

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THUỐC NHUỘM RR195
TRONG DUNG DỊCH NƯỚC TRÊN VẬT LIỆU GRAPHEN OXIT VÀ GRAPHEN**

Đến toà soạn 8 - 7 – 2015

Hà Quang Ánh, Quản Thị Thu Trang, Vũ Đình Ngọ

Đại học Công nghiệp Việt Trì

Lê Thị Mai Hoa, Lê Hà Giang, Nguyễn Kế Quang, Vũ Anh Tuấn

Viện Hoá học- Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

SUMMARY

**STUDY ON DYE REACTIVE RR195 ADSORPTION ABILITY FROM
AQUEOUS SOLUTION BY GRAPHENE OXIDE AND GRAPHENE**

Graphene oxide (GO) and graphene were successfully synthesized by oxidation of natural graphite, exfoliated and followed by thermal reduction. The products were characterized by BET and FTIR. The adsorption equilibrium and kinetics of dye Reactive Red 195 (RR195) on the graphene oxide and graphene were then examined at 30 °C and pH of 5.5. Adsorption isotherm of the RR195 on the graphene oxide and graphene were determined and correlated with common isotherm equations. The equilibrium data for RR195 adsorption well fit to the Langmuir model, with maximum RR195 adsorption capacities of graphene and graphene oxide were 250 mg/g; 212.7mg/g and 58.8 mg/g, respectively. Two simplified kinetic models including pseudo-first-order and pseudo-second-order equation were used to investigate the adsorption processes. The adsorption of RR195 on graphene oxide and graphene obeys described by the pseudo-second-order equation.

Keywords: *Graphene oxide, Graphene, Adsorption, Isotherms, Kinetics*

1. MỞ ĐẦU

Thành phần chủ yếu trong nước thải của các cơ sở công nghiệp dệt may, cao su, giấy, mỹ phẩm,... chủ yếu là các chất màu, thuốc nhuộm hoạt tính, các ion kim loại nặng và các chất hữu cơ,... Thuốc nhuộm trong nước thải rất khó phân hủy vì chúng có độ bền cao với ánh sáng, nhiệt và các tác

nhân oxy hoá. Nhiều phương pháp được áp dụng nhằm loại bỏ thuốc nhuộm ra khỏi môi trường nước như: kết tủa hóa học, hấp phụ, trao đổi ion, keo tụ và sử dụng màng tách [1-3]. Trong số đó phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp được áp dụng rộng rãi và mang lại hiệu quả cao. Những năm gần đây, graphen (rGO) và các

vật liệu tổng hợp từ rGO được đặc biệt quan tâm do đặc điểm cấu trúc độc đáo nên có tính chất hấp phụ vượt trội, hơn nữa chi phí để sản xuất rGO từ graphite tự nhiên thấp hơn so với vật liệu nano cacbon ống [4]. rGO là một vật liệu cacbon mới, có cấu trúc lớp (một hoặc vài lớp), chiều dày mỗi lớp bằng kích thước nguyên tử cacbon, các nguyên tử cacbon với liên kết sp^2 tạo thành mạng tinh thể dạng tổ ong [5]. Có nhiều phương pháp tổng hợp rGO, phổ biến nhất vẫn là phương pháp hóa học dựa trên quá trình oxi hóa graphite để tạo thành graphene oxit (GO) và quá trình khử hóa học GO thành rGO sử dụng các tác nhân khử phù hợp [4]. Một số nhà nghiên cứu đã sử dụng GO, rGO để xử lý các chất màu như: Metylen blue [6], methyl violet, orange-G, rhodamine-B [7], methyl orange [8], Red X-GRL [9], Cationic Basic Red 12 (BR 12) và Basic Red 46 (BR 46) [10]. Đến nay chưa có công trình nào công bố về sử dụng GO và rGO để loại bỏ thuốc nhuộm hoạt tính anion (dye Reactive Red RR195) ra khỏi dung dịch nước. Trong công trình này, chúng tôi chọn thuốc nhuộm hoạt tính RR195 làm chất màu mô hình để nghiên cứu khả năng loại bỏ chất màu cũng như động học quá trình hấp phụ trên GO bóc tách lớp bằng kỹ thuật vi sóng (GOVS), GO bóc tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm (GOSA) và rGO khử nhiệt từ GOVS.

2. THỰC NGHIỆM

Tổng hợp GOVS, GOSA và rGO

GO được tổng hợp dựa trên phương pháp Hummer [11] đã được cải tiến bằng việc sử dụng tác nhân oxi hóa H_2SO_4 và $KMnO_4$ đã trình bày trong [12]. Sản phẩm GO được tách lớp bằng lò vi sóng có công suất 700

W, thời gian 2 phút (GOVS) và tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm, thời gian 1 giờ (GOSA). Sản phẩm GOVS và GOSA được sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60 °C thời gian 12 giờ.

GOVS được cho vào ống thạch anh đường kính 3 cm có dòng N_2 (99,99%) đi qua, hệ thiết bị này được đặt trong lò và gia nhiệt lên 600 °C trong 1 giờ. Tốc độ khí N_2 : 15-20 ml/s, tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút. Sản phẩm thu được bảo quản trong bình kín. Hiệu suất của quá trình đạt từ 50-60%.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ RR195 của vật liệu GOVS, GOSA và rGO

Đẳng nhiệt hấp phụ của RR195 trên GOVS, GOSA và rGO được tiến hành theo phương pháp tĩnh. Tốc độ khuấy 250 v/p, nồng độ ban đầu của RR195 được thay đổi từ 100-500 mg/L. pH của dung dịch được khảo sát từ 4-10, nhiệt độ (30 ± 1) °C, khối lượng chất hấp phụ 0,08 g, thể tích dung dịch 0,1 L, sau từng khoảng thời gian t lấy mẫu lọc tách chất rắn đem dung dịch thu được phân tích trên máy quang phổ UV-Vis (LAMBDA 35 UV/Vis) dựa trên pic ở bước sóng $\lambda=542$ nm. Dung lượng hấp phụ ở thời điểm t được xác định theo công thức:

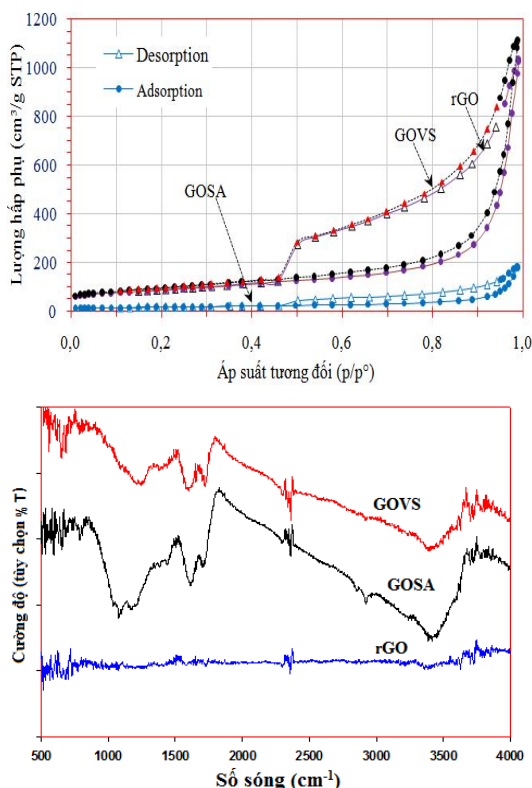
$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

Trong đó Q_t : lượng chất đã bị hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), C_0 : Nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (mg/l), C_t : Nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm t (mg/l), V : Thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l), W : Khối lượng chất hấp phụ (g).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu GOVS, GOSA và rGO

Các kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂ (BET, đo trên máy ChemBET-3000) (hình 1) và phổ hồng ngoại FTIR (đo trên máy FT/IR-4100) của các mẫu GOVS, GOSA và rGO được đưa ra trên hình 2.



Hình 1a: Đẳng nhiệt hấp phụ BET của GOSA, GOVS và rGO

Hình 1b: Phổ FTIR của GOSA, GOVS và rGO

Hình 1a cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của GOVS, GOSA và rGO có dạng tip IV, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc lớp. Sự xuất hiện đường trễ chứng tỏ có sự ngưng tụ mao quản. Các thông số đặc trưng của GOSA, GOVS và rGO được trình bày ở bảng 1. Từ bảng 1 kết quả cho thấy so với GOSA thì GOVS và rGO có diện tích bề mặt riêng và thể tích xốp lớn gấp 5-6 lần. Cả 3 mẫu GOVS,

GOSA và rGO có hệ mao trung bình. Đường kính mao quản của cả ba vật liệu đều nằm trong khoảng từ 8-22 nm. Những kết quả này cũng phù hợp với các kết quả đã được công bố [15].

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của GOSA, GOVS và rGO

Thông số	GOSA	GOVS	rGO
S_{BET} (m ² /g)	56	331	300
V_{vi} mao quản (cm ³ /g)	0,0004	0,0015	0,018
V_{mao} quản TB (cm ³ /g)	0,283	1,781	1,596
d_{mao} quản (nm)	9,6-21,4	7,8-21,1	8,8-22,5

S_{BET} : Diện tích bề mặt tính theo BET

V_{mao} quản: Thể tích mao quản tính từ nhánh giải hấp phụ bằng phương pháp BJH

d_{mao} quản: Đường kính mao quản tính từ nhánh giải hấp phụ bằng phương pháp BJH

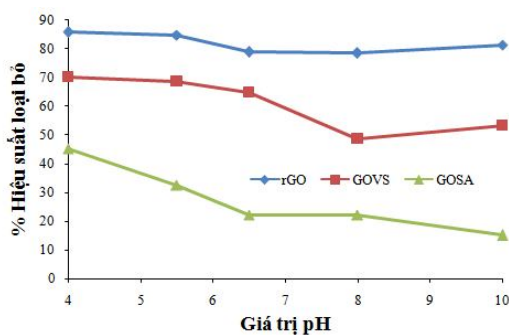
Hình 1b mô tả phổ FTIR của GOSA, GOVS và rGO. Quan sát phổ FTIR của GOSA cho thấy sự tồn tại của nhóm cacbonyl -C=O (1700-1730 cm⁻¹) [16]. Các pic nằm trong khoảng 1200-1250 cm⁻¹ đặc trưng cho sự tồn tại của liên kết C-O [14]. Các pic nằm trong khoảng 1500-1600 cm⁻¹ đặc trưng cho sự tồn tại của liên kết C=C trong các hợp chất aromatic [14]. Ngoài ra còn thấy sự có mặt của các nhóm -OH với pic nằm trong khoảng từ 3400 -3850 và 1061 cm⁻¹ [16]. Với GOVS các pic có sự dịch chuyển nhẹ, pic nằm trong khoảng 3460– 3500 cm⁻¹ vẫn đặc trưng cho nhóm hydroxyl (-OH), pic 1633 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=C, pic nằm trong khoảng 1168 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -C-O, pic nằm

trong khoảng 1728 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm cacbonyl C=O [17]. Tuy nhiên cường độ các pic này đều giảm đi so với GOSA. Đối với rGO các dải đặc trưng cho nhóm chức hầu như không xuất hiện trên bề mặt của vật liệu. Một điều đặc biệt có thể nhận thấy khi quan sát phổ FTIR của cả 03 vật liệu GOVS, GOSA và rGO đều thấy sự xuất hiện của một pic rất lớn tại khoảng 2400 cm^{-1} , pic này đặc trưng cho liên kết giữa GO và CO_2 [17]. Giải thích cho điều này là do trong khoảng nhiệt độ từ $50\text{--}120^\circ\text{C}$, GO dễ dàng hình thành liên kết với CO_2 liên kết này bị phá vỡ khi nhiệt độ $>210^\circ\text{C}$ [18], ở đây quá trình xảy ra tại 60°C trong chân không thấp vì vậy CO_2 vẫn còn sự tồn tại liên kết với GO.

3.2. Quá trình hấp phụ RR195 trên GOVS, GOSA và rGO

a/Ảnh hưởng pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ RR195 trên GOVS, GOSA và rGO được mô tả trên hình 2.

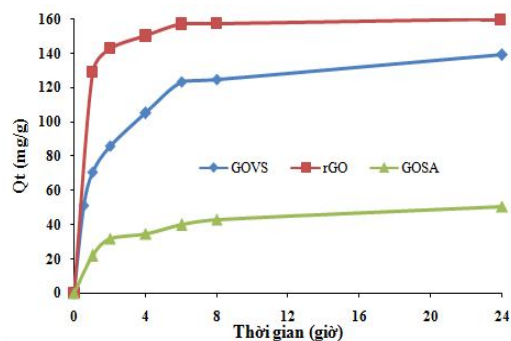


Hình 2: Ảnh hưởng pH đến dung lượng hấp phụ RR195 của GOVS, GOSA và rGO

Hình 2 cho thấy: khi thay đổi pH từ 4 tới 10, hiệu suất hấp phụ RR195 của rGO thay đổi không đáng kể. Điều này là do bề mặt của rGO hầu như đã bị khử hết các nhóm chức do vậy sự hấp phụ RR195 chủ yếu xảy ra do các tâm hấp phụ và các liên kết

mạnh giữa nhân thơm trong cấu trúc RR195 với liên kết $\pi\text{--}\pi$ của rGO [19]. Đối với GOVS và GOSA pH ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ RR195, pH càng cao dung lượng hấp phụ càng giảm, điều này là do pH càng lớn thì bề mặt GOSA và GOVS càng âm do vậy làm tăng lực đẩy đối với các anion âm RR195 nên hiệu suất hấp phụ giảm mạnh. Chúng tôi tiến hành chọn pH= 5,5 cho quá trình hấp phụ vì khi pH quá thấp ($\text{pH}<5$) thì sẽ làm giảm khả năng ứng dụng vào thực tiễn vì các máy móc thiết bị sẽ dễ dàng bị ăn mòn trong điều kiện pH quá thấp.

b/Đẳng nhiệt hấp phụ RR195 trên GOVS, GOSA và rGO



Hình 3: Sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ RR195 theo thời gian tại nồng độ 200 mg/L Hình 3 cho thấy tốc độ và dung lượng hấp phụ các anion RR195 trên ba vật liệu hấp phụ có chiều hướng giảm dần theo thứ tự $\text{rGO}>\text{GOVS}>\text{GOSA}$. Giải thích cho điều này là do: đối với rGO quá trình khử nhiệt đã làm mất đi một phần lớn các nhóm chức mang điện âm trên bề mặt, do vậy bề mặt của rGO ít âm hơn so với GO, khi đó các ion âm RR195 dễ dàng tiếp cận với các tâm hấp phụ trên bề mặt rGO hơn so với GO. Mặt khác, quá trình khử nhiệt làm tăng các liên kết $\pi\text{--}\pi$ của sp^2C và sp^3C [13,20] các liên kết này có ái lực lớn đối với các nhân

thơm trong thuốc nhuộm hoạt tính RR195 do vậy tốc độ hấp phụ diễn ra nhanh và dung lượng hấp phụ cũng tăng lên. Đối với GOVS và GOSA trên bề mặt vẫn còn tồn tại các nhóm chức tích điện âm nên xảy ra hiệu ứng đẩy đối với các ion âm RR195 do vậy tốc độ và dung lượng thấp hơn.

Kết quả xác định nồng độ cân bằng (C_e) của RR195 trên ba vật liệu GOVS, GOSA và

rGO được trình bày ở bảng 2. Từ kết quả thu được chúng tôi xây dựng mối quan hệ giữa Q_e và C_e theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Phân tích các dữ liệu từ đường đẳng nhiệt cho ta các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich của GOVS, GOSA và rGO được trình bày trong bảng 3.

Bảng 2: Dung lượng hấp phụ RR195 ở các nồng độ ban đầu khác nhau

C_o (mg/L)	C_e – GOVS (mg/L)	C_e - GOSA (mg/L)	C_e - rGO (mg/L)
100	31,29	67,35	15,32
200	88,66	159,55	71,87
300	166,89	257,34	138,30
400	253,77	353,82	215,69
500	340,98	450,68	311,30

Bảng 3: Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich của RR195 trên GOVS, GOSA và rGO

Đẳng nhiệt	GOSA	GOVS	rGO
Langmuir			
Q_{Max} (mg/g)	58,8	212,7	250
K_L (L/mg)	0,04	0,022	0,025
R^2	0,994	0,999	0,997
R_L	0,047	0,079	0,074
Freundlich			
$1/n$	0,164	0,325	0,279
$K_f [(mg/g)(mg/l)^n]$	3,74	4,36	5,38
R^2	0,876	0,976	0,989

Các thông số trong bảng 3 cho thấy dung lượng hấp phụ RR195 cực đại (Q_{Max}) của rGO cao nhất và đạt $Q_{Max}=250$ mg/g cao hơn so với GOVS (212,7 mg/g) và GOSA (58,8 mg/g). Dung lượng hấp phụ RR195 cực đại của rGO lớn hơn GO do bề mặt

chứa các nhóm mang điện âm ít hơn và khả năng tạo liên kết π - π cao hơn. Dung lượng hấp phụ (Q_{Max}) của GOVS lớn hơn nhiều so với GOSA vì diện tích bề mặt của GOVS lớn hơn nhiều (331 m²/g) so với GOSA (56 m²/g). Kết quả trong bảng 3 cũng cho thấy

hệ số tương quan của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Freundlich ($R^2 = 0,876 - 0,989$) thấp hơn so với mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,994 - 0,997$). Do đó, có thể thấy rằng quá trình hấp phụ RR195 trên GOVS, GOSA và rGO phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

3.3. Động học quá trình hấp phụ RR195 trên GOVS và rGO

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất dạng tuyến tính:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$$

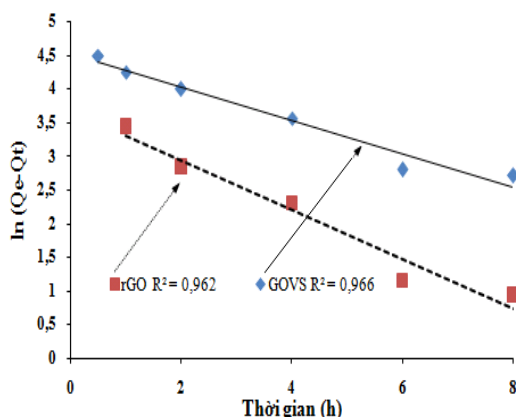
Trong đó: k_1 (h^{-1}) là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ tương tự bậc nhất; q_e , q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng và thời điểm t .

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 dạng tuyến tính:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$$

Trong đó: k_2 (mg/g.h) lần lượt là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ.

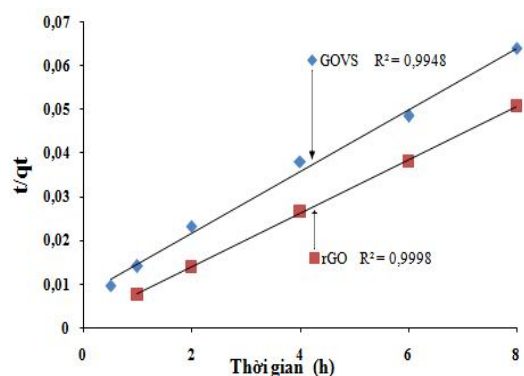
Dựa trên số liệu thực nghiệm trên hình 3, ta có thể biểu thị mối quan hệ $\ln(q_e - q_t)$ theo thời gian (động học biểu kiến bậc 1) và t/q_t theo thời gian (động học biểu kiến bậc 2) được thể hiện ở hình 4 và hình 5.



Hình 4: Mối quan hệ $\ln(q_e - q_t)$ theo thời gian (động học biểu kiến bậc 1)

Hình 4 cho thấy giá trị hệ số tương quan R^2 của 2 đường biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(q_e - q_t)$ vào thời gian nhỏ hơn 1. Đường có giá trị R^2 lớn nhất là $R^2 = 0,966$.

Hình 5 cho thấy với phương trình động học biểu kiến bậc 2, cả hai giá trị R^2 ứng với hai đường biểu diễn của GOVS và rGO đều xấp xỉ gần bằng 1. Từ các số liệu động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 ta có thể khẳng định rằng động học hấp phụ RR195 trên GO và rGO tuân theo động học biểu kiến bậc 2. Để khẳng định thêm chúng tôi so sánh thêm các thông số tính toán lý thuyết và thông số thu được từ thực nghiệm. Kết quả được trình bày ở bảng 4. Các kết quả trong bảng 4 cho thấy dung lượng hấp phụ tính toán theo lý thuyết và thực nghiệm bậc 1 có sự chênh lệch rất lớn trong khi đó sự chênh lệch dung lượng hấp phụ tính toán theo lý thuyết và thực nghiệm bậc 2 là không đáng kể, điều này khẳng định một lần nữa quá trình hấp phụ RR195 trên GOVS và rGO tuân theo động học biểu kiến bậc 2.



Hình 5: Mối quan hệ t/q_t theo thời gian (động học biểu kiến bậc 2)

Bảng 4: Một số tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2

Nồng độ mg/L	Dạng phương trình động học bậc 1	R_1^2	k_1 (h ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_{e, cal}$ (mg/g)
GOVS/200	$\ln(q_e - q_i) = 4,514 - 0,247.t$	0,966	0,247	140,01	90,03
rGO/200	$\ln(q_e - q_i) = 3,678 - 0,368.t$	0,962	0,368	160,16	39,12
Nồng độ mg/L	Dạng phương trình động học bậc 2	R_2^2	k_2 (g/mg.h)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_{e, cal}$ (mg/g)
GOVS/200	$t/q_t = 0,0077 + 0,0071t$	0,999	0,0065	140,01	140,84
rGO/200	$t/q_t = 0,0018 + 0,0061t$	0,995	0,0206	160,16	163,93

$q_{e, cal}$: giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán theo phương trình động học

$q_{e, exp}$: giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng theo thực nghiệm

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công GO bằng phương pháp oxi hoá từ graphit tự nhiên, tách lớp bằng kỹ thuật siêu âm và vi sóng. rGO được điều chế bằng cách khử nhiệt GO tổng hợp được.

- Vật liệu GOVS, GOSA và rGO đều có khả năng hấp phụ RR195. Tốc độ và dung lượng hấp phụ các anion RR195 trên ba vật liệu hấp phụ giảm dần theo thứ tự rGO>GOVS>GOSA. Hấp phụ RR195 trên GOVS, GOSA và rGO phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Thông số động học thu được từ thực nghiệm và tính toán lý thuyết khẳng định hấp phụ RR195 trên GOVS và rGO tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Nhuệ. (2005) *Xử lý nước cấp và nước thải dệt nhuộm*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.

2. Mustafa T. Yagub. (2014) *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, **209**, 172–184.

3. Esther Forgacs. (2004) *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*, Environment International **30**, 953 – 971.

4. By Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff. (2010) *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications*, Adv. Mater, **22**, 3906–3924.

5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, **306**, 666–669 (2004).

6. Liu, T., Li, Y. H., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., et al. (2012) *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene*. Colloids and Surfaces B, **90**, 197–203.

7. Ramesha, G. K., Vijayakumar, A., Muralidhara, H. B., & Sampath. S. (2011) *Graphene and graphene oxide as*

effective adsorbents towards anionic and cationic dyes. Journal of Colloid and Interface Science, **361**, 270–277.

8. Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J., (2011) *Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties*, J. Solid State Chem., **184**, 953–958.

9. H. LI et al., (2011) *Adsorption of Cationic Red X-GRL from Aqueous Solutions by Graphene: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study*, Chem. Biochem. Eng. Q., **25(4)**, 483–491.

10. Omid Moradi et al. (2015) *Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry xxx xxx–xxx.

11. W.S. Hummers Jr., R.E. Offerman. (1958) *Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1339.

12. Tuan A. Vu, et al. (2014) *Synthesis, characterization and ability of arsenic removal by graphene oxide and Fe₃O₄/GO nanocomposite*, Journal of chemistry, **6A**, 143–148.

13. Abhijit Ganguly, Surbhi Sharma, Pagona Papakonstantinou, Jeremy Hamilton. (2011) *Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies*, J. Phys. Chem. C, **115 (34)**, 17009–17019.

14. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff. (2010) *The chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev, **39**, 228–240.

15. Wufeng Chen, Lifeng Yan. (2010) *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure*, Nanoscale, **2**, 559–563.

16. Gao.Y, Li. Y, Zhang. L, Huang. H, Hu. J, Shah. S.M, Su. X. (2012) *Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide*, J. Colloid Interf. Sci., **368**, 540–546.

17. Pham VH, Cuong TV, Hur SH, Oh E, Kim EJ, Shin EW, Chung JS. (2011) *Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone*, J Mater Chem, **21**, 3371–3377.

18. Siegfried Eigler, Christoph Dotzer, Andreas Hirsch, Michael Enzelberger, Paul Müller. (2012) *Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide*, Chem. Mater, **24 (7)**, 1276–1282.

19. Ramesha. G.K, Vijaya Kumara A, Muralidhara H.B, Sampath S. (2011) *Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes*, Journal of Colloid and Interface Science, **361 (1)**, 270–277 (2011).

20. Hae-MiJu, Sung-Ho Choi, Seung Hun Huh. (2010) *X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes*, Journal of the Korean Physical Society, **57(6)**, 1649–1652.