

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU AEROGEL SẮT TỪ TRÊN NỀN GRAPHENE ỨNG DỤNG LOẠI BỎ 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn 15-05-2024

**Nguyễn Thị Thu Hằng*, Cao Phương Anh, Vũ Minh Châu, Đặng Minh Quang,
Nguyễn Thị Thu Lý**

*Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga,
63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: ntthuhang2501@gmail.com

SUMMARY

STUDY MAKE MATERIAL MAGNETIC AEROGEL ON GRAPHENE-BASED APPLICATION TO REMOVAL 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID IN WATER

In this article, material magnetic aerogel on graphene was prepared success by hydrothermal method and its properties were evaluated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy/X-ray energy dispersive spectroscopy (FESEM/EDX), infrared spectroscopy (FT-IR), and vibration sample magnetization (VSM). The results show that the magnetic iron oxide nanoparticles have a uniform morphology, an average particle size of about 50-100 nm, are well dispersed on the graphene base, and the material's magnetism reaches 20.66 emu/g. The experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) models of adsorption. Utilizing experimental data, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were evaluated. The 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) adsorption on the material was fitted to Freundlich isotherm and the maximum adsorption capacity was found to be 102.04 mg/g.

Keywords: aerogel, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, graphene, nanocomposite, hấp phụ, oxit sắt từ.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

2,4-D được phát triển trong giai đoạn Chiến tranh thế giới lần thứ II với mục đích ban đầu là tạo ra các tác nhân chiến tranh hóa học. 2,4-D là thuốc diệt cỏ có tính axit được sử dụng rộng rãi với độc tính cao [1, 2]. Nó được Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế [3] phân loại là chất có thể gây ung thư, gây đột biến và là một trong những hóa chất gây rối loạn nội tiết. Hiện nay, hoạt chất này vẫn được sử dụng

ở nhiều quốc gia trên thế giới dưới dạng đơn chất hoặc kết hợp với các hợp chất khác để tạo nên nhiều loại thuốc diệt cỏ thương mại. Cần có các phương pháp hiệu quả để loại bỏ 2,4-D để có một môi trường an toàn và lành mạnh do tính di động cao và bền vững trong môi trường nước [1]. Cho đến nay, các phương pháp như kết tủa, lắng, tuyển nổi, trao đổi ion, quá trình oxy hóa nâng cao, công nghệ oxy hóa ozone, công nghệ điện hóa và các quá trình

sinh học đã được phát triển để loại bỏ 2,4-D [1-3]. Trong số đó, hấp phụ đã được chứng minh là một phương pháp ưu việt để tiết kiệm chi phí và loại bỏ 2,4-D một cách hiệu quả và đơn giản [4]. Nhiều vật liệu hấp phụ chi phí thấp, bao gồm than hoạt tính [5], đất sét [6], nhựa [7], và hydroxit kép phân lớp [8], đã được sử dụng.

Trong những năm gần đây, các đặc tính hóa lý đặc biệt của aerogel cacbon đã thúc đẩy nghiên cứu sâu rộng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm hấp phụ kim loại nặng, dầu mỡ [9], chất xúc tác [10], thiết bị lưu trữ năng lượng [11, 12], cảm biến [13]... Các aerogel graphene oxit dị hướng có trật tự cấu trúc 3D có chức năng vận chuyển và truyền tải hoặc là chất mang [14]. Cấu trúc xốp phân lớp của nó giống như mao mạch được sắp xếp cao theo hướng thẳng đứng, cho phép chọn lọc hiệu quả để tách dầu/nước và khả năng siêu hấp thụ [15]. Tuy nhiên, việc tách các chất hấp phụ này ra khỏi dung dịch nước sau khi hấp phụ khá khó khăn. Vật liệu từ tính đã nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn vì chúng tạo điều kiện cho việc phân tách dễ dàng [16]. Đặc biệt, các hạt oxit sắt từ đã thu hút được sự chú ý đáng kể vì tính tương thích sinh học, tính ổn định hóa học, không độc hại và tính ưa nước [17]. Vì vậy, việc tổ hợp oxit sắt với các vật liệu hấp phụ thích hợp có thể dễ thu hồi bằng từ cũng như nâng cao độ ổn định và khả năng hấp phụ của chúng. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra một số kết quả tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu tổ hợp sắt từ trên nền graphene ứng dụng hấp phụ 2,4-D acid trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Graphene oxide (GO) được chế tạo từ graphite vảy 99,5%, kích thước < 50 μm (Đức) theo phương pháp Hummer, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 99,0-110,5% (Đức), NaOH

99,0% (Đức), 2,4-D acid 98% (Mỹ), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,0%, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98,0% (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ aerogel

Phân tán 0,8 g GO vào 95 mL hỗn hợp dung dịch chứa 0,2 mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Khuấy hỗn hợp trên bếp từ đồng thời nhỏ từ từ dung dịch NaOH 5M đến khi pH ~ 10. Siêu âm hệ trong 30 phút và gia nhiệt khoảng 80°C. Thêm 0,8 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, tiếp tục siêu âm 20 phút. Chuyển hỗn hợp vào bình thủy nhiệt, gia nhiệt ở 90°C trong 6 giờ để hình thành $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphen hydrogel}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GH}$). Mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GH}$ bảo quản lạnh -30°C trong 6h. Sau đó được sấy đông khô -50°C trong 48 giờ thu được vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphen aerogel}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$).

2.3. Đặc trưng tính chất vật liệu

Hình thái học của vật liệu được đánh giá thông qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét trên thiết bị Jeol - SM - 6510LV. Thành phần hóa học và đặc trưng nhóm chức được xác định thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X trên thiết bị Oxford Instrument-X-Act, nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker - D8 ADVANCE, và hồng ngoại trên thiết bị Thermo Scientific - Nicolet iS10.

2.4. Khả năng loại bỏ 2,4-D của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ aerogel

0,02 g vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ được tiếp xúc với 20 mL dung dịch 2,4-D có tốc độ 160 vòng/phút. Kết thúc quá trình hấp phụ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ 2,4-D sau xử lý bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao trên thiết bị 6340 Triple Quad LC/MS Agilent Technologies của Mỹ. Sử dụng cột Zobrax Eclipse plus C18 2,1 x 50 mm; 1,8 μm ; Dung môi pha động A: axit acetic 0,05%, B: acetonitrile; Tốc độ dòng 0,26 ml/phút. Hiệu suất loại bỏ và dung lượng hấp phụ 2,4-D của vật liệu được tính theo các công thức sau:

$$H(\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100\%$$

$$q_t = \frac{V \cdot (C_o - C_t)}{m}$$

Trong đó: C_o , C_t là nồng độ của dung dịch 2,4-D ban đầu và sau xử lý (mg/L); V là thể tích dung dịch 2,4-D (L); m là khối lượng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ aerogel (g).

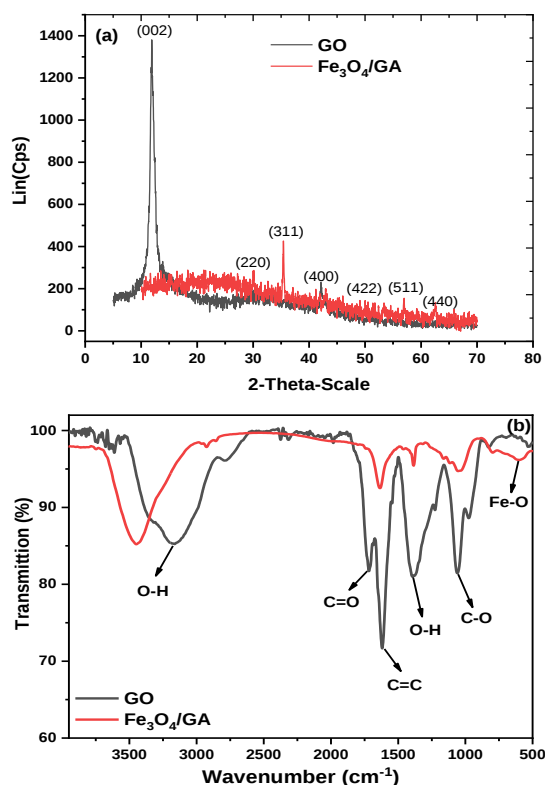
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Hình 1a cho thấy kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các vật liệu tổng hợp được. Đỉnh nhiễu xạ nhọn (002) ở $2\theta = 9,98^\circ$ tương ứng với GO [18, 19]. Sau quá trình khử hóa học bằng axit ascorbic, đỉnh (002) của GO không xuất hiện trong khi một đỉnh rộng khác khoảng $24,6^\circ$ xuất hiện. Sự không xuất hiện của đỉnh nhọn khoảng 10° có thể là do sự bong tróc của cấu trúc phân lớp của graphit oxit. Đỉnh rộng ở khoảng $24,6^\circ$ có thể được gây ra bởi sự sắp xếp lại một phần của các lớp graphen đã tách lớp để tạo thành cấu trúc tinh thể [18, 20]. Giảm đồ XRD của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ biểu thị rõ 6 peak đặc trưng của Fe_3O_4 ở các giá trị 2θ là 30, 35, 43, 53, 57 và 62 tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (220), (311), (400), (422), (511) và (440) [21, 22]. Đặc điểm này đồng nghĩa với việc Fe_3O_4 được phân tán trên bề mặt của graphen aerogel.

Các mẫu đặc trưng bởi phổ hồng ngoại FT-IR thể hiện hình 1b là các phổ tương ứng của GO, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Trong vùng 3500 cm^{-1} là nhóm O-H [20]. Các cực đại hấp phụ ở 1720 cm^{-1} tương ứng với các nhóm chức carbonyl nằm ở rìa của các tấm GO (COOH và C=O) [19]. Trong khi cực đại ở 1620 cm^{-1} được cho là các dao động C=C của khung graphen. Dao động C-O trong các nhóm hydroxyl hoặc epoxy được quan sát thấy ở 1410 cm^{-1} và 1060 cm^{-1} . Một điểm cần lưu ý rằng tất cả các cường độ

cực đại tại các dao động của các nhóm chức oxy trong $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ đều giảm so với cường độ trong GO. Điều này cho thấy việc khử thành công GO bằng axit ascorbic nhưng quá trình khử không hoàn toàn. Phổ FT-IR của Fe_3O_4 dao động đặc trưng ở khoảng 590 cm^{-1} đó là dao động của Fe-O. Đối với $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$, cường độ của các nhóm chứa oxy giảm, cho thấy GO đã khử một phần tạo rGO, hạt nano sắt từ đã liên kết với cấu trúc GO aerogel với sự xuất hiện của nhóm Fe-O tại 590 cm^{-1} .

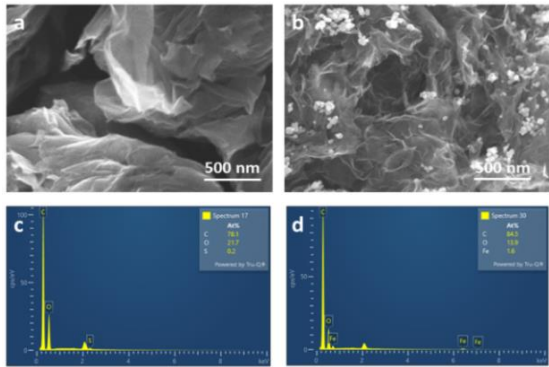


Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ XRD (a), phổ FTIR (b) của vật liệu GO và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

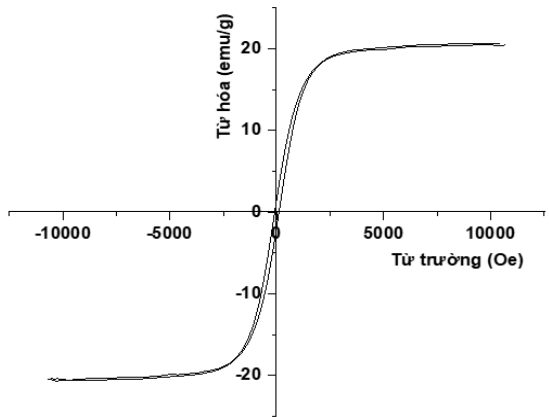
Ảnh SEM thể hiện trên hình 2a cho thấy vật liệu GO có độ xốp vừa phải, chưa có nhiều lỗ rỗng. Sau khi tổ hợp oxit sắt từ lên graphene và chuyển trạng thái từ hydrogel sang trạng thái aerogel đã thay đổi hình thái học. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ hình 2b xuất hiện nhiều khe rỗng, hạt oxit sắt từ phân tán vào trong cấu trúc vật liệu.

Phổ EDX của GO được thể hiện trong hình 2c cho thấy sự hiện diện của các

nguyên tố C và O, đảm bảo độ tinh khiết cao. Trong khi đó, phổ EDX của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ hình 2d xuất hiện thêm nguyên tố Fe ngoài hai nguyên tố C và O.



Hình 2. Ảnh SEM và phổ EDX mẫu GO (a, c) và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ (b, d)



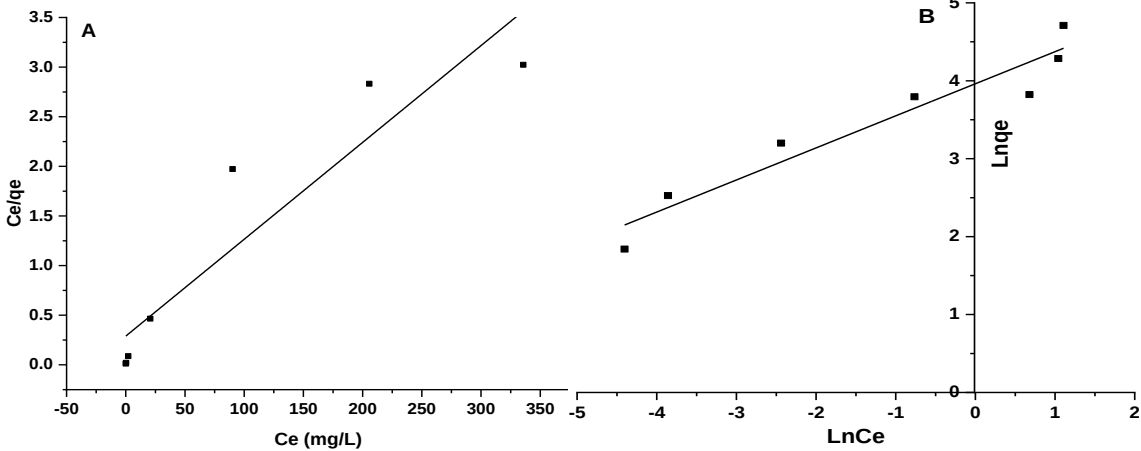
Hình 3. Đường cong trễ của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

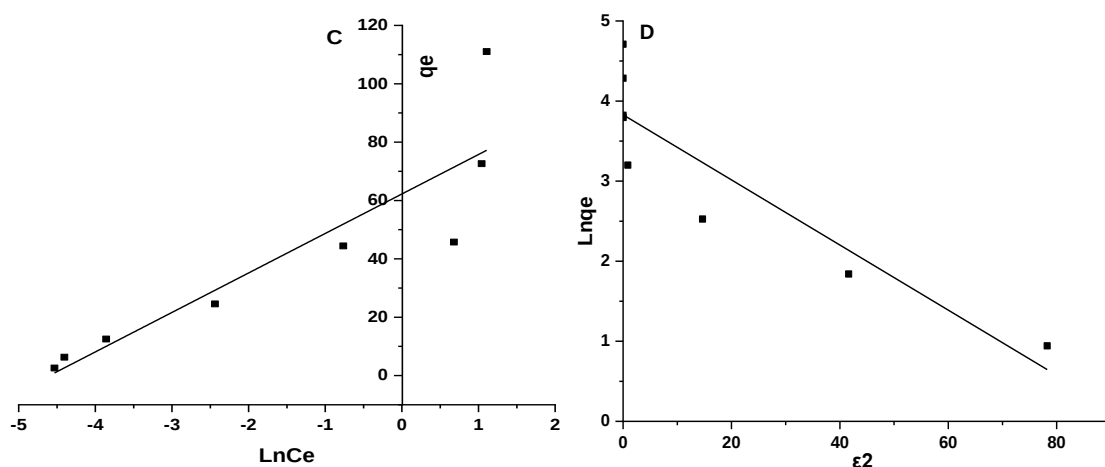
Đường cong trễ của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ được biểu diễn trên hình 3. Các hạt nano oxit sắt từ có từ độ bão hòa $M_s = 20,66$

emu/g. Chứng tỏ từ tính của vật liệu khá cao có khả năng tách ra khỏi dung dịch mẫu một cách nhanh chóng thông qua một nam châm bên ngoài, có thể ứng dụng thu hồi nhanh vật liệu trong lĩnh vực xử lý môi trường.

3.2. Đẳng nhiệt hấp phụ 2,4-D của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Tempkin và D-R được áp dụng để khảo sát quá trình hấp phụ 2,4-D của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$. Kết quả được trình bày tại hình 4 và bảng 1. Theo mô hình Freundlich, hệ số $K_F = 52,55$ cho thấy vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ có khả năng hấp phụ lớn 2,4-D và $1/n = 0,4116$ chứng tỏ bản chất quá trình hấp phụ là tương tác hóa học. Theo mô hình D-R, giá trị năng lượng hấp phụ (E) là $3,505 \text{ kJ/mol} < 8 \text{ kJ/mol}$, sự hấp phụ diễn ra theo cơ chế vật lý. Từ các giá trị hệ số hồi quy R^2 thu được trong 4 mô hình có thể thấy quá trình hấp phụ 2,4-D trên vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ ưu tiên tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich hơn cả. Điều này có nghĩa là bề mặt của vật liệu hấp phụ có lỗ xốp, hấp phụ xảy ra trên bề mặt vật liệu, giá trị $n > 1$ trong phương trình Freundlich chỉ ra rằng quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán theo mô hình Langmuir là $102,04 \text{ mg/g}$.





Hình 4. Đường tuyến tính hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (A), Freundlich (B), Tempkin (C) và D-R (D) của vật liệu Fe_3O_4/GA

Bảng 1. Các thông số các mô hình hấp phụ 2,4-D của vật liệu Fe_3O_4/GA

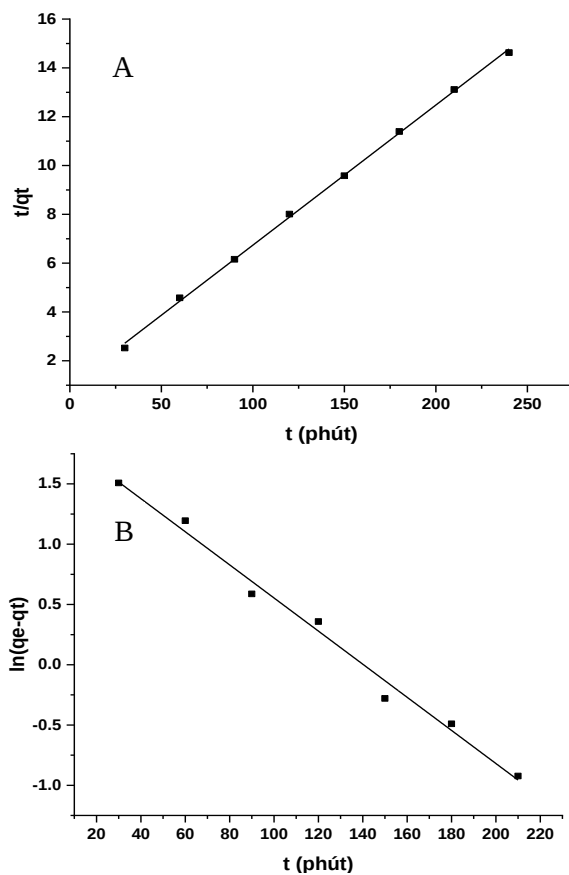
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt	Giá trị các tham số	
Langmuir	K_L (L/mg)	0,0338
	q_{max} (mg/g)	102,04
	R^2	0,8722
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	52,55
	n	2,430
	R^2	0,9221
Tempkin	K_T	99,414
	b_T (kJ/mol)	0,1807
	R^2	0,8021
D-R	q_m (mg/g)	45,989
	β	-0,0407
	R^2	0,8262
	E (kJ/mol)	3,505

3.3. Động học quá trình hấp phụ của vật liệu Fe_3O_4/GA

Động học quá trình hấp phụ 2,4-D của Fe_3O_4/GA được xây dựng theo mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 tại nồng độ 2,4-D 30 mg/L biểu diễn trên hình 5.

Hằng số tốc độ và dung lượng hấp phụ tính từ phương trình tuyến tính động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được

tổng hợp bảng 2. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ 2,4-D trên vật liệu Fe_3O_4/GA phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2.



Hình 5. Mô hình động học biểu kiến bậc 1 (A) và bậc 2 (B) của vật liệu Fe_3O_4/GA hấp phụ 2,4-D 30 mg/L

Bảng 2. Hằng số tốc độ hấp phụ, hệ số hồi quy và dung lượng hấp phụ tính theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 so với thực nghiệm

2,4-D 30 mg/L	$q_{e,exp}$ (mg/L)	16,411
Động học bậc 1	k_1 (L/h)	0,0137
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	6,869
	R^2	0,9874
Động học bậc 2	k_2 (g/mg h)	0,0033
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	17,422
	R^2	0,9992

4. KẾT LUẬN

Vật liệu Fe_3O_4/GA đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hạt nano oxit sắt từ có hình thái đồng nhất, kích thước hạt trung bình khoảng 50-100 nm, phân tán tốt trên nền graphene, từ tính của vật liệu đạt 20,66 emu/g. Dung lượng hấp phụ 2,4-D acid cực đại của vật liệu Fe_3O_4/GA đạt 102,04 mg/g. Quá trình loại bỏ 2,4-D acid bằng vật liệu diễn ra theo cơ chế hấp phụ hỗn hợp bao gồm vật lý và hóa học. Động học của quá trình tuân theo mô hình động học giả bậc 2. Vật liệu Fe_3O_4/GA có từ tính mạnh đủ để tách bỏ khỏi dung dịch bằng nam châm khả thi cho việc ứng dụng vào thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu là sản phẩm thuộc nhiệm vụ: Nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbon aerogel trên cơ sở graphen ứng dụng để xử lý chất da cam dioxin. Được hỗ trợ bởi Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga.

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của nhóm tác giả và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] V.O. Njoku, K.Y. Foo, B.H. Hameed, (2013). Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of

2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, **215-216**, 383-388.

[2] S. Bakhtiary, M. Shirvani, H. Shariatmadari, (2013). Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere*, **90**, 699-705.

[3] L. Ding, X. Lu, H. Deng, X. Zhang, (2012). Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 11226-11235.

[4] M. Sarker, I. Ahmed, S.H. Jung, (2017). Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid@ZIF-8. *Chemical Engineering Journal*, **323**, 203-211.

[5] K. Kuśmirek, M. Szala, A. Światkowski, (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, 371-378.

[6] S.F.A. Shattar, N.A. Zakaria, K.Y. Foo, (2019). Preparation of a montmorillonite-derived adsorbent for the practical treatment of ionic and nonionic pesticides. *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, 4713-4724.

[7] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, L. Ding, (2015). Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies of the Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by MIEX Resin. *Journal of Chemical Engineering*.

[8] B. Zhang, S. Yuan, D. Sun, Y. Li, T. Wu, (2018). Experimental and theoretical calculation investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coreshell carbon microspheres@layered double hydroxide composites. *RSC Advances*, **8**, 856-866.

[9] X.C. Yang, S. Gao, S.Q. Fu, X. Yao, Z. Jiao, J.T. Zhao, Z.J. Zhang and L.L. Cheng,

- (2022). Aerogel assembled by two types of carbon nanoparticles for efficient removal of heavy metal ions. *Gels*, **8**(8), 459.
- [10] L. Yang, J. Zeng, L. Zhou, R. Shao, W. Utetiwabo, M.K. Tufail, S. Wang, W. Yang, (2021). Orderly defective superstructure for enhanced pseudocapacitive storage in titanium niobium oxide. *Nano Research*, **15**(2), 1570-1578.
- [11] Z. Peng, C. Yu, W. Zhong, (2022). Facile preparation of a 3D porous aligned graphenebased wall network architecture by confined self-assembly with shape memory for artificial muscle, pressure sensor, and flexible supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, **14**(15), 17739-17753.
- [12] R. Wang, T. Zhang, X. Cheng, J. Xiao, H. Gao, (2022). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ aerogel with 1D unidirectional channels for high mass loading supercapacitor electrodes. *Ceramics International*, **48**(14), 20324-20331.
- [13] Z. Zeng, N. Wu, W. Yang, H. Xu, Y. Liao, C. Li, M. Lukovic, Y. Yang, S. Zhao, Z. Su, X. Lu, (2022). Sustainable-Macromolecule-Assisted preparation of cross-linked, ultralight, flexible graphene aerogel sensors toward low-frequency strain/pressure to high-frequency vibration sensing. *Small*, **18**(24), 2202047.
- [14] S. Hou, X. Wu, Y. Lv, W. Jia, J. Guo, L. Wang, F. Tong, D. Jia, (2020). Ultralight, highly elastic and bioinspired capillary-driven graphene aerogels for highly efficient organic pollutants absorption. *Applied Surface Science*, **509**, 144818.
- [15] Z. Peng, C. Yu, W. Zhong, (2022). Facile preparation of a 3D porous aligned graphenebased wall network architecture by confined self-assembly with shape memory for artificial muscle, pressure sensor, and flexible supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**(15), 17739-17753.
- [16] S. Di, T. Ning, J. Yu, P. Chen, H. Yu, J. Wang, H. Yang, S. Zhus, (2020). Recent advances and applications of magnetic nanomaterials in environmental sample analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **126**, 115864.
- [17] Sridevi H, Ramananda Bhat M, Raja Selvaraj, (2023). Removal of an agricultural herbicide (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid) using magnetic nanocomposite: A combined experimental and modeling studies. *Environmental Research*, **238**, 117124.
- [18] L. Stobinski, B. Lesiaka, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **195**, 145-154.
- [19] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, Son Binh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff, (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565.
- [20] Tarko Fentaw Emiru, Delele Worku Ayele, (2016). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*.
- [21] M.S. Raghua, K. Yogesh Kumar, M.K. Prashanth, B.P. Prasanna, Raj Vinuth, C.B. Pradeep Kumar, (2017). Adsorption and antimicrobial studies of chemically bonded magnetic graphene oxide- Fe_3O_4 nanocomposite for water purification. *Journal of Water Process Engineering*, **17**, 22-31.
- [22] Jian Lu, Yi Zhou, Juying Lei, Zhimin Ao, Yanbo Zhou, (2020). Fe_3O_4 /graphene aerogels: A stable and efficient persulfate activator for the rapid degradation of malachite green. *Chemosphere*, **251**, 126402.