

Academia Oamenilor de Știință din România

**RAPORT DE ACTIVITATE**

**Nr. 1**

**Materiale Carbonice în Aplicații de Mediu: Riscuri și Oportunități**

Tema de cercetare Nr. 5/2019

Director proiect



Prof. univ. dr. Ecaterina ANDRONESCU

Cercetător

Doctorand Alexa-Maria Croitoru

Universitatea Politehnica din București



Iulie 2019

## **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 apă contaminată [1]. Suplimentarea cu apă de calitate devine din ce în ce mai dificil de realizat datorită poluării cauzate de activități industriale, agricultrale și 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 (nealterati sau metaboliți ai acestora) [3].

Prințe diferitele tipuri de poluanți ai apei, contaminanții organici și/sau anorganici precum metalele grele, antibioticele, vopselele, pesticidele, detergenții, afectează mediul înconjurător și sănătatea umană. Diversi poluanți ai apei devin o reală problema a mediului înconjurător [4]. De exemplu, contaminarea apei cu crom, ce se găsește în natură în trei forme (crom(0), crom(III) și crom(VI)) este foarte toxică și 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 și inhibarea coroziunii metalice [7]. Intoxicarea cu crom din apă de băut poate cauza dermatită, cancer sau deteriorare a ficatului și rinichilor, de aceea eliminarea Cr<sup>6+</sup> 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 (Schema 1) [2], această problemă determinând cercetătorii științifici să investigheze dezvoltarea unor noi strategii utilizând nano-adsorbanți bazați pe nanotehnologii [9, 10]. Datorită eficienței înalte și aplicabilității universale, adsorbția este considerată ca fiind una dintre cele mai promițătoare metode de eliminare a poluanților organici și anorganici [11].



Schema 1. Metode de decontaminare ale apei

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



Schema 2. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbanților

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

funcționale bogate în oxigen, biocompatibilitate bună, interacții electrostatice și hidrofobice cu substanțele, 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 și anorganici utilizând noi materiale bazate pe grafenoxid (GO) [4, 15]. Astfel, grafena și 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 și o multitudine de compuși [13, 16, 17]. Condițiile soluției (pH, puterea ionică, materialul organic și 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 în alte tipuri de aplicații: în senzori, în metode de preparare a probelor sau în tehnici analitice [19].

Chitosanul (Figura 1) 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 scăzut [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 în toată lumea în tratarea oamenilor și animalelor fiind provenite din administrarea lor dar și din surse industriale – producerea lor. Datorită faptului că majoritatea antibioticelor sunt slab metabolizate și absorbite, ele sunt eliminate din organism prin urină și fecale ca și compuși nemonificați. Dintre antibiotic, tetraciclina este unul dintre cele mai utilizate antibiotice și pentru că poate cauza rezistență bacteriană, poate reprezenta o problemă ecologică și poate amenința sănătatea umană prin bioacumulare în lanțul alimentar [22].

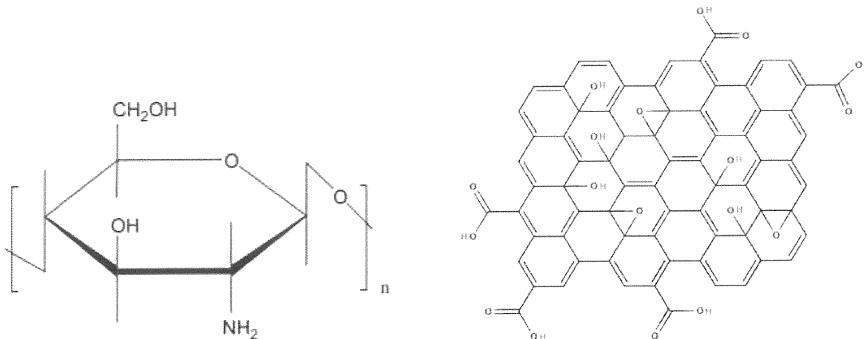


Figura 1. Formulele chimice pentru chitosan si GO

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 și mecanismele de adsorbție ai unor factori diferenți în procesul de adsorbție. Atât investigațiile anterioare cât și aplicațiile curente au fost rezumate în acest document și viitoare oportunități ale grafenoxidului sunt evaluate pentru a obține și optimiza materialele grafenice pentru capacitatea mai bună de adsorbție.

### **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 lângă 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 scăzută, dar datorită structurii aromatic complexe, prezintă stabilitate mare față de tratamentele (foto)chimice [25].

Tetracicclina (TCS), utilizată des pentru prevenirea infecțioasă atât la oameni cât și la animale, prezintă viață lungă în mediu și biodegradabilitate scăzută. Existența ei la suprafață 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 conținând granule de

aluminiu, cadru metallic organic / GO (Al-MOF/GO) pentru eliminarea TCS. După analizarea granulelor, structura și mezoporii apar a fi similari cu pudra de Al-MOF/GO. Capacitatea de adsorbție, stabilitatea în apă și performanța de separare au fost de asemenea investigate, iar rezultatele au demonstrat 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 în eliminarea TCS din soluțiile apoase [26].

GO și GO redus (rGO) au fost funcționalizate cu polisulfonă (Psf) și caracterizate pentru a demonstra capacitatea lor de adsorbție pentru eliminarea ciprofloxacinei din soluția 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  $781 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  în comparație cu  $21.486 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (rGO-Psf). Astfel, GO-Psf poate fi considerat un adsorbant bun pentru eliminarea ciprofloxacinei din mediul apelor [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 adsorbție. Rezultatele au arătat că parametri precum pH și concentrația soluției cu antibiotic sunt foarte importante în procesul de adsorbție. Adorția 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 legături 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 și poluanții organici. Bazându-ne pe date din literatură, rGO a fost funcționalizat cu un complex de fier (frGO) și acoperit pe nisip natural, având dimensiunea particulelor mai mare de  $300 \mu\text{m}$ . Complexul a fost folosit pentru adsorbția și eliminarea FA din apă uzată. Structura și morfologia GO redus, funcționalizat cu fier a fost investigată utilizând FTIR, microscopie optică, SEM, TEM și 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 scăzut, făcând acest compozit un adsorbant bun pentru înlăturarea FA din mediile apoase [29].

Pentru a dezvolta adsorbanți cu capacitate mare de purificare, Dong și 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 odată cu creșterea conținutului de GO din coloane, prezentând o capacitate de adsorbție maximă de  $256.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 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  $6 \text{ mg/l}$  la  $\text{pH}=6$ . Rezultatele au demonstrat că adsorbția ibuprofenului pe GO a fost un proces endoterm și spontan făcând GO un adsorbant eficient în îndepărțarea ibuprofenului din soluțiile apoase [31].

GO a fost, de asemenea, investigat pentru capacitatele 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  $67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  pentru propranolol și  $116 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  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 coloranți [33]. Cui și colaboratorii [34] au functionalizat xantatul cu GO magnetic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-xGO}$ ) 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  $526.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  pentru albastru de metil. Obținerea acestor valori maxime s-a datorat procesului de chelare sau procesului de schimb ionic. Recuperarea  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-xGO}$  este realizată utilizând separarea magnetică în camp magnetic scăzut în doar 1 minut. Rezultatele au demonstrat că  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-xGO}$  are potential în aplicații ale mediului înconjurător.

## **Polutanți anorganici**

Pe lângă contaminanții organici, compușii anorganici sunt de asemenea toxici pentru mediul înconjurător și sănătatea umană datorită persistenței lor, bioacumulării și a potențialului de marire [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 sorbanți care pot purifica apa [13, 36].

Harijan și colaboratorii [37] au funcționalizat GO cu polianilina (PANI-GO) pentru a determina eliminarea eficientă a Cr<sup>6+</sup> din apă. Formarea compusului a fost demonstrată prin analize FTIR și XRD. Pe măsură ce concentrația de GO crește (cu maximum de 10%), capacitatea de eliminare a Cr<sup>6+</sup> crește de asemenea. Capacitatea maximă de adsorbție pentru PANI-GO a fost 192 mg·g<sup>-1</sup> la pH=6.5 și temperatură de 30°C, adsorbția fiind completă în 20 minute. Capacitatea de adsorbție a Cr<sup>6+</sup> crește o data cu scăderea pH-ului și creșterea concentrării inițiale de Cr<sup>6+</sup>.

Acidul etilendiamino triacetic (EDTA) funcționalizat cu GO a fost utilizat ca adsorbant pentru eliminarea Pb<sup>2+</sup>. 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  $479 \pm 46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  la pH=6.8 în 20 minute. O altă caracteristică importantă a EDTA-GO este reutilizarea acestuia după tratarea cu soluție de HCl, acest lucru sugerând perspective aplicării 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-un “pat” non-toxic de alginat (mGO/bead) pentru adsorbția Cr<sup>6+</sup> și As<sup>5+</sup> din apă reziduală. Cr este printre cele mai toxice și carcinogene metale și provine din utilizarea produselor din gospodărie. Poate deteriora funcțiile și integritatea celulară prin distrugerea ADN-ului, proteinelor și 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<sup>6+</sup> cât și pentru As<sup>5+</sup> 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 cauzează probleme digestive și duc la gust amar în apă potabilă și la coroziunea țevilor de canal. 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 depășește 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<sup>-1</sup> 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 îndepărțarea fosfaților din soluțiile apoase [41].

Mercurul, unul dintre cele mai toxice metale grele este eliberat în mediu prin lanțul alimentar. Intoxicările cu mercur pot duce la gingivită, cedarea rinichilor și a ficatului, inmuierea oaselor și alte probleme. Cui și colaboratorii [42] au funcționalizat răsină cu un pat magnetic de β-ciclodextrin și GO (MCD-GO-R) și au analizat capacitatea materialului de adsorbție împotriva Hg<sup>2+</sup>. 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·g<sup>-1</sup> la 323 K și pH=7.1. Datele experimentale arată că schimbările ionic și 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 (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> și Pb<sup>2+</sup>) din soluții apoase a fost măsurat. Creșterea cantității de GO/celuloză a dus la creșterea semnificativă a capacității de adsorbție a Cu<sup>2+</sup>. De asemenea, hidrogelurile GO/celuloză pot fi reutilizate, astfel putând adsorbi alți ioni metalici toxici precum Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> [43].

### **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 și 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),  $Cu^{2+}$  și a TC-Cu folosind ca adsorbanți GO și rGO. În comparație cu rGO, adsorbția tetraciclinei utilizând GO a fost mai mare în prezența  $Cu^{2+}$ . 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,  $Cu^{2+}$  și TC-Cu, menționând faptul că puterea de adsorbție față de TC-Cu a crescut datorită cooperării dintre TC și  $Cu^{2+}$ .

Pentru a obține un nou material adsorbant compozit utilizând GO și montmorilonit Zhang și colaboratorii [45] au adăugat un agent de reticulare (clorură de stearil trimetil amoniu) în suspensia formată din montmorillonite și GO (GOMN). Nanocompozitul fabricat a fost utilizat pentru adsorbția simultană a  $Pb^{2+}$  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 capacitaților optime de adsorbție ale  $Pb^{2+}$  și PNP de  $19.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  și  $14.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  la  $\text{pH}=6$ , temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , timpul de 60 min și cantitatea de GOMN de 0.1 g. Structura de fagure a GOMN a fost responsabilă pentru adsorbția simultană a  $Pb^{2+}$  și PNP.

Respingerea moleculelor organice (albastru de metil) și puterea de adsorbție a metalelor grele ( $Pb^{2+}$ ) din soluțiile apoase au fost investigate de un grup de cercetători utilizând o membrană ultrafine de grafenoxid-polidopamină-( $\beta$ -ciclodextrin) (GPC). Rezultatele experimentale indică un coefficient de respingere excelent de 99.2% pentru albastru de metil și o capacitate de adsorbție rapidă pentru  $Pb^{2+}$  cu o valoare maximă de  $101.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  la  $\text{pH}=6$ . 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 și a metalelor grele din apele reziduale [46].

Un material adsorbant GO-2,2'-dipiridilamino (GO-DPA) a fost obținut pentru investigarea îndepărțării 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 într-un 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 baleaj 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 mulți și poate fi regenerat în mediu propice fără a-și pierde eficiența în eliminare a coloranților [48].

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

Poluanți organici – adsorbție individuală		
Adsorbant	Poluant	Referinte
Al-MOF/GO	tetraciclina	[26]
GO-Psf, rGO-Psf	ciprofloxacina	[27]
GO	ciprofloxacina, ofloxacina, ofloxacina	[28]
frGO	acid fulvic	[29]
GO	levofloxacina	[30]
GONPs	ibuprofen	[31]
GO	atenolol propranolol	[32]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -xGO	albastru de metil	[34]
Poluanți anorganici - adsorbție individuală		
PANI-GO	Cr <sup>6+</sup>	[37]
EDTA-GO	Pb <sup>2+</sup>	[38]
mGO/bead	Cr <sup>6+</sup> , As <sup>5+</sup>	[39]
grafit, grafenă	compuși sulfurici	[40]
GO	fosfați	[41]
MCD-GO-R	Hg <sup>2+</sup>	[42]
GO/celuloză	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	[43]
Poluanți organici și/sau anorganici – adsorbție simultană		
GO rGO	tetraciclina, Cu <sup>2+</sup>	[44]
GOMN	Pb <sup>2+</sup> , p-nitrofenol	[45]
GPC	Pb <sup>2+</sup> , albastru de metil	[46]
GO-DPA	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	[47]
GO-Ag	coloranți verde malachite și etil violet	[48]

### Chitosan-GO ca materiale adsorbante

Așa cum se 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, inclusive filtrare sau tratarea apei reziduale [49]. Datorită naturii sale policationice și a prezenței grupărilor amino în structură, chitosanul nu poate forma nanofibre prin procesul de electrospinning. Pentru a putea forma fibre, trebuie dizolvat în soluție 90% acid acetic, sau mixat cu alți compusii, 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 ultrafinoare 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  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  și  $Cr^{6+}$  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  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  și  $Cr^{6+}$  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  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Cr^{6+}$  a fost de 461.3, 423.8 și  $310.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  la temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , 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 performanță 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 diferenți contaminanți, incluzând coloranți 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 privește 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 chitosan. Capacitățile maxime de adsorbție pentru ionii de  $Cu^{2+}$  și  $Pb^{2+}$  au fost de  $70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  și  $90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 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 în vedere utilizarea lui, este evident că este eliminat în anumite cantități în apele reziduale, astfel reprezentă o amenințare pentru mediul înconjurător. Activitatea de adsorbție a oxidului de grafit/acid poli(acrilic) funcționalizat cu chitosan a fost evaluată pentru îndepartarea dorzolamidei din apele reziduale biomedicale. Un studiu comparativ a fost efectuat între GO/CSA și oxid de grafit și acid poliacrilic. Rezultatele au indicat o capacitate de adsorbție

mai mare în cazul GO/CSA de  $334 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  față de GO ( $175 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) și CSA ( $229 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) pH=3 [53].

Comportamentul de adsorbție în solutie apoasa față de Cr(VI) a fost investigat de către Li și colaboratorii utilizând un compozit magnetic format din 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 [54].

Travlou și colaboratorii [55] au fabricat un material compozit nou bazat pe chitosan și 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  $277 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  la  $25^\circ\text{C}$ .

### **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 viață acvatică cât și în cea umană și în mediul înconjurător. Metodele de tratare convenționale nu sunt pe deplin potrivite pentru îndepărțarea completă a contaminanților din apă 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 diferenților poluanți organici și 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 au demonstrat că au potențial ca materiale fiabile și versatile pentru tratarea apelor reziduale. Un pas foarte important il reprezintă reutilizarea adsorbantilor pentru a vedea performanța de adsorbție a

materialului și pentru câte cicluri poate fi folosit. Parametri precum pH, timp de contact, temperatură, concentrația adsorbantului, puterea ionică etc.) trebuie monitorizați și nanofibrele compozite caracterizate utilizând analize microscopice și macroscopice. Potențialul adsorbanților GO și GO-CS față de poluanți mulți 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 că 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 materiale, pentru evaluarea unor parametri precum agregarea, depunerea, sorbția și migrarea în soluțiile apoase. Cercetări suplimentare sunt de asemenea necesare pentru testarea acestor materiale în efluenți industriali.

## Bibliografie

1. Shannon, M.A., et al., *Science and technology for water purification in the coming decades*. Nature, 2008. **452**(7185): p. 301-310.
2. Bhatnagar, A. and M. Sillanpaa, *Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **152**(1-2): p. 26-38.
3. Khan, A., et al., *The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(9): p. 7938-7958.
4. Park, C.M., et al., *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**: p. 392-402.
5. Hsu, L.C., 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*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(16): p. 6202-6208.
6. Costa, M. and C.B. Klein, *Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans*. Critical Reviews in Toxicology, 2006. **36**(2): p. 155-163.
7. Cruywagen, J.J., J.B.B. Heyns, and E.A. Rohwer, *New spectrophotometric evidence for the existence of HCrO4-*. Polyhedron, 1998. **17**(10): p. 1741-1746.
8. Ramos, R.L., A.J. Martinez, and R.M.G. Coronado, *Adsorption of Chromium-(Vi) from Aqueous-Solutions on Activated Carbon*. Water Science and Technology, 1994. **30**(9): p. 191-197.
9. Zhou, C.Y., et al., *Rational design of graphic carbon nitride copolymers by molecular doping for visible-light-driven degradation of aqueous sulfamethazine and hydrogen evolution*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 186-196.
10. Wang, X.Y., A.Q. Wang, and J. Ma, *Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C3N4@MnFe2O4-graphene nanocomposites*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **336**: p. 81-92.
11. Jiang, Z., F. Yu, and J. Ma, *Design of Graphene-based Adsorbents and Its Removal of Antibiotics in Aqueous Solution*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019. **35**(7): p. 709-724.
12. Yahya, N., et al., *A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(6): p. 7411-7425.
13. Chen, L., et al., *High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal*. Carbohydrate Polymers, 2017. **155**: p. 345-353.
14. Yu, F., et al., *Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials*. Chemosphere, 2016. **153**: p. 365-385.
15. Thomas, V.J. and S. Ramaswamy, *Application of Graphene and Graphene Compounds for Environmental Remediation*. Science of Advanced Materials, 2016. **8**(3): p. 477-500.
16. Wang, H., Y.N. Chen, and Y.M. Wei, *A novel magnetic calcium silicate/graphene oxide composite material for selective adsorption of acridine orange from aqueous solutions*. Rsc Advances, 2016. **6**(41): p. 34770-34781.
17. Lotfi, Z., H.Z. Mousavi, and S.M. Sajjadi, *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 Advances, 2016. **6**(93): p. 90360-90370.
18. Yang, K.J., et al., *Application of graphene-based materials in water purification: from the nanoscale to specific devices*. Environmental Science-Nano, 2018. **5**(6): p. 1264-1297.
19. Sava, D., et al., *Graphene Oxide from Current Perspectives to Future Applications*, in *World Congress on New Technologies*. 2017: Rome, Italy. p. 1-8.

20. Crini, G. and P.M. Badot, *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(4): p. 399-447.
21. Xiang, Y.J., et al., *Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors*. Journal of Environmental Management, 2019. **237**: p. 128-138.
22. Zhu, H.T., et al., *Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers*. Rsc Advances, 2018. **8**(5): p. 2616-2621.
23. Wang, X.B., et al., *Adsorption of bisphenolic xenoestrogens on graphene: A peculiar adsorbate concentration dependence on the conformation of graphene*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(2): p. 2333-2341.
24. Yang, J., et al., *Distribution and bioconcentration of endocrine disrupting chemicals in surface water and fish bile of the Pearl River Delta, South China*. Chemosphere, 2014. **107**: p. 439-446.
25. Inyang, M., et al., *Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites*. Chemical Engineering Journal, 2014. **236**: p. 39-46.
26. Yu, L.L., et al., *Contrastive removal of oxytetracycline and chlortetracycline from aqueous solution on Al-MOF/GO granules*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**(4): p. 3685-3696.
27. Indherjith, S., et al., *Graphene oxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: An alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin*. Separation Science and Technology, 2019. **54**(5): p. 667-674.
28. Yadav, S., et al., *Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(3): p. 2942-2957.
29. Ray, S.K., C. Majumder, and P. Saha, *Functionalized reduced graphene oxide (fRGO) for removal of fulvic acid contaminant*. Rsc Advances, 2017. **7**(35): p. 21768-21779.
30. Dong, S.N., et al., *Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution*. Chemosphere, 2016. **150**: p. 759-764.
31. Banerjee, P., et al., *Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of Ibuprofen from aqueous solutions: Evaluation of process kinetics and thermodynamics*. Process Safety and Environmental Protection, 2016. **101**: p. 45-53.
32. Kyzas, G.Z., et al., *Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide*. Science of the Total Environment, 2015. **537**: p. 411-420.
33. Nasreen, S.A.A.N., et al., *Nanomaterials: Solutions to Water-Concomitant Challenges*. Membranes, 2019. **9**(3).
34. Cui, L.M., et al., *Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. **439**: p. 112-120.
35. Kumar, S., et al., *Graphene Oxide-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(20): p. 17426-17436.
36. Najafabadi, H.H., et al., *Removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent*. Rsc Advances, 2015. **5**(21): p. 16532-16539.
37. Harijan, D.K.L. and V. Chandra, *Polyaniline functionalized graphene sheets for treatment of toxic hexavalent chromium*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(3): p. 3006-3012.
38. Madadrang, C.J., et al., *Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1186-1193.

39. Vu, H.C., et al., *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*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 220-229.
40. Naghizadeh, A., et al., *Thermodynamic, kinetic and isotherm studies of sulfate removal from aqueous solutions by graphene and graphite nanoparticles*. Desalination and Water Treatment, 2017. **80**: p. 247-254.
41. Vasudevan, S. and J. Lakshmi, *The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution*. Rsc Advances, 2012. **2**(12): p. 5234-5242.
42. Cui, L.M., et al., *Removal of Hg(II) from aqueous solution by resin loaded magnetic beta-cyclodextrin bead and graphene oxide sheet: Synthesis, adsorption mechanism and separation properties*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. **456**: p. 42-49.
43. Chen, X., et al., *Adsorption of Heavy Metals by Graphene Oxide/Cellulose Hydrogel Prepared from NaOH/Urea Aqueous Solution*. Materials, 2016. **9**(7).
44. Zhao, C.Q., et al., *Mechanism of adsorption of tetracycline-Cu multi-pollutants by graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO)*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2019. **94**(4): p. 1176-1186.
45. Zhang, C.Y., et al., *Preparation of graphene oxide-montmorillonite nanocomposite and its application in multiple-pollutants removal from aqueous solutions*. Water Science and Technology, 2019. **79**(2): p. 323-333.
46. Wang, J., et al., *Dopamine crosslinked graphene oxide membrane for simultaneous removal of organic pollutants and trace heavy metals from aqueous solution*. Environmental Technology, 2018. **39**(23): p. 3055-3065.
47. Zare-Dorabei, R., et al., *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*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **32**: p. 265-276.
48. Naeem, H., et al., *Facile synthesis of graphene oxide-silver nanocomposite for decontamination of water from multiple pollutants by adsorption, catalysis and antibacterial activity*. Journal of Environmental Management, 2019. **230**: p. 199-211.
49. Sun, K. and Z.H. Li, *Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning*. Express Polymer Letters, 2011. **5**(4): p. 342-361.
50. Foster, L.J.R., et al., *Chitosan as a Biomaterial: Influence of Degree of Deacetylation on Its Physiochemical, Material and Biological Properties*. Plos One, 2015. **10**(8).
51. Wang, L. and A.J. Ryan, *Introduction to electrospinning*. Electrospinning for Tissue Regeneration, 2011: p. 3-33.
52. Chen, Y.Q., et al., *Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification (vol 1, pg 1992, 2013)*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(33): p. 13744-13744.
53. Kyzas, G.Z., et al., *Removal of dorzolamide from biomedical wastewaters with adsorption onto graphite oxide/poly(acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite*. Bioresource Technology, 2014. **152**: p. 399-406.
54. Li, L.L., et al., *Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2013. **107**: p. 76-83.
55. Travlou, N.A., et al., *Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal*. Chemical Engineering Journal, 2013. **217**: p. 256-265.