on dispersive WO_3 nanowires for enhanced visible-light-

driven activity of refractory pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal,** v. 334, p. 2568-2578, 2018.

MASIH, D.; MA, Y.; ROHANI, S. Graphitic C_3N_4 based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 206, p. 556-588, 2017.

MENDONÇA, V. R. D. **Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO_2/SnO_2**. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MENG, X.; ZHANG, Z. Two dimensional graphitic materials for photoelectrocatalysis: A short review. **Catalysis Today,** v. 315, p. 2-8, 2018.

MIN, Y.; QI, X. F.; XU, Q.; CHEN, Y. Enhanced reactive oxygen species on a phosphate modified C_3N_4/graphene photocatalyst for pollutant degradation. **CrystEngComm,** v. 16, n. 7, p. 1287-1295, 2014.

Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução No 357/2005 – Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília/DF, 17 março de 2005, p. 58-63.

MOURÃO, H.; MENDONÇA, V. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova,** v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MURAL, P. K. S.; SHARMA, M.; MADRAS, G.; BOSE, S. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **RSC Advances,** v. 5, n. 41, p. 32078-32087, 2015.

NASROLLAHZADEH, M.; BABAEI, F.; FAKHRI, P.; JALEH, B. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. **RSC Advances,** v. 5, n. 14, p. 10782-10789, 2015.

NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; ANTONIETTI, M.; GARCÍA, H. Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts. **Chemical Society Reviews,** v. 46, n. 15, p. 4501-4529, 2017.

NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Alternative photocatalysts to TiO_2 for the photocatalytic reduction of CO_2. **Applied Surface Science,** v. 391, p. 149-174, 2017.

NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Graphene and g-C_3N_4 based photocatalysts for NO_x removal: A review. **Applied Surface Science,** v. 430, p. 18-52, 2018.

OBREGÓN, S.; COLÓN, G. Improved H_2 production of Pt-TiO_2/g-C_3N_4-MnO_x composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 144, p. 775-782, 2014.

OJHA, K.; ANJANEYULU, O.; GANGULI, A. K. Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties. **Current Science,** v. 107, p. 397-418, 2014.

OJIMA, K.; NISHIHATA, Y.; SAWADA, A. Structure of potassium sulfate at temperatures from 296 K down to 15 K. **Acta Crystallographica Section B,** v. 51, n. 3, p. 287-293, 1995.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA (UNESCO). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento de recursos hídricos 2016:** água e emprego, fatos e números. 2017. Disponível em: < http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002440/244041por.pdf >. Acesso em: 03 dezembro 2018.

PANG, X.; BIAN, H.; WANG, W.; LIU, C.; KHAN, M. S.; WANG, Q.; QI, J.; WEI, Q.; DU, B. A bio-chemical application of N-GQDs and g-C_3N_4 QDs sensitized TiO_2 nanopillars for the quantitative detection of pcDNA3-HBV. **Biosensors and Bioelectronics,** v. 91, p. 456-464, 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed. Thomson Learning, 2008. p.

PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F. D. C.; BALZARETTI, N. M.; GALLAND, G. B.; MOURA, C. S.; BASSO, N. R. D. S. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research,** v. 20, p. 53-61, 2017.

PAWAR, R. C.; KHARE, V.; LEE, C. S. Hybrid photocatalysts using graphitic carbon nitride/cadmium sulfide/reduced graphene oxide (g-C_3N_4/CdS/RGO) for superior photodegradation of organic pollutants under UV and visible light. **Dalton Transactions,** v. 43, n. 33, p. 12514-12527, 2014.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química:** maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Edufscar, 2015. p.9-70. (Apontamentos).

PU, C.; WAN, J.; LIU, E.; YIN, Y.; LI, J.; MA, Y.; FAN, J.; HU, X. Two-dimensional porous architecture of protonated GCN and reduced graphene oxide via electrostatic self-

assembly strategy for high photocatalytic hydrogen evolution under visible light. **Applied Surface Science,** v. 399, p. 139-150, 2017.

QIAN, J.; YAN, J.; SHEN, C.; XI, F.; DONG, X.; LIU, J. Graphene quantum dots-assisted exfoliation of graphitic carbon nitride to prepare metal-free zero-dimensional/two-dimensional composite photocatalysts. **Journal of Materials Science,** v. 53, p. 12103-12114, 2018.

QIN, Y.; LI, J.; YUAN, J.; KONG, Y.; TAO, Y.; LIN, F.; LI, S. Hollow mesoporous carbon nitride nanosphere/three-dimensional graphene composite as high efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources,** v. 272, p. 696-702, 2014.

QIU, P.; XU, C.; ZHOU, N.; CHEN, H.; JIANG, F. Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with CP bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 221, p. 27-35, 2018.

REDDY, P. V. L.; KIM, K.-H.; KAVITHA, B.; KUMAR, V.; RAZA, N.; KALAGARA, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. **Journal of Environmental Management,** v. 213, p. 189-205, 2018.

REN, J.-C.; ZHANG, R.-Q.; DING, Z.; VAN HOVE, M. A. Symmetry-dependent band gap opening in graphene induced by g-C_3N_4 substrates. **RSC Advances,** v. 4, n. 110, p. 64577-64582, 2014.

ROCHESTER, J. R.; BOLDEN, A. L. Bisphenol S and F: a systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol A substitutes. **Environmental Health Perspectives,** v. 123, n. 7, p. 643, 2015.

ROCHESTER, J. R.; BOLDEN, A. L.; KWIATKOWSKI, C. F. Prenatal exposure to bisphenol A and hyperactivity in children: a systematic review and meta-analysis. **Environment International,** v. 114, p. 343-356, 2018.

SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Tratamento de esgotos.** 2012. Disponível em: < http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=49 >. Acesso em: 03 maio 2017.

SADIQ, M. M. J.; SHENOY, U. S.; BHAT, D. K. Synthesis of $BaWO_4$/NRGO–g-C_3N_4 nanocomposites with excellent multifunctional catalytic performance via microwave approach. **Frontiers of Materials Science,** v. 12, n. 3, p. 247-263, 2018.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical reviews,** v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SHAH, R.; KAUSAR, A.; MUHAMMAD, B.; SHAH, S. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering,** v. 54, n. 2, p. 173-183, 2015.

SHAO, L.; JIANG, D.; XIAO, P.; ZHU, L.; MENG, S.; CHEN, M. Enhancement of g-C_3N_4 nanosheets photocatalysis by synergistic interaction of ZnS microsphere and RGO inducing multistep charge transfer. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 198, p. 200-210, 2016.

SHAYEH, J. S.; SALARI, H.; DALIRI, A.; OMIDI, M. Decorative reduced graphene oxide/C_3N_4/Ag_2O/conductive polymer as a high performance material for electrochemical capacitors. **Applied Surface Science,** v. 447, p. 374-380, 2018.

SHINDE, S. S.; SAMI, A.; LEE, J.-H. Nitrogen- and Phosphorus-Doped Nanoporous Graphene/Graphitic Carbon Nitride Hybrids as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. **ChemCatChem,** v. 7, n. 23, p. 3873-3880, 2015.

SHINDE, S. S.; SAMI, A.; LEE, J.-H. Sulfur mediated graphitic carbon nitride/S-Se-graphene as a metal-free hybrid photocatalyst for pollutant degradation and water splitting. **Carbon,** v. 96, p. 929-936, 2016.

SONG, L.; GUO, C.; LI, T.; ZHANG, S. C_{60}/graphene/g-C_3N_4 composite photocatalyst and mutually- reinforcing synergy to improve hydrogen production in splitting water under visible light radiation. **Ceramics International,** v. 43, n. 10, p. 7901-7907, 2017.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. B.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K.; SANKARANARAYANAN, A. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management,** v. 200, p. 60-78, 2017.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon,** v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

SUBRAMANIYAM, C. M.; DESHMUKH, K. A.; TAI, Z.; MAHMOOD, N.; DESHMUKH, A. D.; GOODENOUGH, J. B.; DOU, S. X.; LIU, H. K. 2D Layered Graphitic Carbon Nitride Sandwiched with Reduced Graphene Oxide as Nanoarchitectured Anode for Highly Stable Lithium-ion Battery. **Electrochimica Acta,** v. 237, p. 69-77, 2017.

SUN, Q.; WANG, P.; YU, H.; WANG, X. In situ hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic H_2-evolution performance of suspended rGO/g-C_3N_4 photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 424, p. 369-376, 2016.

SUN, B.-W.; YU, H.-Y.; YANG, Y.-J.; LI, H.-J.; ZHAI, C.-Y.; QIAN, D.-J.; CHEN, M. New complete assignment of X-ray powder diffraction patterns in graphitic carbon nitride using discrete Fourier transform and direct experimental evidence. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 19, n. 38, p. 26072-26084, 2017.

TAO, H.; ZHANG, Y.; GAO, Y.; SUN, Z.; YAN, C.; TEXTER, J. Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials–an update. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 19, n. 2, p. 921-960, 2017.

TENG, Z.; LV, H.; WANG, C.; XUE, H.; PANG, H.; WANG, G. Bandgap engineering of ultrathin graphene-like carbon nitride nanosheets with controllable oxygenous functionalization. **Carbon,** v. 113, p. 63-75, 2017.

THOMAS, A.; FISCHER, A.; GOETTMANN, F.; ANTONIETTI, M.; MÜLLER, J.-O.; SCHLÖGL, R.; CARLSSON, J. M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry,** v. 18, n. 41, p. 4893-4908, 2008.

TIAN, H.; LIU, M.; ZHENG, W. Constructing 2D graphitic carbon nitride nanosheets/layered MoS_2/graphene ternary nanojunction with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 225, p. 468-476, 2018.

TONDA, S.; KUMAR, S.; GAWLI, Y.; BHARDWAJ, M.; OGALE, S. g-C_3N_4 (2D)/CdS (1D)/rGO (2D) dual-interface nano-composite for excellent and stable visible light photocatalytic hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 42, n. 9, p. 5971-5984, 2017.

UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L.; AZIZ, H. A. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater–a review. **Chemosphere,** v. 90, n. 8, p. 2197-2207, 2013.

UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. **RSC Advances,** v. 4, n. 8, p. 3823-3851, 2014.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede:**uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 231 p.

WAN, J.; PU, C.; WANG, R.; LIU, E.; DU, X.; BAI, X.; FAN, J.; HU, X. A facile dissolution strategy facilitated by H_2SO_4 to fabricate a 2D metal-free g-C_3N_4/rGO heterojunction for efficient photocatalytic H_2 production. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 43, n. 14, p. 7007-7019, 2018.

WANG, G.; ZHANG, J.; KUANG, S.; ZHANG, W. Enhanced Electrocatalytic Performance of a Porous g-C_3N_4/Graphene Composite as a Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry – A European Journal,** v. 22, n. 33, p. 11763-11769, 2016.

WANG, J.; YANG, B.; LI, S.; YAN, B.; XU, H.; ZHANG, K.; SHI, Y.; ZHAI, C.; DU, Y. Enhanced photo-electrochemical response of reduced graphene oxide and C_3N_4 nanosheets for rutin detection. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 506, p. 329-337, 2017.

WANG, L.; DING, J.; CHAI, Y.; LIU, Q.; REN, J.; LIU, X.; DAI, W.-L. CeO_2 nanorod/g-C_3N_4/N-rGO composite: enhanced visible-light-driven photocatalytic performance and the role of N-rGO as electronic transfer media. **Dalton Transactions,** v. 44, n. 24, p. 11223-11234, 2015.

WANG, R.; XIE, T.; SUN, Z.; PU, T.; LI, W.; AO, J.-P. Graphene quantum dot modified g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic oxidation of ammonia performance. **RSC Advances,** v. 7, n. 81, p. 51687-51694, 2017.

WANG, S.; SHI, Y.; FAN, C.; LIU, J.; LI, Y.; WU, X.-L.; XIE, H.; ZHANG, J.; SUN, H. Layered g-C_3N_4@Reduced Graphene Oxide Composites as Anodes with Improved Rate Performance for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces,** v. 10, n. 36, p. 30330-30336, 2018.

WANG, W.; YU, J. C.; XIA, D.; WONG, P. K.; LI, Y. Graphene and g-C_3N_4 nanosheets cowrapped elemental α-sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light. **Environmental science & technology,** v. 47, n. 15, p. 8724-8732, 2013.

WANG, X.; LIANG, Y.; AN, W.; HU, J.; ZHU, Y.; CUI, W. Removal of chromium (VI) by a self-regenerating and metal free g-C_3N_4/graphene hydrogel system via the synergy of adsorption and photo-catalysis under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 219, p. 53-62, 2017.

WANG, X.; LU, M.; MA, J.; NING, P.; CHE, L. Synthesis of K-doped g-C_3N_4/carbon microsphere@graphene composite with high surface area for enhanced adsorption and visible photocatalytic degradation of tetracycline. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,** v. 91, p. 609-622, 2018.

WANG, X.; SUN, G.; ROUTH, P.; KIM, D.-H.; HUANG, W.; CHEN, P. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews,** v. 43, n. 20, p. 7067-7098, 2014.

WANG, X.; WANG, H.; YU, K.; HU, X. Immobilization of 2D/2D structured g-C_3N_4 nanosheet/reduced graphene oxide hybrids on 3D nickel foam and its photocatalytic performance. **Materials Research Bulletin,** v. 97, p. 306-313, 2018.

WANG, Y.; OU, R.; WANG, H.; XU, T. Graphene oxide modified graphitic carbon nitride as a modifier for thin film composite forward osmosis membrane. **Journal of Membrane Science,** v. 475, p. 281-289, 2015.

WANG, Y.; WANG, Q.; ZHAN, X.; WANG, F.; SAFDAR, M.; HE, J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale,** v. 5, n. 18, p. 8326-8339, 2013.

WANG, Y.; WANG, X.; ANTONIETTI, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 51, n. 1, p. 68-89, 2012.

WANG, Y.; ZHOU, Y.; XU, L.; HAN, Z.; YIN, H.; AI, S. Photoelectrochemical apta-biosensor for zeatin detection based on graphene quantum dots improved photoactivity of graphite-like carbon nitride and streptavidin induced signal inhibition. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 257, p. 237-244, 2018.

WASSENAAR, P. N. H.; TRASANDE, L.; LEGLER, J. Systematic Review and Meta-Analysis of Early-Life Exposure to Bisphenol A and Obesity-Related Outcomes in Rodents. **Environmental Health Perspect**, 2017.

WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C_3N_4-based photocatalysts. **Applied Surface Science,** v. 391, p. 72-123, 2017.

WU, F.; LI, X.; LIU, W.; ZHANG, S. Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C_3N_4-RGO-TiO_2 nanoheterojunctions. **Applied Surface Science,** v. 405, p. 60-70, 2017.

WU, H.-Z.; BANDARU, S.; LIU, J.; LI, L.-L.; WANG, Z. Adsorption of H_2O, H_2, O_2, CO, NO, and CO_2 on graphene/g-C_3N_4 nanocomposite investigated by density functional theory. **Applied Surface Science,** v. 430, p. 125-136, 2018.

WU, T.; WANG, J.; LIANG, W.; ZANG, X.; WANG, C.; WU, Q. H.; WANG, Z.-B. Single layer graphitic carbon nitride-modified graphene composite as a fiber coating for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Microchimica Acta,** v. 184, n. 7, p. 2171–2180, 2017.

XIA, B.; YUAN, Q.; CHU, M.; WANG, S.; GAO, R.; YANG, S.; LIU, C.; LUO, S. Directly one-step electrochemical synthesis of graphitic carbon nitride/graphene hybrid and its application in ultrasensitive electrochemiluminescence sensing of pentachlorophenol. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 228, p. 565-572, 2016.

XIANG, Q.; LIU, Y.; ZOU, X.; HU, B.; QIANG, Y.; YU, D.; YIN, W.; CHEN, C. Hydrothermal Synthesis of a New Kind of N-Doped Graphene Gel-like Hybrid As an Enhanced ORR Electrocatalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces,** v. 10, n. 13, p. 10842-10850, 2018.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H_2-production activity of graphene/C_3N_4 composites. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 115, n. 15, p. 7355-7363, 2011.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H.; WANG, Y.; GUO, Z.; CHEN, Y. Towards effective design of active nanocarbon materials for integrating visible-light photocatalysis with ozonation. **Carbon,** v. 107, p. 658-666, 2016.

XIAO, P.; JIANG, D.; JU, L.; JING, J.; CHEN, M. Construction of RGO/$CdIn_2S_4$/g-C_3N_4 ternary hybrid with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride. **Applied Surface Science,** v. 433, p. 388-397, 2018a.

XIAO, P.; JIANG, D.; LIU, T.; LI, D.; CHEN, M. Facile synthesis of carbon-doped g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light. **Materials Letters,** v. 212, p. 111-113, 2018b.

XU, L.; HUANG, W.-Q.; WANG, L.-L.; TIAN, Z.-A.; HU, W.; MA, Y.; WANG, X.; PAN, A.; HUANG, G.-F. Insights into enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution of g-C_3N_4 and highly reduced graphene oxide composite: the role of oxygen. **Chemistry of Materials,** v. 27, n. 5, p. 1612-1621, 2015.

XU, X.; SI, Z.; LIU, L.; WANG, Z.; CHEN, Z.; RAN, R.; HE, Y.; WENG, D. Co-MoS_2/rGO/C_3N_4 ternary heterojunctions catalysts with high photocatalytic activity and stability for hydrogen evolution under visible light irradiation. **Applied Surface Science,** v. 435, p. 1296-1306, 2018.

YAN, M.; ZHU, F.; GU, W.; SUN, L.; SHI, W.; HUA, Y. Construction of nitrogen-doped graphene quantum dots-$BiVO_4$/g-C_3N_4 Z-scheme photocatalyst and enhanced photocatalytic degradation of antibiotics under visible light. **RSC Advances,** v. 6, n. 66, p. 61162-61174, 2016.

YAN, X.; XU, R.; GUO, J.; CAI, X.; CHEN, D.; HUANG, L.; XIONG, Y.; TAN, S. Enhanced photocatalytic activity of Cu_2O/g-C_3N_4 heterojunction coupled with reduced graphene oxide three-dimensional aerogel photocatalysis. **Materials Research Bulletin,** v. 96, p. 18-27, 2017.

YIANTZI, E.; PSILLAKIS, E.; TYROVOLA, K.; KALOGERAKIS, N. Vortex-assisted liquid–liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. **Talanta,** v. 80, n. 5, p. 2057-2062, 2010.

YIN, J.; LIAO, G.; ZHU, D.; LU, P.; LI, L. Photocatalytic ozonation of oxalic acid by g-C_3N_4/graphene composites under simulated solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 315, p. 138-144, 2016.

YU, K.; HU, X.; YAO, K.; LUO, P.; WANG, X.; WANG, H. Preparation of an ultrathin 2D/2D rGO/g-C_3N_4 nanocomposite with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. **RSC Advances,** v. 7, n. 58, p. 36793-36799, 2017.

YU, X.; WU, P.; QI, C.; SHI, J.; FENG, L.; LI, C.; WANG, L. Ternary-component reduced graphene oxide aerogel constructed by g-C_3N_4/BiOBr heterojunction and graphene oxide with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 729, p. 162-170, 2017.

YUAN, B.; WEI, J.; HU, T.; YAO, H.; JIANG, Z.; FANG, Z.; CHU, Z. Simple synthesis of g-C_3N_4/rGO hybrid catalyst for the photocatalytic degradation of rhodamine B. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 36, n. 7, p. 1009-1016, 2015.

ZANG, X.; CHANG, Q.; LIANG, W.; WU, T.; WANG, C.; WANG, Z. Micro-solid phase extraction of chlorophenols using reduced graphene oxide functionalized with magnetic nanoparticles and graphitic carbon nitride as the adsorbent. **Microchimica Acta,** v. 185, n. 1, p. 18, 2018.

ZAREI, E.; OJANI, R. Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry,** v. 21, n. 2, p. 305-336, 2017.

ZHANG, J.-J.; FANG, S.-S.; MEI, J.-Y.; ZHENG, G.-P.; ZHENG, X.-C.; GUAN, X.-X. High-efficiency removal of rhodamine B dye in water using g-C_3N_4 and TiO_2 co-hybridized 3D graphene aerogel composites. **Separation and Purification Technology,** v. 194, p. 96-103, 2018.

ZHANG, J.; CHEN, Y.; WANG, X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications. **Energy & Environmental Science,** v. 8, n. 11, p. 3092-3108, 2015.

ZHANG, L.; HE, X.; XU, X.; LIU, C.; DUAN, Y.; HOU, L.; ZHOU, Q.; MA, C.; YANG, X.; LIU, R.; YANG, F.; CUI, L.; XU, C.; LI, Y. Highly active TiO_2/g-C_3N_4/G photocatalyst with extended spectral response towards selective reduction of nitrobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 203, p. 1-8, 2017.

ZHANG, W.; FU, Y.; WANG, X. Co_3O_4 nanocrystals with exposed low-surface-energy planes anchored on chemically integrated graphitic carbon nitride-modified nitrogen-doped graphene: A high-performance anode material for lithium-ion batteries. **Applied Surface Science,** v. 439, p. 447-455, 2018.

ZHANG, W.; YAO, Q.; WU, X.; FU, Y.; DENG, K.; WANG, X. Intimately coupled hybrid of graphitic carbon nitride nanoflakelets with reduced graphene oxide for supporting Pd nanoparticles: A stable nanocatalyst with high catalytic activity towards formic acid and methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta,** v. 200, p. 131-141, 2016.

ZHANG, X.; JIA, C.; XUE, Y.; YANG, P. Fabrication of rGO/g-C_3N_4 composites via electrostatic assembly towards charge separation control. **RSC Advances,** v. 7, n. 69, p. 43888-43893, 2017.

ZHAO, Y.; ZHANG, J.; QU, L. Graphitic carbon nitride/graphene hybrids as new active materials for energy conversion and storage. **Chemistry of Nanomaterials for Energy, Ecology and More,** v. 1, n. 5, p. 298-318, 2015.

ZHAO, Y.; ZHAO, F.; WANG, X.; XU, C.; ZHANG, Z.; SHI, G.; QU, L. Graphitic Carbon Nitride Nanoribbons: Graphene-Assisted Formation and Synergic Function for Highly Efficient Hydrogen Evolution. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 53, n. 50, p. 13934-13939, 2014.

ZHOU, C.; CHEN, Y.; SHANG, P.; CHI, Y. Strong electrochemiluminescent interactions between carbon nitride nanosheet–reduced graphene oxide nanohybrids and folic acid, and ultrasensitive sensing for folic acid. **Analyst,** v. 141, n. 11, p. 3379-3388, 2016.

ZHOU, L.; ZHANG, H.; SUN, H.; LIU, S.; TADE, M. O.; WANG, S.; JIN, W. Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a historic review. **Catalysis Science & Technology,** v. 6, n. 19, p. 7002-7023, 2016.

ZHOU, Y.; LI, J.; LIU, C.; HUO, P.; WANG, H. Construction of 3D porous g-C_3N_4/AgBr/rGO composite for excellent visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science,** v. 458, p. 586-596, 2018.

ZHU, C.; DONG, S. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction. **Nanoscale,** v. 5, n. 5, p. 1753-1767, 2013.

ZIV-GAL, A.; FLAWS, J. A. Evidence for bisphenol A-induced female infertility: a review (2007–2016). **Fertility and sterility,** v. 106, n. 4, p. 827-856, 2016.