

Academia Oamenilor de Știință din România

RAPORT DE FINAL DE ACTIVITATE

Materiale carbonice în aplicații de mediu

Tema de cercetare Nr. 5/2019

Director proiect Prof. univ. dr. Ecaterina ANDRONESCU

Cercetători Doctorand Adrian-Ionuț NICOARĂ Doctorand Alexa CROITORU

Universitatea Politehnica din București

Noiembrie 2019

Cuprins

1.	Introducere
	1.1. Poluanți organici
	1.2. Poluanți anorganici
	1.3. Adsorbția simultană a poluanților organici și/sau anorganici11
	1.4. GO ca materiale adsorbante
2.	Sinteza grafenoxidului (GO)15
3.	Sinteza și caracterizarea filmelor compozite pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan 17
	3.1. Sinteza filmelor pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan 17
	3.1.1. Prepararea soluției de CS/EDTA 17
	3.1.2. Prepararea filmelor de CS/EDTA/GO 17
	3.1.3. Experimentele de adsorbție
	3.2. Caracterizarea filmelor pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan
	3.3. Concluzii și perspective
4.	Sinteza și caracterizarea filmelor compozite pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe ₃ O ₄ 27
	4.1. Sinteza compozitelor pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe ₃ O ₄ 27
	4.2. Caracterizarea compozitelor pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe ₃ O ₄
	4.3. Concluzii

1. Introducere

Apa reprezintă cea mai prețioasă resursă de pe pământ și susține viața oamenilor, animalelor și a plantelor. Statisticile arată că 1,2 miliarde de oameni nu au acces la apă potabilă, 2,6 miliarde nu au sistem sanitar și milioane de oameni mor anual datorită bolilor transmise prin apa contaminată [1]. Suplimentarea cu apă de calitate devine din ce în ce mai dificil de realizat datorită poluării cauzate de activități industriale, agriculturale si domestice ce produc ape reziduale [2]. Statisticile arată că în 2010, 80% din totalul populației din lume a fost expusă unei ape contaminate, cea mai important sursă de contaminare fiind reprezentată de produsele farmaceutice, 30-90% provenind din organismele uman și animal eliminate ca și compuși active (nealterați sau metaboliți ai acestora) [3].

Printe diferitele tipuri de poluanți ai apei, contaminanții organici și/sau anorganici precum metalele grele, antibioticele, vopselele, pesticidele, detergenții, afectează mediul înconjurător și sănătatea umană. Diverși poluanți ai apei devin o reală problema a mediului înconjurător [4]. De exemplu, contaminarea apei cu crom, ce se gasește în natură în trei forme (crom(0), crom(III) și crom(VI)) este foarte toxică si carcinogenă pentru oameni și animale, cel mai toxic fiind crom(VI) [5, 6]. Contaminarea apei cu crom se datorează efluenților proveniți din minerit, vopsirii, galvanizării si inhibarea coroziunii metalice [7]. Intoxicarea cu crom din apa de băut poate cauza dermatită, cancer sau deteriorare a ficatului și rinichilor, de aceea eliminarea Cr⁶⁺ trebuie începută de la apele reziduale pentru a evita contaminarea ulterioară a rezervoarelor cu apă potabilă [8].

Acești poluanți prezintă rezistență la procesele convenționale de decontaminare ale apei precum metodele fizice și chimice (coagulare, floculare, dializă, procese de membrane, osmoză inversă, degradare fotocatalitică) și metodele biologice (Fig. 1) [2], această problemă determinând cercetătorii științifici să investigheze dezvoltarea unor noi strategii utilizând nano-adsorbanți bazați pe nanotehnologii [9, 10]. Datorită eficienței înalte si aplicabilității universale, adsorbția este considerată ca fiind una dintre cele mai promițătoare metode de eliminare a poluanților organici si anorganici [11].



Fig 1. Metode de decontaminare ale apei

Dezvoltarea de noi adsorbanți este importantă pentru eficiența mare a procesului de adsorbție. O varietatate de materiale au fost studiate și dezvoltate pentru a fi folosite ca adsorbanți (carbon activ, zeoliți, grafenoxid, oxizi de silice si zinc, nanotuburi de carbon, CuO, adsorbanți polimerici etc.) [12] pentru eliminarea poluanților toxici din mediul înconjurător. Aceste noi materiale adsorbante trebuie să prezinte proprietăți precum nontoxicitate (sau cel puțin nu mai toxice decât poluanții), poatențial de reutilizare si capacitate bună de adsopție (Fig. 2) [13].



Fig. 2. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbanților

În ultimii 10 ani, materialele carbonice, în particular grafena și grafenoxidul (Figura 1), au atras multă atenție datorită proprietăților lor unice precum surafață mare specifică, grupări

funcționale bogate in oxigen, biocompatibilitate bună, interacții electrostatice și hidrofobe cu substanțele de interes, stabilitate termică, proprietăți electrice și optice, precum și activitate bună de adsorbție [14]. Bazându-ne pe date din literatură, cercetătorii au examinat eliminarea contaminanților organici si anorganici utilizând noi materiale bazate pe grafenoxid (GO) [4, 15]. Astfel, grafena si GO pot fi folosite în decontaminarea apelor uzate datorită proprietăților lor foarte bune de adsorbție, care pot fi folosite pentru a elimina atât un singur compus cât si o multitudine de compuși [13, 16, 17]. Condițiile soluției (pH, puterea ionică, materialul organic si temperatura) sunt factori importanți ce determină interacțiile dintre grafen și moleculele organice [18]. Un aspect important este acela că toate aceste materiale cu caracteristici de sorbție pot fi folosite și in alte tipuri de aplicații: în senzori, în metode de preparare a probelor sau în tehnici analitice [19].

Chitosanul (Fig. 3) este un polizaharid sintetizat din chitină prin deacetilare alcalină. În ultimii ani, chitosanul a început să fie studiat ca potential adsorbant în tratarea apei uzate datorită proprietăților sale fizico-chimice precum stabilitate chimică, reactivitate ridicată și selectivitate mare față de poluanți și comportament de chelare foarte bun [20]. De asemenea, chitosanul este non-toxic, biodegradabil și are cost scazut [12].

Deși materialele cu proprietăți de eliminare a poluanților din sol și apă au fost dezvoltate, antibioticele continuă să primească atenție datorită faptului că au fost detectate în sol, în apele de suprafață, apele subterane și apa potabilă [21, 22]. Antibioticele sunt folosite in toată lumea în tratarea oamenilor și animalelor fiind provenite din administrarea lor dar si din surse industrial – producerea lor. Datorită faptului că majoritatea antibioticelor sunt slab metabolizate si absorbite, ele sunt eliminate din organism prin urină si fecale ca și compuși nemodificați. Dintre antibiotic, tetraciclina este unul dintre cele mai utilizate antibiotice și pentru ca poate cauza rezistență bacteriană, poate reprezenta o problem ecologică și poate amenința sănătatea umană prin bioacumulare în lanțul alimentar [22].



Fig. 3. Formulele chimice pentru chitosan si GO

Aceasta lucrare pune în evidență comportamentul de adsorbție a materialelor carbonice, în particular grafenoxidul și grafenoxid-chitosan (GO-CS) în eliminarea poluanților organici (antibiotic, vopsele, etc.) și anorganici (ioni ai metalelor grele) din medii apoase pentru a crește rezervele de apă prin re-utilizarea sigură a apei uzate. Mai mult decât atât, această lucrare subliniază rolurile si mecanismele de adsorbție ai unor factori diferiți în procesul de adsorbție. Atât investigațiile anterioare cât și aplicațile curente au fost rezumate în acest document și viitoare oportunități ale grafenoxidului sunt evaluate pentru a obține și optimiza materialele grafenice pentru capacități mai bune de adsorbție.

1.1. Poluanți organici

În ultimii ani, o foarte mare atenție a fost acordată în eliminarea contaminanților organici, în special a celor ce provoacă perturbare endocrină (EDC) detectați în apa naturală, proaspătă, de lânga deversările de apă uzată. EDC-urile include o varietate mare de substanțe naturale și sintetice precum pesticidele, steroizii și xenoestrogeni fenolici. Dintre acești compuși chimici, bisfenol A, metronidazolul și levofloxacina sunt compuși care modifică sistemul endocrin, cauzând efecte fiziologice atât animalelor cât și oamenilor chiar și la expuneri mici [4, 23, 24]. Poluanții organici au biodegradabilitate scazută, dar datorită structurii aromatice complexe, prezinta stabilitate mare față de tratamentele (foto)chimice [25].

Tetraciclina (TCS), utilizată des pentru prevenirea infecțioasă atât la oameni cât și la animale, prezintă viață lunga în mediu și biodegradabilitate scăzută. Existența ei la suprafața și la adâncimea apei poate intoxica organismul uman prin folosirea ca apă potabilă și poate duce la rezistență bacteriană. Un studiu științific a dezvoltat un adsorbant nou conținand grafen oxid și

cadre metalice organice pe baza de aluminiu (Al-MOF/GO) pentru eliminarea TCS (oxitetraciclina OTC și clortetraciclina CTC). După analizarea granulelor, structura și mezoporii apar a fi similari cu pudra de Al-MOF/GO. Capacitatea de adsorbție, stabilitatea în apă si performanța de separare au fost de asemenea investigate, iar rezultatele au demonstrate o performanță îmbunătățită de adsorbție a materialului în comparație cu pudra, stabilitate bună într-un domeniu larg de pH și performanță bună de separare, făcând acest material granulat un adsorbant promițător in eliminarea TCS din soluțiile apoase [26].

GO și GO redus (rGO) au fost functionalizate cu polisulfonă (Psf) și caracterizate pentru a demonstra capacitatea lor de adsorbție pentru eliminarea ciprofloxacinei din solutia apoasă. Nanocompozitele sunt atractive datorită suprafeței mari și a stabilității termice. Analizele au demonstrat hidrofilicitate ridicată și proprietăți excelente de adsorbție. În comparație cu rGO-Psf, GO-Psf prezintă mai multe legături de hidrogen și o capacitate maximă de adsorbție de 781 mg·g⁻¹ în comparație cu 21.486 mg·g⁻¹ (rGO-Psf). Astfel, GO-Psf poate fi considerat un adsorbant bun pentru eliminarea ciprofloxacinei din mediul apos [27].

Unele dintre cele mai comune medicamente antibacteriene folosite sunt fluorochinolonele (FQs) precum ciprofloxacina (CIP), norfloxacina (NOR) și ofloxacina (OFL). Pentru a elimina aceste substanțe din soluțiile apoase, Yadav și colaboratorii au sintetizat GO și i-au testat capacitatea de adsopție. Rezultatele au arătat că parametri precum pH și concentrația soluției cu antibiotic sunt foarte importante în procesul de adsorbție. Adorpția maximă a CIP și NOR a fost observată la pH=7, în timp ce adsorbția maximă a OFL s-a realizat la pH=4. Aceste rezultate demonstrează interacții puternice legaturi de hidrogen între moleculele FQ și grafenul funcționalizat [28].

Acidul fulvic (FA) este un compus natural, organic ce afectează vederea și gustul și de asemenea formează complexe cu metalele grele si poluanții organici. Bazându-ne pe date din literatură, rGO a fost functionalizat cu un complex de fier (frGO) și acoperit pe nisip natural, având dimensiunea particulelor mai mare de 300 µm. Complexul a fost folosit pentru adsorbția si eliminarea FA din apa uzată. Structura și morfologia GO redus, funcționalizat cu fier a fost investigată utilizând FTIR, microscopie optică, SEM, TEM si AFM. Capacitatea de adsorbție a fost de asemenea evaluate și rezultatele au indicat faptul că eliminarea FA edepinde de pH, având

rezultate bune la pH scazut, făcând acest compozit un adsorbant bun pentru înlăturarea FA din mediile apoase [29].

Pentru a dezvolta adsorbanți cu capacitate mare de purificare, Dong si colaboratorii [30] au evaluat potențialul de adsorbție al GO în eliminarea levofloxacinei (LEV) – una dintre cele mai utilizate antibiotice pentru infecțiile bacteriene. Eficiența eliminării LEV a crescut o data cu creșterea conținutului de GO din coloane, prezentând o capacitate de adsorbție maximă de 256.6 mg·g⁻¹, dar a scăzut odată cu creșterea debitului de injectare. Ca și concluzie, GO reprezintă un nano-adsorbant promițător, prezentând o afinitate mare față de LEV în soluțiile apoase.

Activitatea de adsorbție a GO exfoliat (GONPs) în eliminarea ibuprofenului (un medicament nonsteroidal folosit ca analgezic, antipiretic și anti-inflamator) din soluțiile apoase a fost investigată. Experimentele de adsorbție au fost realizate pentru a determina procentajul de eliminare (%) al ibuprofenului și rezultatele s-au adaptat cel mai bine izotermelor de adsorbție Langmuir, prezentând o capacitate maximă de adsorbție de 6 mg/l la pH=6. Rezultatele au demonstrat că adsorbția ibuprofenului pe GO a fost un process endoterm si spontan făcând GO un adsorbant eficient în îndepărtarea ibuprofenului din soluțiile apoase [31].

GO a fost, de asemenea investigat pentru capacitățile sale de adsorbție în eliminarea compușilor beta-blocanți (atenolol și propranolol) din soluțiile apoase. Beta-blocanții sunt utilizați în special pentru tratarea bolilor cardiovasculare. Comportamentul cinetic și datele privind echilibrul de adsorbție au fost investigate și calculate folosind modelul Langmuir–Freundlich, capacitatea maximă de adsorbție fiind 67 mg·g⁻¹ pentru propranolol și 116 mg·g⁻¹ pentru atenolol. Valoarea optimă a pH-ului a fost 2, iar capacitatea de adsorbție a fost dependentă de temperatură, crescând odată cu creșterea ei. Aceste rezultate fac GO un adsorbant promițător în eliminarea beta-blocanților din soluțiile apoase [32].

De asemenea, coloranții sintetice sunt toxici, carcinogenici și mutagenici și reprezintă o problemă globală pentru mediul înconjurător [25]. Datorită funcționalizării GO cu diferiți polimeri, acesta poate fi un material promițător în eliminarea particulelor de coloranși [33]. Cui și colaboratorii [34] au functionalizat xantatul cu GO magnetic (Fe₃O₄-xGO) pentru a demonstra capacitatea sa de adsorbție față de albastru de metil. După caracterizarea SEM, TEM, FTIR, XRD și BET capacitatea de adsorbție a fost de 526.32 mg·g⁻¹ pentru albastru de metil. Obținerea acestor valori maxime s-a datorat procesului de chelare sau procesului de schimb ionic. Recuperarea Fe3O4-xGO este realizată utilizând separarea magnetică în camp magnetic scăzut în doar 1 minut. Rezultatele au demonstrate ca Fe3O4-xGO are potential în aplicații ale mediului înconjurător.

1.2. Poluanți anorganici

Pe lângă contaminanții organici, compușii anorganici sunt de asemenea toxici pentru mediul înconjurător și sănătatea umană datorită persistenței lor si bioacumulării[35]. Cei mai studiați compuși anorganici sunt metalele grele precum cromul hexavalent, plumbul, uraniul, cuprul etc. datorită toxicității lor crescute. Astfel, cercetătorii vor să dezvolte adsorbanți care pot purifica apa [13, 36].

Harijan și colaboratorii [37] au funcționalizat GO cu polianilina (PANI-GO) pentru a induce eliminarea eficientă a Cr^{6+} din apă. Adsorbția ionului de crom hexavalent a fost demonstrată prin analize FTIR și XRD. Pe măsură ce concentrația de GO crește (cu maximum de 10%), capacitatea de eliminare a Cr^{6+} creste de asemenea. Capacitatea maximă de adsorbție pentru PANI-GO a fost 192 mg·g⁻¹ la pH=6.5 și temperatura de 30°C, adsorbia fiind completă în 20 minute. Capacitatea de adsorbție a Cr^{6+} crește o data cu scăderea pH-ului și creșterea concentrției inițiale de Cr^{6+} .

Acidul etilendiamino triacetic (EDTA) functionalizat cu GO a fost utilizat ca adsorbant pentru eliminarea Pb^{2+} . EDTA este cunoscut pentru formarea de chelați stabili cu ionii metalici și prin funcționalizare are proprietatea de crește capacitatea de adsorbție a GO. Procesul de adsorbție a ajuns la 479 ± 46 mg·g⁻¹ la pH=6.8 în 20 minute. O altă caracteristică important a EDTA-GO este reutilizarea acestuia după tratarea cu soluție de HCl, acest lucru sugerând potentiale aplicații în curățarea mediului înconjurător [38].

Wu și colaboratorii [39] au încorporat GO în magnetită utilizând co-precipitarea ca metodă, după care au încapsulat nanomaterialul într-o matrice non-toxică de alginat (mGO/bead) pentru adsorbția Cr^{6+} și As^{5+} din apa reziuală. Cr este printre cele mai toxice și carcinogenice metale și provine din utilizarea produselor din gospodărie. Poate deteriora funcțiile și integritatea celulară prin distrugerea ADN-ului, proteinelor si lipidelor. Pe de altă parte, As este unul dintre cei mai toxici contaminanți din apele uzate menajere. Materialul compozit obținut a demonstrat activitate foarte bună de adsorbție atât pentru Cr^{6+} cât și pentru As^{5+} și de asemenea poate fi separat din soluția apoasă și refolosit pentru încă cel puțin 5 cicluri, datorită proprietăților superparamagnetice. Compușii sulfurici reprezintă o sursă de poluanți ai apelor ce provin din procesarea mâncării, a hârtiei etc. Ei cauzeaza probleme digestive și duc la gust amar în apa potabilă și la coroziunea țevilor de canalizare. Naghizadeh și colaboratorii [40] au studiat echilibrul, cinetica, termodinamica și izotermele proceselor de eliminare a sulfaților utilizând nanoparticule de grafit și grafena. Rezultatele au prezentat o capacitate maximă de adsorbție de 75 mg/l. Nanoparticulele de grafit au fost mai eficiente în eliminarea sulfaților din soluțiile apoase față de nanoparticulele de grafenă, iar procesul de adsorbție a fost endotermic. Cu aceste rezultate, cei doi nanoadsorbanți pot fi utilizați în înlăturarea sulfaților din soluțiile apoase.

Fosfații sunt cunoscuți ca nutrienți esențiali în creșterea microorganismelor. Astfel, pot simula creșterea algelor în rezervoarele de apă dacă concentrația depașeste 2 mM și pot ucide viața acvatică, întrerupe lanțul alimentar natural, ducând la deteriorarea calității apei. Eliminarea fosfaților din apele reziduale a fost studiată utilizând GO ca adsorbant. pH-ul, puterea ionică și temperatura au fost variate pentru a obține un adsorbant excelent (adsorbție maxima de 89.37 mg·g⁻¹ la concentrația inițială de fosfat de 100 mg/l și temperatură de 303 K). Studiile termodinamice au demonstrat un proces spontan, endoterm. Acest material este un adsorbant efectiv pentru îndepărtarea fosfaților din soluțiile apoase [41].

Mercurul, unul dintre cele mai toxice metale grele este eliberat in mediu prin lanțul alimentar. Intoxicațiile cu mercur pot duce la gingivită, cedarea rinichilor și a ficatului, fragilizarea oaselor și alte probleme. Cui și colaboratorii [42] au funcționalizat sistemul magnetic pe baza de magnetita si grafen oxid cu ciclodextrină (MCD-GO-R) și au analizat capacitatea materialului de adsorbție a Hg²⁺. Deoarece materialul a avut proprietăți magnetice bune, poate fi recuperate din soluția apoasă în 30 de secunde. Capacitatea maximă de adsorbție a fost 88.43 mg \cdot g⁻¹ la 323 K și pH=7.1. Datele experimentale arată că schimbul ionic si chelarea au determinat adsorbția, astfel MCD-GO-R prezintă aplicații promițătoare în tratarea apelor.

Pe baza datelor din literatură, o metodă de reticulare a fost folosită pentru a prepara GO/celuloză ca hidrogel și potențialul de adsorbție al unor ioni metalici (Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ și Pb²⁺) din soluții apoase a fost măsurat. Creșterea cantității de GO/celuloză a dus la creșterea semnificativă a capacității de adsorbție a Cu²⁺. De asemenea, hidrogelurile GO/celuloză pot fi reutilizate, astfel putând adsorbi alți ioni metalici toxici precum Zn²⁺, Fe³⁺, and Pb²⁺ [43].

1.3. Adsorbția simultană a poluanților organici și/sau anorganici

Cercetătorii au studiat aplicațiile de adsorbție ale GO în eliminarea unui singur poluant, dar eliminarea simultană a mai multor poluanți organici și anorganici a fost puțin investigată. Tehnologiile convenționale precum filtrarea pe membrană, procesul de oxidare, schimbul de ioni, coagulare-floculare, tratament biologic și adsorbția au fost dezvoltate pentru a elimina substanțele organice si anorganice din apa uzată. Dintre acestea, adsorbția este cea mai utilizată datorită operării cu ușurință, poluare secundară scăzută și prețului scăzut. Separarea membranelor combinată cu adsorbția ajută la eliminarea simultană a poluanților din apele reziduale. Zhao și colaboratorii [44] au investigat capacitatea de adsorbție a tetraciclinei (TC), Cu²⁺ și a TC-Cu folosind ca adsorbanți GO și rGO. În comparație cu rGO, adsorbția tetraciclinei utilizând GO a fost mai mare în prezența Cu²⁺. În cee ace priveste capacitatea de adsorbție a materialului GO/rGO, a fost mai mare la adaugarea tetraciclinei. Ca și concluzie, GO și rGO au capacitate bună de adsorbție a TC, Cu²⁺și TC–Cu, menționând faptul că puterea de adsorbție față de TC-Cu a crescut datorită cooperării dintre TC și Cu²⁺.

Pentru a obține un nou material adsorbant compozit utilizând GO și montmorilonit Zhang și colaboratorii [45] au adaugat un agent de reticulare (clorură de stearil trimetil amoniu) în suspensia formată din montmorillonit și GO (GOMN). Nanocompozitul obținut a fost utilizat pentru adsorbția simultană a Pb²⁺ și p-nitrofenol (PNP) din soluții apoase. Valoarea pH, timpul de contact, temperatura și dozajul de GOMN reprezintă parametri importanți în procesul de adsorbție. Rezultatele experimentale indică valori ale capacitătilor optime de adsorbție ale Pb²⁺ și PNP de 19.39 mg·g⁻¹ și 14.90 mg·g⁻¹ la pH=6, temperatura de 55°C, timpul de 60 min și cantitatea de GOMN de 0.1 g. Structura de fagure a GOMN a fost responsabilă pentru adsorbția simultană a Pb²⁺ și PNP.

Respingerea moleculelor organice (albastru de metil) si puterea de adsorbție a metalelor grele (Pb²⁺) din soluțiile apoase au fost investigate de un grup de cercetători utilizând o membrană ultrafine de grafenoxid-polidopamină-(β -ciclodextrin) (GPC). Rezultatele experimentale indică un coeficient de respingere excelent de 99.2% pentru albastru de metil și o capacitate de adsorbție rapidă pentru Pb²⁺ cu o valoare maximă de 101.6 mg·g⁻¹ la pH=6. Membrana GPC poate fi refolosită după spalarea cu alcool etilic regenerarea cu HCl. Această lucrare indică faptul că membrana GPC are potential de aplicare în eliminarea simultană a substanțelor organice si a metalelor grele din apele reziduale [46].

Un material adsorbant GO-2,2'-dipiridilamino (GO-DPA) a fost obținut pentru investigarea îndepărtării simultane a 4 metale ionice toxice Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} , din soluțiile apoase. Parametri optimi pentru obținerea capacității maxime de adsorbție au fost 8 mg de adsorbant, 20 mg/l din fiecare ion la pH=5 și timpul de 4 min. Mecanismul procesului de adsorbție a fost de asemenea evaluat și rezultatele au arătat adsorbție simultană a celor 4 ioni pe GO-DPA. Datele de echilibru au arătat o capacitate mare de adsorbție simultană a celor 4 ioni metalici întrun timp scurt, făcând acest complex un excelent adsorbant [47].

Nanocompozitul GO–Ag a fost sintetizat și utilizat ca adsorbant în eliminarea unor poluanți toxici din medii apoase. Materialul obținut a fost caracterizat utilizând spectrofluorometrie dispersivă de raze X (EDX), spectroscopie FT-IR, TEM, microscopie electronica de baleiaj cu emisie de câmp (FESEM), XRD și analiză termogravimetrică (TGA). Capacitatea de adsorbție pentru colorantul verde malachite (MG) și etil violet (EV) a fost de asemenea evaluată variind parametri precum pH, temperatură, timp de contact între colorant și adsorbant și cantitatea de adsorbant. Rezultatele au demonstrat capacități remarcabile de adsorbție pentru materialul GO–Ag. Mai mult, adsorbantul GO-Ag are potențialul de a adsorbi poluanți multipli și poate fi regenerat în mediu propice fără a-și pierde eficiența în eliminare a coloranților [48].

Poluanți organici – adsorbție individuală				
Adsorbant	Poluant	Capacitate reținere (mg·g ⁻	• Referințe	
Al-MOF/GO	oxitetraciclina	224,6	[26]	
GO-Psf rGO-Psf	ciprofloxacina	82,781 21,486	[27]	
GO	ciprofloxacina orfloxacina ofloxacina	18,65 24,93 40,65	[28]	
frGO	acid fulvic	222,72	[29]	
GO	levofloxacina	256,6	[30]	
GONPs	ibuprofen	98,17*	[31]	

Tabel 1. Adsorbția poluanților organici și anorganici pe nanomateriale bazate pe GO (continuare în pagina următoare)

GO atenolol		116	[32]
	propranolol	67	
Fe ₃ O ₄ -xGO	albastru de metil	526,32	[34]
Poluanți anorganici	- adsorbție individuală		•
PANI-GO	192	[37]	
EDTA-GO	Pb ²⁺	479	[38]
mGO/bead	Cr ⁶⁺	80*	[39]
	As ⁵⁺	99*	
grafit, grafenă	sulfați	-	[40]
GO	fosfați	89,37	[41]
MCD-GO-R	Hg ²⁺	88,43	[42]
GO/celuloză	Cu ²⁺ 94,34		[43]
Poluanți organici și/	<u>sau anorganici – adsorbție si</u>	multană	•
GO, rGO tetraciclina		156,25, 175,44	[44]
GO, rGO	Cu ²⁺	285,71, 185,19	
GOMN	Pb ²⁺ 19,39		[45]
	p-nitrofenol	14,90	
GPC	Pb ²⁺	101,6	[46]
	albastru de metil	99,2*	
GO-DPA	Pb ²⁺	369,749	[47]
	Cd^{2+}	257,201	
	Ni ²⁺	180,893	
	Cu ²⁺	358,824	
GO–Ag	coloranți verde malachite	178,6	[48]
	etil violet	142,9	_

Tabel 1. Adsorbția poluanților organici și anorganici pe nanomateriale bazate pe GO (continuare)

*rezultate exprimate in procente

1.4. GO ca materiale adsorbante

Așa cum s-a discutat, chitosanul este un polimer obținut din reacția de deacetilare a chitinei și prezintă caracteristici importante precum suprafață mare, biocompatibilitate, biodegradabilitate și non-toxicitate, astfel poate fi utilizat în diferite aplicații, inclusiv filtrare sau tratarea apei reziduale [49]. Datorită naturii sale chimice și a prezenței grupărilor amino în structură, chitosanul se poate solubiliza si ulterior electrofila din mediu acid. Pentru a putea forma fibre, trebuie dizolvat in solutie 90% acid acetic, sau mixat cu alți compusi, polimeri sintetici sau naturali precum PVA, PEO, PLA etc. [50]. Procesul de electrofilare se bazează pe utilizarea unui câmp electrostatic puternic între ac și colector pentru a obține fibre ultrafine utilizând o soluție de polimer [51]. Procesul de electrospinning a fost folosit pentru a obține un nou adsorbant chitosan/grafenoxid utilizat pentru eliminarea ionilor metalici de Cu²⁺, Pb²⁺ și Cr⁶⁺ din soluțiile apoase. Analizele FTIR, SEM și TEM au fost realizate pentru a caracteriza nanofibrele composite, iar rezultatele SEM demonstrează încărcarea GO în chitosan până la 0.5%. Studiile cinetice și de echilibru au fost de asemenea investigate iar rezultatele au indicat faptul că atât difuzia internă cât și cea externă sunt eficiente în adsorbția Cu²⁺, Pb²⁺ și Cr⁶⁺ utilizând nanofibrele de chitosan/GO ca adsorbant. Modelul izotermic Redlich–Peterson ar putea descrie bine datele experimentale ale ionilor metalici. Capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Pb²⁺, Cu²⁺ și Cr⁶⁺ a fost de 461.3, 423.8 și 310.4 mg·g⁻¹ la temperatura de 45°C, timpul de 30 minute și pH-ul optim de 6, 6 și 3. Adsorbantul poate fi refolosit în mod repetat fără o pierdere semnificativă în performanța de adsorbție [36].

Chen și colaboratorii [52] au dezvoltat un nou hidrogel adsorbant utilizând GO și chitosanul pentru utilizări în purificarea apei. Hidrogelul compozit GO-CS a fost utilizat ca adsorbant pentru diferiți contaminanți, incluzând coloranti cationici și anionici, dar și ioni metalici. Puterile maxime de adsorbție față de coloranții cationici și anionici au fost mai mari de $300 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. În ceea ce priveste capacitatea de adsorbție a hidrogelurilor GO–CS, față de colorantul cationic se exercită o mai mare capacitate de adsorbție odată cu creșterea conținutului de GO și față de colorantul anionic o mai mare capacitate de adsorbție odată cu creșterea conținutului de GO și față de colorantul anionic o mai mare capacitate de adsorbție odată cu creșterea conținutului de chitosan. Capacitățile maxime de adsorbție pentru ionii de Cu²⁺ și Pb²⁺ au fost de 70 mg · g⁻¹ și 90 mg · g⁻¹. Ca și concluzie, adsorbanții bazați pe GO, pot fi utilizați pentru purificarea apei.

Dorzo este un inhibitor al anhidrazei carbonice folosit ca picături de ochi în tratarea presiunii intraoculare. Având in vedere utilizarea lui, este evident că este eliminat în anumite cantități în apele reziduale, astfel reprezintă o amenințare pentru mediul înconjurător. Activitatea de adsopție a oxidului de grafit/acid poli(acrilic) funcționalizat cu chitosan (CS) a fost evaluată pentru îndepartarea dorzolamidei din apele reziduale biomedicale. Un studiu comparativ a fost efectuat între GO/CS și oxid de grafit și acid poliacrilic. Rezultatele au indicat o capacitate de adsorbție mai mare în cazul GO/CS de 334 mg·g⁻¹ fată de GO (175 mg·g⁻¹) și CS (229 mg·g⁻¹) pH=3 [53].

Comportamentul de adsorbție în solutie apoasa față de Cr(VI) a fost investigat de către Li și colaboratorii [54] [trebuie mentionat sursa, probabil 54] utilizând un compozit magnetic format din Fe₃O₄/ciclodextrin–chitosan/GO (CCGO). Cinetica de adsorbție a fost investigate și s-a demonstrat că CCGO a prezentat o mai bună eficiență de eliminare a ionilor de Cr(VI) la valori ale pH-ului mici. Datele de echilibru au fost corespunzătoare modelului izotermic Langmuir. Aceste rezultate demonstrează utilizarea CCGO ca adsorbant în eliminarea ionilor metalici din apele reziduale.Travlou și colaboratorii [55] au fabricat un material compozit nou bazat pe chitosan si GO și l-au utilizat pentru eliminarea colorantului Reactive Black 5. Materialul a fost caracterizat utilizând diferite tehnici (SEM/EDAX, FTIR, XRD, DTA, DTG, TGA) iar rezultatele au demonstrat adsorbția colorantului pe GO. Totodată, capacitatea de adsorbție a fost evaluate și materialul compozit a înregistrat valoare de 277 mg·g⁻¹ la 25°C).

Scopul acestui studiu este dezvoltarea și testarea unor materialele ce conțin oxid de grafenă. Primul obiectiv a fost realizarea unei membrane bazate pe chitosan (CS) și grafenoxid (GO) ca adsorbanți pentru îndepărtarea metalelor grele, în particular Pb²⁺, din soluțiile apoase. Prezența compusului EDTA în soluția de CS/GO ajută la eliminarea ionilor metalici prin formarea chelaților stabili cu aceștia. Capacitatea de adsorbție a ionilor de Pb²⁺ din soluții apoase utilizând filme de CS/EDTA/GO a fost investigată utilizând spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv. Proprietățile de adsorbție ale ionilor de Pb²⁺ pe membrane au fost investigate prin monitorizarea mai multor parametri precum timpul de contact, concentrația inițială a compusului, doza de adsorbant, puterea ionică, etc. Eficiența de eliminare a contaminantului din soluție crește o dată cu creșterea conținutului de GO din film. Rezultatele din acest studiu demonstrează faptul că GO este un adsorbant promițător ce poate fi folosit cu eficiență în tratarea apelor pentru eliminarea contaminanților.

Cel de al doilea obiectiv a fost realizarea unor sisteme compozite de tip GO@Fe3O4 cu diferite morfologii și dimensiuni preparate prin metoda precipitării, cu potențiale aplicații în depoluarea mediului, în special în eliminarea unor poluanți de tipul coloranților sintetici utilizați în unele activități antropice (industria textilă, industria medicamentelor, etc).

2. Sinteza grafenoxidului (GO)

Metoda de sinteză folosită a urmărit metoda Hummer modificată prin adăugarea unei etape de pre-oxidare și este prezentată în schema de mai jos (Fig. 4). 20g de grafit pudră au fost amestecate cu o soluție de H₂SO₄ concentrat (60 mL), K₂S₂O₈ (10 g) și P₂O₅ (10 g) ce a fost

încălzită și menținută la 80°C. Soluția astfel obținută a fost lasată să se racească la temperatura camerei sub agitare, după care a fost diluată cu o cantitate mare de apă, filtrată și spălată până când filtratul a ajuns la pH neutru. Produsul obținut a fost uscat timp de 24h la 80°C. Într-un pahar Berzelius aflat în baie de gheață ($t<5^{\circ}$ C) s-au adăugat 460 mL de H₂SO₄ concentrat și 20 g de grafit preoxidat sub agitare. 60 g de KMnO₄ au fost apoi adăugate incet în soluție și mixate pană când soluția a devenit de culoare verde închis. După adăugarea KMnO₄, paharul a fost menținut pe baie de gheață, sub agitare, 2 h, timp în care temperatura a ajuns și s-a menținut la ~20°C. Peste amestec s-au adăugat 920 ml apă distilată și s-a lăsat sub agitare timp de 15 minute, după care s-au adăugat 2,8 L de apa distilată și 50 ml H₂O₂ de concentrație 30% pentru oprirea reacției. Amestecul obținut a fost decantat, filtrat la vid, și spălat cu HCl 5% și H₂O distilată până la obținerea unui pH-neutru. Pulberea obținută a fost uscată la etuvă la temperatura de 60°C timp de 24 h.

Faza I: Peroxidare grafit

Faza II: Oxidarea grafitului peroxidat



Fig. 4. Flux tehnologic de obținerea a grafenoxidului

3. Sinteza și caracterizarea filmelor compozite pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan

3.1. Sinteza filmelor pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan

3.1.1. Prepararea soluției de CS/EDTA

Soluția de chitosan a fost obținută astfel: 2 g de chitosan au fost amestecate cu 100 ml soluție acid acetic (90% wt%). Soluția a fost agitată timp de 24 ore. În paralel, o soluție de EDTA a fost preparată având o concentrație finală raportată la chitosan de 2%. Chitosan 2% a fost mai departe funcționalizat cu EDTA. Soluția finală a fost ținută fără agitare timp de 1h pentru a asigura degazarea bulelor de aer din soluție formate in timpul agitării.

3.1.2. Prepararea filmelor de CS/EDTA/GO

Cantități dorite de GO (0.10 și 0.30 g) au fost dispersate în 100 ml CS/EDTA și supuse ultrasonării timp de 15 min până la formarea unor suspensii omogene. Suspensiile au fost apoi agitate timp de 60 min la temperatura camerei, apoi turnate sub forma unor filme pe placuțe Petri, având o grosime de aproximativ 1 mm. Filmele obținute au fost apoi uscate in etuva la 40°C timp de 24 h. Separat, au fost preparate, utilizând aceeași metodă si filmele de CS și CS/EDTA. Imaginile de microscopie optică prezinta aspectul acestor filme după uscare (Fig.5)



Fig. 5. Filme de: a) CS, b) CS/EDTA, c) CS/EDTA/GO 0,1% și d) CS/EDTA/GO 0,2%

3.1.3. Experimentele de adsorbție

Pentru determinarea capacității de adsorbție, s-a folosit o soluție de PbCl₂ dizolvând 1,5 g PbCl₂ (Pb²⁺ 1,1 g/l) în 1000 ml apă distilată. Experimentele de adsorbție au avut loc în plăcuțe Petri, ce conțin o cantitate fixa de film uscat (20 mg), peste care s-au adăugat 10 ml soluție PbCl₂. Din timp în timp (10, 20, 30, 45, 60 si 75 min) s-au colectat câte 1 ml de soluție din fiecare soluție și probele s-au analizat utilizând spectrometrie de masa cu plasma cuplată inductiv (ICP-MS) pentru a evalua capacitatea de adsorbție a filmelor.

Cantitatea de ioni metalici adsorbiți a fost calculată cu următoarea ecuație: [36]

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

unde q este capacitatea de adsorbție în mg/g, C_0 și C_e sunt concentrația inițială și cea de echilibru a Pb²⁺ în mg/l, V este volumul soluției în l, iar m este masa adsorbantului în g.

3.2. Caracterizarea filmelor pe bază de grafenoxid (GO) și chitosan

Analizele (FTIR) au fost inregistrate cu ajutorul unui spectrometru Nicolet iS50FT-IR, echipat cu un detector DTGS care furnizează informații cu o sensibilitate ridicată în intervalul 4000 cm⁻¹ și 100 cm⁻¹ la o rezoluție de 4 cm⁻¹ și o unitate ATR cu diamant.

Așa cum se poate observa în Fig. 6, spectrul de chitosan este asemănător cu spectrele literatură, benzile caracteristice fiind indentificate. Semnalul din zona 3600 - 3000 cm⁻¹ este atribuit vibratiei de întindere a legăturilor hidroxil -OH și amino –NH₂ specifice/asociate. Banda dintre 2800 cm⁻¹ și 3000 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere a grupărilor –CH₂– din chitosan. Prezența semnalului de la 1541 cm⁻¹, se datorează vibrației de întindere C-O și semnalul din zona 1402 cm⁻¹ se datorează legăturilor C-N din chitosan. Semnalul de la 1019 cm⁻¹, corespunde vibrației de întindere a gruparii C-O [56, 57].

Comparând spectrul de chitosan cu cel de CS/EDTA se pot observa cateva benzi de adsorbție noi. Banda largă centrată la 3250 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere a grupării de hidroxil asociată. Semnalul caracteristic grupării carbonil de la 1541 cm⁻¹ din chitosan s-a deplasat la 1545 cm⁻¹ în cazul spectrului CS/EDTA. Aceste schimbări în spectrul FTIR indică faptul că grupările carboxil ale moleculelor EDTA în stare ionizată, formează legaturi ionice cu grupările amino protonate din chitosan, formând compusul CS/EDTA. Semnalele de la 1562 și 1509 cm⁻¹ corespund vibrației de întindere simetrică și asimetrică a legăturilor C-O prezente în grupările carboxil, iar intensitatea benzii de la 1545 cm⁻¹ a crescut. Prin scăderea dintre spectrul specific CS/EDTA și cel al CS se poate observa o lărgire vizibilă a benzii din jurul valorii 1019 cm⁻¹ dar și o crestere a intensității relative a peak-ului, ceea ce demonstrează interacția chitosanului cu EDTA [58, 59].



Fig. 6. Spectrele FTIR caracteristice: chitosan (CS2%) și CS/EDTA

Așa cum se poate observa în Fig. 7, semnalul de la 1701 cm⁻¹ este atribuit vibratiei de intindere a legaturilor C=O prezente în grupările carbonil și carboxil. Prezența semnalului de la 1577 cm⁻¹, se datorează vibrației de întindere C=C și semnalele din zona 1250 cm⁻¹ și 1000 cm⁻¹ se datorează legăturilor COC (epoxi) respective COH (alcoxi). Semnalul de la 3110 cm⁻¹, corespunde vibrației de întindere a gruparii hidroxil asociată [60, 61].

Tot în Figura 3 sunt prezentate spectrele FTIR ale filmelor CS/EDTA/GO cu diferite concentrații de GO. După adăugarea de GO, CS/EDTA/GO nu arată modificări semnificative în benzile FTIR. Dar se poate observa o deformare a peak-ului corespunzător grupării -NH, cu o deplasare a benzii de la 1545 la 1536 cm⁻¹. Acest lucru se datoareaza reacției grupărilor amino cu gruparile epoxi, rezultând transformarea gruparilor amino primare (-NH2) în grupări secundare (-NH-) [62]. Prin scăderea celor două spectre se poate observa și o creștere a intensității relative a peak-ului de la 1536 cm⁻¹, ce apare o dată cu creșterea conținutului de GO, posibilă datorită formării legăturilor de hidrogen dintre CS și GO, ceea ce demonstrează interacția grafenoxidului cu chitosanul [63].



Fig. 7. Spectrele FTIR caracteristice: grafeoxid (GO), CS/EDTA/GO 0.1% și CS/EDTA/GO 0.3%

Investigarea probelor s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj Quanta Inspect F50 prevăzut cu tun de electroni cu emisie în camp -FEG (field emission gun) cu rezoluție de 1.2 nm si spectrometru de raze X dispersive in energie (EDS) cu rezolutia MnKα de 133 eV.

Morfologia probelor a fost observată prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) la diferite măriri aplicate suprafeței materialelor de la 100X la 10 kX cu o tensiune de accelerare de 30 kV și o distanță de lucru de aproximativ 10 mm.

În Fig. 8 se poate observa suprafața filmului de CS, fină, fără prezența grafenoxidului și EDTA și prezintă structuri ondulate atribuite tendinței de autoagregare a chitosanului în soluție [57].



Fig. 8 Imagini de microscopie electronică de baleiaj înregistrate pe proba de chitosan (CS)

În Fig. 9 se poate observa distribuția fulgilor de grafenoxid de dimensiuni micronice la măriri de 1000X si 50kX. Structura grafenoxidului este formată din foițe foarte subțiri aglomerate, asa cum se poate vedea la magnificații mari de 50kX. De asemenea, la măriri mari, se poate observa mai bine și forma ondulată și pliată a grafenoxidului, rezultatele fiind asemanatoare cu cele obținute și prezentate și în alte studii din literatură [64-66].



Fig. 9. Microscopie electronică de baleiaj grafenoxid (GO

Figura 10 arată imaginile SEM ale probelor binare - CS/EDTA și ternare - CS/EDTA/GO cu concentrații diferite de GO. Se poate observa o omogenitate/dispersie bună a GO în film. Structura interioară a filmelor cu GO este mai densă față de CS simplu, ceea ce sugerează creșterea rezistenței mecanice a filmelor [57, 67]. Se pot observa în imagini zone iregulate care pot fi atribuite prezenței foițelor de GO formate în timpul evaporarii solventului [68].





a)



Fig. 10. Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru probele: a) CS/EDTA, b) CS/EDTA/GO 0,1% și c) CS/EDTA/GO 0,3%

Încărcarea și gradul de adsorbție al ionilor de Pb2+ pe suprafața probelor sintetizate a fost determinată cu ajutorul ICP-MS. Aceasta reprezintă un tip de spectrometrie de masă cu ajutorul căreia se poate detecta simultan o gamă largă de metale și nemetale la concentrații foarte mici, la nivel de ppt-ppm. Metoda se bazează pe combinarea plasmei cuplate inductiv ca metodă de ionizare, cu spectrometria de masă, ca metodă de separare și detecție a ionilor. Concentrația de plumb a fost determinată prin utilizarea unui echipament de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv Agilent 8800 ICP-MS Triple Quadrupol (Agilent Technologies, Japonia).

Măsurătorile au fost efectuate pentru izotopul ²⁰⁸Pb, iar cuantificarea rezultatelor s-a făcut prin metoda calibrării externe, folosind o soluție standard multi-element 100 μ g/ml, din care s-au preparat punctele curbei de calibrare. Curba de calibrare pentru izotopul ²⁰⁸Pb, prezentată în figura 11, a fost liniara în intervalul 100-1300 μ g/l cu un coeficient de corelație de R²=0.9985. Limitele de detecție ale echipamentului sunt 0,01109 μ g/l pentru ²⁰⁸Pb.

Funcționalizare compusului EDTA cu GO poate crește considerabil capacitatea de adsorbție pentru eliminarea metalele grele. Grupările din compusul EDTA împreună cu grupările -OH și -COOH din ceilalți compuși, fac filmele CS/EDTA/GO adsorbanți excelenți pentru îndepărtarea metalelor grele precum Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ etc. din soluțiile apoase [38].



Fig. 11. Curba de calibrare pentru ionii de Pb²⁺

În urma calculelor s-a observat o capacitate de adsorbție maximă pentru fiecare film de 767 mg/g (CS/EDTA/GO, 0,1%), 889 mg/g (CS/EDTA/GO 0,3%), 970 mg/g (CS/EDTA), 853 mg/g (CS) și 1526 mg/g (GO). Ionii de Ca²⁺ nu au interferat cu cei de Pb²⁺, acest lucru neinfluențând capacitatea de adsobție a ionilor de Pb²⁺ pe membrane. Adsorbția puternică a plumbului poate fi atribuită interacțiilor dintre cationii ionilor metalici și grupările funcționale de oxigen ale GO. S-a demonstrat că plumbul poate forma complexe puternice cu grupările funcționale de oxigen precum carboxil și hidroxil.



Fig. 12. Curbele de adsorbție pentru CS, GO, CS/EDTA, CS/EDTA/GO 0,1% și CS/EDTA/GO 0,3%

În figura 12 se pot observa curbele de adsorbție pentru GO și cele patru filme obținute. Procesele de adsorbție sunt responsabile pentru eliminarea ionilor de Pb^{2+} : au loc reacții de schimb ionic între Pb^{2+} și grupările -COOH sau -OH din EDTA și GO [38]. Se poate observa în acest studiu că procesul de adsorbție a ajuns la starea de echilibru la 20 min, filmele având o capacitate maximă de adsorbție >99%. După 20 min, se poate observa o ușoară deteriorare a membranelor, rezultând eliminarea ionilor de Pb^{2+} în soluție.

3.3. Concluzii și perspective

În ultimul timp, nanotehnologia a contribuit la dezvoltarea multor soluții pentru probleme ale mediului înconjurător. Expunerea pe termen lung asupra contaminanților, provoacă toxicitate atât în viața acvatică cât și în cea umana și în mediul înconjurător. Metodele de tratare convenționale nu sunt pe deplin potrivite pentru îndepărtarea completă a contaminanților din apa uzată, în schimb, adsorbția este considerată cea mai promițătoare metodă datorită eficienței ridicate și aplicabilității universale pentru tratarea apelor reziduale. Materiale cu suprafață mare precum GO sau chitosanul electrofilat prezintă eficiență mare în eliminarea poluanților din apă, fiind investigați pentru dezvoltarea lor. Pentru a prezenta capacitate mare de adsorbție și filtrare, nanoparticulele sunt incorporate în membrane.

Aceasta lucrare prezintă progresele din ultimii ani ale adsorbției diferiților poluanți organici si anorganici din apele reziduale, utilizând GO și nanomateriale bazate pe GO ca adsorbanți. De asemenea, capacitatea de adsorbție a nanomaterialelor bazate pe GO-CS față de contaminanții organici și anorganici este descrisă. Materialele bazate pe grafen oxid au demonstrat ca au potențial ca materiale fiabile și versatile pentru tratarea apelor reziduale. Un pas foarte important il reprezintă reutilizarea adsorbanților pentru a vedea performanța de adsorbție a materialului și pentru câte cicluri poate fi folosit. Parametrii precum pH, timp de contact, temperatură, concentrația adsorbantului, puterea ionică etc.) trebuie monitorizați și nanofibrele compozite caracterizate utilizând tehnici microscopice și macroscopice. Potențialul adsorbanților GO și GO-CS față de poluanți multipli ar avea un impact semnificativ asupra potențialelor aplicări ale acestor materiale în sistemele industriale.

Utilizarea materialelor bazate pe GO și chitosan prezintă multe caracteristici atractive precum capacitatea de adsorbție foarte bună, în special pentru ionii metalelor grele și pentru cloranți și faptul ca aceste materiale costă puțin, sunt non-toxice și biocompatibile. Studii viitoare sunt necesare pentru dezvoltarea acestor materiale pentru utilizarea lor în eliminarea ionilor metalici în prezența fenolilor, coloranților și a altor contaminanți din apele reziduale. Este de asemenea important studierea comportamentului fizico-chimic în mediul natural a acestor mariale, pentru evaluarea unor parametri precum agregarea, depunerea, sorbția și migrarea în soluțiile apoase. Cercetărie suplimentare sunt de asemenea necesare pentru testarea acestor materiale în efluenți industriali.

Filmele de CS și GO au fost preparate cu succes utilizând soluție apoasă de acid acetic ca solvent. Această metoda de preparare este una simplă având costuri scăzute.

Introducerea compusului EDTA în soluția de chitosan, poate crește semnificativ capacitatea de adsorbție pentru metalele grele. Grupările din compusul EDTA împreună cu grupările –OH și –COOH de pe suprafața GO pot forma un adsorbant excelent în îndepărtarea metalelor grele toxice precum Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ și Cd²⁺ din soluțiile apoase. GO s-a dispersat foarte bine în soluția de CS, creându-se legături puternice de hidrogen între grupările hidroxi ale

chitosanului și grupările hidroxil ale GO. Filmele obținute au arătat afinitate pentru ionii de Pb²⁺ din soluția apoasă cu valori maxime de adsorbție de 767 mg/g (CS/EDTA/GO, 0,1%), 889 mg/g (CS/EDTA/GO 0,3%), 970 mg/g (CS/EDTA), 853 mg/g (CS) și 1526 mg/g (GO). Aceste rezultate au confirmat faptul că membranele pot fi adsorbanți efectivi în eliminarea metalelor grele toxice. Deși GO este un material scump, el prezintă foarte multe grupări funcționale care formează complexe puternice cu metalele grele, astfel din rezultatele obținute putem concluziona faptul că ficționalizând compusul CS/EDTA cu o cantitate mai mare de 0,3% de GO, crește astfel și capacitatea de adsorbție, costurile rămânând reduse.

În urma acestor rezultate, se pot determina și alte aplicații promițătoare ale filmelor compozite ca biomateriale sau ca materiale de ambalaj etc.

4. Sinteza și caracterizarea filmelor compozite pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe3O4

4.1. Sinteza compozitelor pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe₃O₄

În vederea obținerii compozitelor pe bază de oxid de grafenă și magnetită s-a optat pentru o sinteză de precipitare a precursorilor de Fe2+ respectiv Fe3+ (FeSO₄·7H₂O respectiv FeCl₃), fluxul tehnologic de obținere fiind prezentat în Fig.13. Aceștia au fost solubilizați și amestecați sub agitare magnetică după care s-a adăugat oxidul de grafenă sintetizat în prealabil conform Fig.4.

După omogenizarea și dispersarea GO, precipitarea magnetitei s-a realizat cu ajutorul hidroxidului de amoniu 25%. După decantarea forțată cu ajutorul unui magnet de neodim a urmat o purificare prin spălări succesive până la atingerea pH-ului neutru (pH=7).

Tabelul 2 prezintă compoziția probelor realizate.

Nr.	Codul Probei	Conținut de GO (g)	<i>Conținut de Fe₃O₄ (g)</i>	Raport masic
1.	GM15	0.1	1.5	1:15
2.	GM10	0.1	1.0	1:10
3.	GM5	0.1	0.5	1:5
4.	GM1	0.1	0.1	1:1
5.	М	0	1.5	

Tabel 2. Compoziția compozitelor pe bază de GO și magnetită



Fig. 13. Fluxul tehnologic de obținere a compozitelor

4.2. Caracterizarea compozitelor pe bază de oxid de grafenă (GO) și Fe3O4

Microstructura compozitelor GO-Fe₃O₄ a fost evaluată prin Microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind un microscop electronic de înaltă rezoluție (FEI Inspect F50) cu o rezoluție de 1,2 nm la 30 kV și 3 nm la 1 kV (BSE) și accesoriu EDAX.

Analiza de difracție de raze X a fost efectuată la temperatura camerei folosind un difractometru PANalytical Empyrean cu radiație CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), iar scanarea a fost efectuată între 2 și 80 grade.

Informații suplimentare au fost obținute și prin analiza Raman. Pentru a obține spectrele Raman s-a folosit un instrument de tip LabRAM HR Evolution produs de Horiba, folosind un laser de 633 nm și un obiectiv de 50x.

Analiza termică a fost realizată pe un instrument NETZSCH STA 490C, în aer, în intervalul de temperatură: 25-900 °C cu o viteză de încălzire de 10 °C/min, iar măsurările magnetice au fost efectuate la 25 ± 2 °C folosind un echipament VSM seria 7400 produs de LakeShore.

Eficiența catalizatorului a fost testată prin măsurarea absorbanței la 662 nm folosind un spectrometru UV-VIS Evolution 300, Thermo Scientific. Eficiența de eliminare a fost calculată folosind ecuațiile (1) și (2):

$$Viteza \ de \ fotodegradare = \frac{C_t}{C_0} \tag{1}$$

$$Eficiența = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) x \ 100 \tag{2}$$

Compozitele de tip GO-Fe₃O₄ obținute au fost analizate prin difracție de raze X, rezultatele fiind prezentate în Fig. 14.



Fig. 14 Difracșie de raze X pentru magnetită (M) și GO-Fe₃O₄.

După cum se poate observa, probele au caracter cristalin, maximul de difracție caracteristic magnetitei se poate identifica ușor pentru toate probele analizate.

Tabelul 3 prezintă poziția maximului asociat cu planul de difracție, precum și o medie a dimensiunii cristalitelor calculată utilizând ecuația Debye-Scherrer.

$$d = \frac{K \, x \, \lambda}{\beta \, x \cos \theta} \tag{3}$$

Nr.	Cod probă	Poziție (311)	d, Å	<i>FWHM</i> , $2q^{\circ}$	Dimensiune cristalit, nm
1.	М	35.60	2.5197	0.70	9.9453
2.	GM15	35.59	2.5203	0.83	8.2275
3.	GM10	35.59	2.5200	0.82	7.6851
4.	GM5	35.60	2.5192	0.81	7.7806
5.	GM1	35.60	2.5191	0.90	6.9372

Tabel 3 Parametrii probelor obținuți în urma difracției de raze X

Odată cu creșterea conținutului de GO, se observă o scădere a intensității picului caracteristic magnetitei. De asemenea, prezența GO scade dimensiunea cristalitelor de magnetită obținute de la 9.9453 nm la 6.9372 nm atunci când raportul celor doi componenți este 1:1. Vezi tabelul 3.

Fig. 15. Prezintă imaginile de microscopie electronica de baleiaj pentru compozitele GO-Fe₃O₄.



Fig. 15. Microscopie electronică de baleiaj pentru Magnetită (a), GM15 (b), GM10 (c), GM5 (d) și GM1 (e) (continuare în pagina următoare).



Fig. 15. Microscopie electronică de baleiaj pentru Magnetită (a), GM15 (b), GM10 (c), GM5 (d) și GM1 (e).

După cum se poate observa prin metoda de sinteză propusă se obține magnetită cu o dimensiune medie a particulei cuprinsă între 5 și 7 nm. – vezi Fig. 15.

Prin adăugarea GO, gradul de aglomerarea ale particulelor scade. Atunci când raportul între cantitatea de GO și cantitatea de Fe₃O₄ a fost 1:1 (GM1), se observă o bună distribuție a particulelor de magnetită pe suprafața oxidului de grafenă, tendința de aglomerare fiind minimă.

Pentru a înțelege mai bine compoziția materialelor, s-a realizat și analiza termică (TG și ATD). Rezultatele acestei analize sunt prezentate în figura 16.



b)

Fig. 16. Curbele TG (a) și curbele ATD (b) pentru magnetită (M) și GO-Fe₃O₄

Proba GO arată o pierdere de masă de 9.76% în intervalul de temperatură de 25-130 °C. Procesul este însoțit de un efect endoterm, cu un minim la 91.9 °C, indicând o descompunere sau evaporarea compușilor reziduali din probe (proba poate conține urme de solvent sau legături slabe C-O). Oxidarea probei are loc energic, în intervalul de temperatură cuprins între130-195 °C. Atunci când proba pierde 25.13% din masa, procesul este însoțit de un efect exoterm puternic, cu un maxim la 185,2 ° C. Această piroliză este specifică oxidului de grafenă chiar dacă atmosfera este inertă, deoarece este realizată cu oxigenul conținut în acesta.

În cazul compozitelor GO-Fe₃O₄, de la GM1 la GM15, se observă că pe măsură ce cantitatea de GO scade, efectul exotermic datorat oxidării (prezent sub temperatura de 200 °C) devine foarte slab. De asemenea efectul datorat arderii carbonului (aproximativ 400 °C) scade în intensitate și devine mai larg pe măsură ce cantitatea de GO scade în timp ce efectul transformării maghemitului în hematit devine mai vizibil pe măsură ce cantitatea de magnetită din probă crește.

Spectroscopia Raman este folosită pentru a investiga structurile cristaline ordonate precum și gradul de dezordine din materiale carbonice. Spectrele Raman ale materialelor compozite pe bază de GO-Fe₃O₄ sunt prezentate în Fig. 17 și arată existența benzii D în jurul valorii de 1336 cm⁻¹, care poate fi asociată hibridizării sp3 precum și prezența benzii G situată în jur valorii de 1584 cm⁻¹ specifică vibrației planului de atomi de carbon hibridizați sp² prezenți în rețeaua hexagonală a oxidului de grafenă [69,70].

Intensitatea relativ ridicată a benzii D observată pentru toate probele indică prezența defectelor sp³ localizate în clusteri cu hibridizare sp² obținuți în timpul procesului de funcționalizare al GO exfoliate [69]. După cum se poate observa în Fig. 17, Fe₃O₄ pur (M) prezintă o bandă larg și cu intensitate mare centrată la 685 cm⁻¹ caracteristică pentru întinderea simetrică a atomilor de oxigen de-a lungul legăturilor Fe–O (A1g). În plus, benzile de la 209, 262, 365 și 484 cm⁻¹, corespund modurilor A1g (1), Eg2, Eg3, Eg4 și A1g (2), moduri caracteristice de hematiei (o varietate a oxidului de fier). Prezența benzilor de magnetită în spectre, împreună cu cele ale hematiei, se explică prin stabilitatea nanocristalelor cu magnetită în ceea ce privește oxidarea prin puterea laserului în timpul măsurărilor Raman [71].



Fig. 17. Spectre Raman pentru magnetită (M) și GO-Fe₃O₄

Pentru a verifica comportamentul magnetic al probelor, variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru probele compozite și precum și pentru magnetita simpla a fost analizată prin măsurători VSM la temperatura camerei. După cum se poate observa în Fig. 18, materialele obținute au un caracter super-paramagnetic demonstrat prin forma S a curbelor obținute. Magnetizarea de saturație este prezentată în tabelul 4. Aceasta este cuprinsă între 19,18 emu/g și 84,26 emu/g și scade odată cu scăderea conținutului de Fe₃O₄ în materialele compozite, magnetizarea de saturație fiind o funcție liniară corelată cu dimensiunea nanoparticulelor [72].

Tabel 4 Magnetizația de saturației a probelor determinate prin VSM.

Nr.	Denumire prebe	Magnetizația, emu/g
1.	GM15	59.35
2.	GM10	52.75
3.	GM5	41.51
4.	GM1	19.19
5.	М	84.26



Fig. 18. Analiza VSM pentru magnetită (M) și GO-Fe₃O₄

Studiile de fotodegradare a albastrului de metilen arată că cel mai eficient nanocompozit este GM1, care are un raport între GO și Fe₃O₄ de 1:1. După cum se poate observa în Fig 19.b, după 270 min, acest compozit reduce concentrația colorantului complet, în timp ce celelalte compozite, cu un conținut mai mare de Fe₃O₄, ating doar 50% eficiență în același interval de timp.

Dimensiunea redusă a particulelor de magnetită din compoziția acestei probe poate fi asociată cu o suprafață specifică mare care determină o reactivitate crescută față de albastru de metilen, ceea ce face compozitul eficient în tratarea apelor poluate cu diverse coloranți industriali.







Fig. 19 Degradarea fotocatalitică a albastrului de metilen sub iradiere solară: a) degradarea fotocatalitică, b) eficiența de degradare fotocatalitică a albastrului de metilen

4.3. Concluzii

Studiul nostru a propus utilizarea unei fotocatalizator bazat pe nanocompozite GO-Fe₃O₄ separabile magnetic pentru a elimina albastrul de metilen la temperatura camerei. Pentru caracterizarea materialului, s-au utilizat diverse tehnici de analiză morfologică și structurală, cum ar fi XRD, SEM, Raman și ATD. Comportamentul în câmpul magnetic a fost evaluat prin tehnica VSM obținându-se o valoare ridicată a magnetizării de saturație și o coercitivitate scăzută, ceea ce demonstrează comportamentul superparamagnetic al magnetitei. Studiile de fotodegradare arată că cel mai eficient nanocompozit este GM1, care are un raport între GO și Fe₃O₄ de 1:1, după 270 minute acest compus reduce total concentrația colorantului în timp ce celelalte compozite cu un conținut mai mare de Fe₃O₄ ating doar 50 % eficiență în același interval de timp.

5. Bibliografie

[1] Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Marinas BJ, Mayes AM. Science and technology for water purification in the coming decades. Nature. 2008;452:301-10.

[2] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. Adv Colloid Interfac. 2009;152:26-38.

[3] Khan A, Wang J, Li J, Wang XX, Chen ZS, Alsaedi A, et al. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. Environ Sci Pollut R. 2017;24:7938-58.

[4] Park CM, Kim YM, Kim KH, Wang DJ, Su CM, Yoon Y. Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. Chemosphere. 2019;221:392-402.

[5] Hsu LC, Wang SL, Lin YC, Wang MK, Chiang PN, Liu JC, et al. Cr(VI) Removal on Fungal Biomass of Neurospora crassa: the Importance of Dissolved Organic Carbons Derived from the Biomass to Cr(VI) Reduction. Environ Sci Technol. 2010;44:6202-8.

[6] Costa M, Klein CB. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. Crit Rev Toxicol. 2006;36:155-63.

[7] Cruywagen JJ, Heyns JBB, Rohwer EA. New spectrophotometric evidence for the existence of HCrO4-. Polyhedron. 1998;17:1741-6.

[8] Ramos RL, Martinez AJ, Coronado RMG. Adsorption of Chromium-(Vi) from Aqueous-Solutions on Activated Carbon. Water Sci Technol. 1994;30:191-7.

[9] Zhou CY, Xu P, Lai C, Zhang C, Zeng GM, Huang DL, et al. Rational design of graphic carbon nitride copolymers by molecular doping for visible-light-driven degradation of aqueous sulfamethazine and hydrogen evolution. Chem Eng J. 2019;359:186-96.

[10] Wang XY, Wang AQ, Ma J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C3N4@MnFe2O4-graphene nanocomposites. J Hazard Mater. 2017;336:81-92.

[11] Jiang Z, Yu F, Ma J. Design of Graphene-based Adsorbents and Its Removal of Antibiotics in Aqueous Solution. Acta Phys-Chim Sin. 2019;35:709-24.

[12] Yahya N, Aziz F, Jamaludin NA, Mutalib MA, Ismail AF, Salleh WNW, et al. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. J Environ Chem Eng. 2018;6:7411-25.

[13] Chen L, Li YH, Du QJ, Wang ZH, Xia YZ, Yedinak E, et al. High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal. Carbohyd Polym. 2017;155:345-53.

[14] Yu F, Li Y, Han S, Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. Chemosphere. 2016;153:365-85.

[15] Thomas VJ, Ramaswamy S. Application of Graphene and Graphene Compounds for Environmental Remediation. Sci Adv Mater. 2016;8:477-500.

[16] Wang H, Chen YN, Wei YM. A novel magnetic calcium silicate/graphene oxide composite material for selective adsorption of acridine orange from aqueous solutions. Rsc Adv. 2016;6:34770-81.

[17] Lotfi Z, Mousavi HZ, Sajjadi SM. Covalently bonded double-charged ionic liquid on magnetic graphene oxide as a novel, efficient, magnetically separable and reusable sorbent for extraction of heavy metals from medicine capsules. Rsc Adv. 2016;6:90360-70.

[18] Yang KJ, Wang J, Chen XX, Zhao Q, Ghaffar A, Chen BL. Application of graphene-based materials in water purification: from the nanoscale to specific devices. Environ Sci-Nano. 2018;5:1264-97.

[19] Sava D, Gudovan D, Gudovan IA, Sonmez M, Ficai A, Andronescu E. Graphene Oxide from Current Perspectives to Future Applications. World Congress on New Technologies. Rome, Italy2017. p. 1-8.

[20] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog Polym Sci. 2008;33:399-447.

[21] Xiang YJ, Xu ZY, Wei YY, Zhou YY, Yang X, Yang Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors. J Environ Manage. 2019;237:128-38.

[22] Zhu HT, Chen T, Liu JQ, Li D. Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. Rsc Adv. 2018;8:2616-21.

[23] Wang XB, Zhu LH, Wan LB, Tang HQ. Adsorption of bisphenolic xenoestrogens on graphene: A peculiar adsorbate concentration dependence on the conformation of graphene. J Environ Chem Eng. 2016;4:2333-41.

[24] Yang J, Li HY, Ran Y, Chan KM. Distribution and bioconcentration of endocrine disrupting chemicals in surface water and fish bile of the Pearl River Delta, South China. Chemosphere. 2014;107:439-46.

[25] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, Zhang M, Chen H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. Chem Eng J. 2014;236:39-46.

[26] Yu LL, Luo ZF, Zhang YY, Wu SC, Yang C, Cheng JH. Contrastive removal of oxytetracycline and chlortetracycline from aqueous solution on Al-MOF/GO granules. Environ Sci Pollut R. 2019;26:3685-96.

[27] Indherjith S, Karthikeyan S, Monica JHR, Kumar KK. Graphene oxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: An alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin. Sep Sci Technol. 2019;54:667-74.

[28] Yadav S, Goel N, Kumar V, Tikoo K, Singhal S. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation. Environ Sci Pollut R. 2018;25:2942-57.

[29] Ray SK, Majumder C, Saha P. Functionalized reduced graphene oxide (fRGO) for removal of fulvic acid contaminant. Rsc Adv. 2017;7:21768-79.

[30] Dong SN, Sun YY, Wu JC, Wu BJ, Creamer AE, Gao B. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. Chemosphere. 2016;150:759-64.

[31] Banerjee P, Das P, Zaman A, Das P. Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of Ibuprofen from aqueous solutions: Evaluation of process kinetics and thermodynamics. Process Saf Environ. 2016;101:45-53.

[32] Kyzas GZ, Koltsakidou A, Nanaki SG, Bikiaris DN, Lambropoulou DA. Removal of betablockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. Sci Total Environ. 2015;537:411-20.

[33] Nasreen SAAN, Sundarrajan S, Nizar SAS, Ramakrishna S. Nanomaterials: Solutions to Water-Concomitant Challenges. Membranes. 2019;9.

[34] Cui LM, Guo XY, Wei Q, Wang YG, Gao L, Yan LG, et al. Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism. J Colloid Interf Sci. 2015;439:112-20.

[35] Kumar S, Nair RR, Pillai PB, Gupta SN, Iyengar MAR, Sood AK. Graphene Oxide-MnFe2O4 Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. Acs Appl Mater Inter. 2014;6:17426-36. [36] Najafabadi HH, Irani M, Rad LR, Haratameh AH, Haririan I. Removal of Cu2+, Pb2+ and Cr6+ from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent. Rsc Adv. 2015;5:16532-9.

[37] Harijan DKL, Chandra V. Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium. J Environ Chem Eng. 2016;4:3006-12.

[38] Madadrang CJ, Kim HY, Gao GH, Wang N, Zhu J, Feng H, et al. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal. Acs Appl Mater Inter. 2012;4:1186-93.

[39] Vu HC, Dwivedi AD, Le TT, Seo SH, Kim EJ, Chang YS. Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control. Chem Eng J. 2017;307:220-9.

[40] Naghizadeh A, Ghasemi F, Derakhshani E, Shahabi H. Thermodynamic, kinetic and isotherm studies of sulfate removal from aqueous solutions by graphene and graphite nanoparticles. Desalin Water Treat. 2017;80:247-54.

[41] Vasudevan S, Lakshmi J. The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution. Rsc Adv. 2012;2:5234-42.

[42] Cui LM, Wang YG, Gao L, Hu LH, Wei Q, Du B. Removal of Hg(II) from aqueous solution by resin loaded magnetic beta-cyclodextrin bead and graphene oxide sheet: Synthesis, adsorption mechanism and separation properties. J Colloid Interf Sci. 2015;456:42-9.

[43] Chen X, Zhou SK, Zhang LM, You TT, Xu F. Adsorption of Heavy Metals by Graphene Oxide/Cellulose Hydrogel Prepared from NaOH/Urea Aqueous Solution. Materials. 2016;9.

[44] Zhao CQ, Hong PD, Li YJ, Song XM, Wang YG, Yang YS. Mechanism of adsorption of tetracycline-Cu multi-pollutants by graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). J Chem Technol Biot. 2019;94:1176-86.

[45] Zhang CY, Luan JD, Chen W, Ke X, Zhang HJ. Preparation of graphene oxidemontmorillonite nanocomposite and its application in multiple-pollutants removal from aqueous solutions. Water Sci Technol. 2019;79:323-33.

[46] Wang J, Huang TF, Zhang L, Yu QJ, Hou LA. Dopamine crosslinked graphene oxide membrane for simultaneous removal of organic pollutants and trace heavy metals from aqueous solution. Environ Technol. 2018;39:3055-65.

[47] Zare-Dorabei R, Ferdowsi SM, Barzin A, Tadjarodi A. Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2 '-dipyridylamine: Central composite design optimization. Ultrason Sonochem. 2016;32:265-76.

[48] Naeem H, Ajmal M, Qureshi RB, Muntha ST, Farooq M, Siddiq M. Facile synthesis of graphene oxide-silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity. J Environ Manage. 2019;230:199-211.

[49] Sun K, Li ZH. Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning. Express Polym Lett. 2011;5:342-61.

[50] Foster LJR, Ho S, Hook J, Basuki M, Marcal H. Chitosan as a Biomaterial: Influence of Degree of Deacetylation on Its Physiochemical, Material and Biological Properties. Plos One. 2015;10.

[51] Wang L, Ryan AJ. Introduction to electrospinning. Woodhead Publ Mater. 2011:3-33.

[52] Chen YQ, Chen LB, Bai H, Li L. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broadspectrum adsorbents for water purification (vol 1, pg 1992, 2013). J Mater Chem A. 2014;2:13744[53] Kyzas GZ, Bikiaris DN, Seredych M, Bandosz TJ, Deliyanni EA. Removal of dorzolamide from biomedical wastewaters with adsorption onto graphite oxide/poly(acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite. Bioresource Technol. 2014;152:399-406.

[54] Li LL, Fan LL, Sun M, Qiu HM, Li XJ, Duan HM, et al. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. Colloid Surface B. 2013;107:76-83.

[55] Travlou NA, Kyzas GZ, Lazaridis NK, Deliyanni EA. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. Chem Eng J. 2013;217:256-65.

[56] Ziani K, Oses J, Coma V, Mate JI. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. Lwt-Food Sci Technol. 2008;41:2159-65.

[57] Han DL, Yan LF, Chen WF, Li W. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. Carbohyd Polym. 2011;83:653-8.

[58] Fujita S, Sakairi N. Water soluble EDTA-linked chitosan as a zwitterionic flocculant for pH sensitive removal of Cu(II) ion. Rsc Adv. 2016;6:10385-92.

[59] Yue L, Wang J, Pan K, Zhang XM, Wang ZP, Xia WS. Preparation and Characterization of Core/Shell-type Ag/Chitosan Nanoparticles with Antibacterial Activity. B Korean Chem Soc. 2011;32:1277-81.

[60] Han W, Niu WY, Sun B, Shi GC, Cui XQ. Biofabrication of polyphenols stabilized reduced graphene oxide and its anti-tuberculosis activity. Journal of photochemistry and photobiology B, Biology. 2016;165:305-9.

[61] Wang K, Ruan J, Song H, Zhang J, Wo Y, Guo S, et al. Biocompatibility of Graphene Oxide. Nanoscale research letters. 2011;6:8.

[62] Cao L, Zhang F, Wang QG, Wu XF. Fabrication of chitosan/graphene oxide polymer nanofiber and its biocompatibility for cartilage tissue engineering. Mat Sci Eng C-Mater. 2017;79:697-701.

[63] Chen L, Jiang H, Li YM, Zimba BL, Yu XZ, Chen C, et al. Influences on mechanical properties of chitosan nanofibrous membranes induced by incorporating graphene oxide nanosheets. Mater Res Express. 2019;6.

[64] Gurunathan S, Han JW, Eppakayala V, Kim JH. Green synthesis of graphene and its cytotoxic effects in human breast cancer cells. Int J Nanomed. 2013;8:1015-27.

[65] Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu WW, Voon CH. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. Procedia Engineer. 2017;184:469-77.

[66] Li JD, Wei LF, Yu CL, Fang W, Xie Y, Zhou WQ, et al. Preparation and characterization of graphene oxide/Ag2CO3 photocatalyst and its visible light photocatalytic activity. Appl Surf Sci. 2015;358:168-74.

[67] Gea S, Sari JN, Bulan R, Piliang A, Amaturrahim SA, Hutapea YA. Chitosan/graphene oxide biocomposite film from pencil rod. J Phys Conf Ser. 2018;970.

[68] Frindy S, Primo A, Ennajih H, Qaiss AE, Bouhfid R, Lahcini M, et al. Chitosan-graphene oxide films and CO2-dried porous aerogel microspheres: Interfacial interplay and stability. Carbohyd Polym. 2017;167:297-305.

[69] M. Zong, Y. Huang, Y. Zhao, X. Sun, C. Qu, D. Luo, Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO-Fe3O4 composites, Rsc Adv. 3 23638–23648 (2013).

[70] L. Ren, S. Huang, W. Fan, T. Liu, Applied Surface Science One-step preparation of hierarchical superparamagnetic iron oxide / graphene composites via hydrothermal method, Appl. Surf. Sci. 258 1132–1138 (2011). doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.049.

[71] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman study of magnetite (Fe3O4): Laser-induced thermal effects and oxidation, J. Raman Spectrosc. 34 845 (2003).

[72] X. Liua, Y. Chen, C. Hao, J. Ye, R. Yu, D. Huang, Graphene-enhanced microwave absorption properties of Fe3O4/SiO2 nanorods, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 89 40–46 (2016). doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.006