

PROPOJENÍ GRAFENOXIDU S BIOCHAREM

GRAPHENE-OXIDE AND BIOCHAR INTERCONNECTION

Eliška Brabencová^{a*}, Karel Klouda^b, Markéta Weisheitelová^a, Hana Placáková^a

^a Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i., Kamenná 71, 261 31 Milín, Česká republika

^b Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Senovážné náměstí 1585/9, 110 00 Praha-Nové Město

*Korespondující autor; e-mail: brabencova@sujchbo.cz, tel.: +420 318 600 235

Abstrakt

Príspevek se zabývá propojením dvou unikátních materiálů - grafenoxidu a biocharu. Společnou oxidací grafitu a biocharu byly připraveny suspenze na bázi grafenoxidu a biocharu, které byly dále zpracovány (např. ve formě folií) a charakterizovány. Biochar představuje zajímavý materiál, který by díky svým vynikajícím adsorpčním schopnostem mohl být využitelný v oblasti ochranných pomůcek a při dekontaminaci.

Klíčová slova: grafenoxid, biochar

Abstract

The paper deals with two unique materials – graphene-oxide and biochar. Simultaneous oxidation of graphite and biochar was performed to prepare suspensions based on graphene-oxide and biochar, further suspension processing (e.g. preparation of foils) and characterization was carried out. Biochar is an interesting material with significant adsorption ability and thus could be useful in the field of protective equipment and for decontamination.

Key words: graphene-oxide, biochar

1 ÚVOD

1.1 Biochar

Biochar nebo-li biouhel je produkt získaný zpracováním odpadní biomasy [1] pocházející z různých zdrojů (např. slámy, slupky z rýže a burských ořechů, kukuřice, sóji, dřevního odpadu, kalů z ČOV apod. [2]). Po fermentačním procesu biomasy, jehož cílem je výroba bioplynu, zůstává zbytek tzv. digestát, který většinou obsahuje část tuhou (separát) a část kapalnou (fugát). Separát lze upravovat pyrolýzou při teplotě 300 – 600 °C za omezeného přístupu vzduchu či bez něj. Teplota rozkladu může být snížena tzv. hydrotermální pyrolýzou (mokrou pyrolýzou), kde je hlavní probíhající reakcí hydrolýza celulózy, hemicelulózy a ligninu vedle dekarboxylace, aromatizace a kondenzace. Pyrolýzou či hydrotermální pyrolýzou se získává porézní uhlíkatý produkt s určitým obsahem kyslíku a vodíku, charakterizovaný poměry C/O a C/H (2). Tyto poměry ovlivňují další použití produktu. Biochar lze charakterizovat jako porézní uhlíkatý materiál tvořený kompaktním hydrofobním jádrem, převážně aromatické struktury, které je opláštěné hydrofilní skořápkou tvořenou kyslíkatými funkčními skupinami jako -OH, C=O, -COOH, laktony, chinony apod. [1].

Jednou z vlastností biocharu jsou jeho dobré adsorpční schopnosti, a to jak vůči anorganickým látkám (iontům těžkých kovů), tak organickým polutantům (např. pesticidům, polycyklickým aromatickým uhlovodíkům či farmaceutickým produktům a průmyslovým odpadům). Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu ovlivňují adsorpční kinetiku. Zejména tedy velikost

povrchu, pórovitost a povrchové funkční skupiny. Tyto vlastnosti ovlivňuje výběr zpracovávané biomasy, technologický postup (pyrolýza, termální pyrolýza), teplota, teplotní gradient, reakční doba apod. Jedná se o celou řadu mechanismů mezi povrchem biocharu a adsorbovanou látkou, kterými jsou elektrostatická přitažlivost, chemická vazba, interkalace, vodíkové vazby, π - π interakce, fixace v pórech, hydrofobní interakce apod. [1]. Pro zlepšení vlastností biocharu, např. zvýšení objemu pórů, zvýšení měrného povrchu, změna zastoupení funkčních skupin na povrchu, zavedení nanočástic kovů či jejich oxidů do struktury biocharu, se provádí tzv. modifikace, a to jak při vlastní pyrolýze biomasy, tak po proběhlé pyrolýze, příklady uvádí **Tabulka 1**.

Tabulka 1 Přehled publikovaných postupů mající za cíl modifikovat biochar

Látka použitá k modifikaci	Modifikace pyrolýzou		Poznámka k obsahu publikace	Literatura
	před	po		
CH ₃ OH		+	zlepšení adsorpčních schopností vůči tetracyklinu	[3]
H ₂ O ₂		+	využití role – OH radikálů	[4]
FeCl ₂ , FeSO ₄ , Ni(NO ₃) ₂		+	příprava magneticky aktivního biocharu	[5]
grafit + Py-SO ₃	+		sorpční materiál pro sorpci PAU	[6]
KMnO ₄ , HNO ₃		+	testování změny adsorpčních schopností	[7]
KOH, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , KMnO ₄		+	ovlivnění velikosti plochy, struktury a objemu pórů	[8]
aktivní uhlí	+		záchyt PAU	[9]
H ₂ O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , HNO ₃		+	zavedení oxoskupin na povrch biocharu	[10]
KOH, NaOH	+		zvýšení plochy biocharu	[11]
chitosan		+	sorpce těžkých kovů a biologická aktivita	[12]

1.2 Grafenoxid

Oxidací grafitu silnými oxidačními činidly se připraví grafenoxid (GO), který je prekurzorem pro chemickou přípravu grafenu [13]. GO je sloučenina, která obsahuje na uhlíkatém skeletu hlavní funkční skupiny, jako jsou karboxylové, karbonylové, epoxidové, etherové skupiny a hydroxy- skupiny. Tyto funkční skupiny umožňují GO propojení chemickou reakcí [14] za vzniku kovalentní vazby s jinými sloučeninami (např. esterifikace, amidace). Další možností reakce GO je tvorba nekovalentních vazeb [13]. Možné typy těchto vazeb jsou vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly, H – π , kationt – π , aniont – π , π – π či elektrostatické síly. Tato nekovalentní spojení se uplatňují při přípravě kompozitních polymerů-biopolymerů [15] při využití adsorpčních a absorpčních schopností GO (16,17,18). Ze suspenze GO lze vakuovou filtrací připravit folie, které nacházejí uplatnění v biologii, elektrotechnice, optice [19] a biomedicině [20].

1.3 Propojení grafenoxidu s biocharem

Vzhledem k dobrým adsorpčním schopnostem biocharu jsme zkusili tento materiál propojit s grafenoxidem (v návaznosti na předchozí experimenty (21)) s cílem vytvořit materiál, který by mohl být využitelný v oblasti ochranných pomůcek nebo pro dekontaminaci. Prozatím byly provedeny pilotní experimenty zaměřené na charakterizaci připraveného materiálu a testování

biologické aktivity. V rámci této problematiky byly provedeny též experimenty zabývající se modifikací biocharu (viz 2).

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité přístroje a materiál

Biochar: pyrolýza biomasy o složení 80% kukuřičné siláže a 20% celulózního vlákna, 470°C, 17 min, pyrolýzu realizovala společnost Biouhel s.r.o., Zlín

Grafit: PM - velmi jemný krystalický pudrový grafit, světlost oka 0,025mm, dodavatel Koh-I-Noor Netolice, Česká republika

Kyselina sírová, kyselina dusičná, manganistan draselný, peroxid vodíku: dodavatel Sigma – Aldrich

Escherichia coli: Esco 3954 CNCTC

FT-IR spektra: Spektrometr Brucker Alpha/FT-IR, software OPUS 6.5, rozsah 375 – 4000 cm⁻¹

TGA a DSC analýza: STA i 1500 (Instrument Specialists Incorporated – THASS), degradační medium vzduch, průtok vzduchu 20 ml/min., teplotní režim 25 - 600°C, rychlost ohřevu vzorku 10°C/min, navážky vzorků: 2,62 mg grafenoxidu-biochar 2:1, 1,76 mg grafenoxidu- biochar 1:1 a 1,89 mg grafenoxidu-biochar 1:2.

2.2 Příprava suspenzí na bázi grafenoxidu-biocharu a následné analýzy

Metodu podle Hummerse (22) jsme využili pro společnou oxidaci biocharu a grafitu v různých váhových poměrech grafit/biochar 2:1, 1:1 a 1:2 (dále jen produkt GB 2:1, GB 1:1, GB 1:2). Navážka v součtu biochar a grafit byla 2,2 g a oxidační směs v základu 52 ml konc. kyselina sírová, 3,0 g NaNO₃, po ochlazení směsi na 10°C byl postupně přidán KMnO₄ v množství 7,0 g. Po té byla reakční směs pozvolna ohřívána na teplotu 55°C, při které byla intenzivně míchána 3 hod. Následně byla ponechána 3 dny při laboratorní teplotě. Poté byla směs opakovaně promývána destilovanou vodou, dekantována a nakonec byl přidán H₂O₂ a HCl. Odstředování s dekantací se opakovalo do neutrálního pH a negativní reakce na síranové ionty.

Z takto připravených suspenzí byly sušením 24 h při 35°C připraveny folie, které byly následně podrobeny FT-IR analýze a termické analýze (TGA a DSC analýze).

2.3 Selektivní stanovení desinfekčního účinku

Dále byla u suspenzí na bázi grafenoxidu a biocharu testována biologická aktivita prostřednictvím selektivního stanovení jejich desinfekčního účinku. Do 900 µl zákalu *Escherichia coli* (přibližná hodnota 10⁸, v destilované vodě) bylo přidáno 100 µl suspenze vzorků biocharu-grafenoxidu. Jako kontrolní vzorek bylo použito 1 ml čisté bakteriální suspenze. Vzorky byly umístěny na třepačku a nechány působit 1h, 6h a 24h při laboratorní teplotě. Z takto připravených vzorků bylo na Petriho misku odebráno 100 µl (přímo a po naředění vzorků) a následně byl stanoven počet kolonií na 1 ml.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Folie připravené oxidací směsi grafitu a biocharu

Oxidací grafitu s biocharem v poměru 2:1, 1:1 a 1:2 byly získány vodné suspenze na bázi grafenoxidu a biocharu, z kterých byly sušením připraveny folie (viz **Obrázek 1**). Přídavkem biocharu ke grafenoxidu nebyla ztracena schopnost tvorby folií. Získané folie jsou však s rostoucím množstvím biocharu křehčí a méně pružné než folie samotného grafenoxidu, jejichž přípravou a charakterizací jsme se zabývali v předchozích publikacích [21]. Biochar použitý k syntéze produktů byl jemný, nicméně pro získání kvalitnějších folií bude třeba ještě optimalizovat přípravu suspenzí (např. sonikací biocharu) před samotnou syntézou pro získání jemnějších částic, snížením množství biocharu apod.).



Obrázek 1 Folie připravená ze suspenze GB 2:1

3.2 FTIR analýza připravených folií

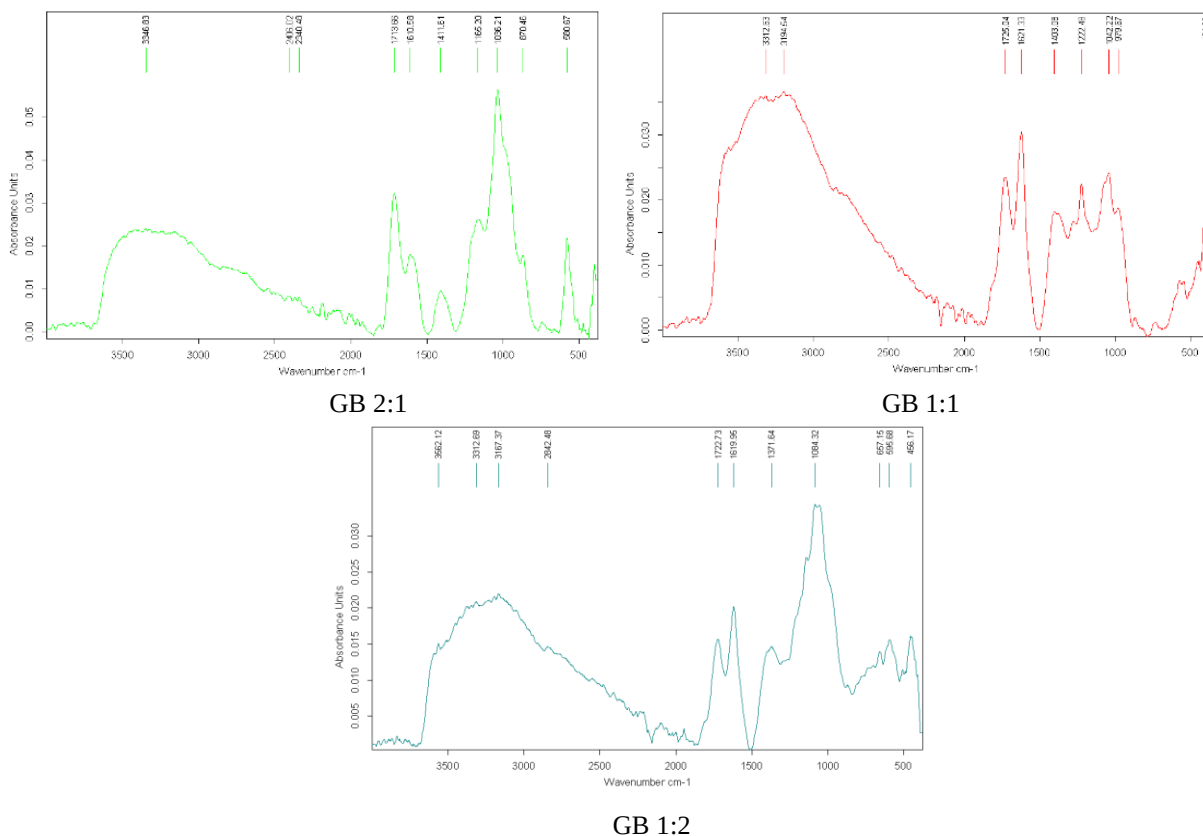
Přítomnost grafitu při oxidaci biocharu ovlivnila vlastnosti připravených produktů. Díky vlivu vodíkových vazeb mezi plošnými částmi uhlíkatého skeletu lze z produktů připravit folie. Můžeme v podstatě hovořit o hybridních sloučeninách grafen-oxidu s biocharem.

Pomocí FTIR spekter (**Obrázek 2**) byly identifikovány společné funkční skupiny, jejich přiřazení s hodnotami vlnočtů uvádí **Tabulka 2**. Určitý malý rozdíl mezi produkty GB 2:1, GB 1:1, GB 1:2 je v posunu silné vibrace charakterizující oxy skupiny, a to ve směru k vyšším hodnotám v závislosti na poklesu obsahu grafitu v oxidované směsi. U folie produktu GB 2:1 byl identifikován široký a intenzivní absorpční pás charakterizující –OH vibrace.

Tabulka 2 Porovnání vlnočtů vybraných charakteristických vibrací vazeb a funkčních skupin u produktů společné oxidace biochar-grafit a samotný grafit

Pravděpodobná přiřazení [funkční skupina]	Produkt/ vlnočty, intenzita*			
	GO	GB 2:1	GB 1:1	GB 1:2
vs (C–O–C)				
vas (C–O–C)	1068s	1036vs	1042m	1084vs
v (C–O)	979m	1165m	1222m	
[RCO–OR; –O–; =C–O–C; R–CO–]				
v (C=C)				
v (C=O)	1613s	1621s	1619m	1613s
[>C=C<; –C=C–C=C–; enol.β diketonů]		1403m	1371m	
v (C=O)				
[O=CR–O–R1–R2–C=O; –COOH, α, β, ketony]	1723w	1713m	1725m	1722m
–OH	3186s 3368s	3346m	3312vs 3194vs	3312s 3167s

* Vysvětlivky: a) w – slabá, m – střední, s – silná, vs – velmi silná



Obrázek 2 FT-IR spektra produktů společné oxidace biocharu a grafitu v různých hmotnostních poměrech (produkt GB 2:1 tj. grafenoxid – biochar 2:1, analogicky GB 1:1, GB 1:2)

3.3 Interpretace změřených křivek TGA a DSC analýzy- tepelná stabilita produktů

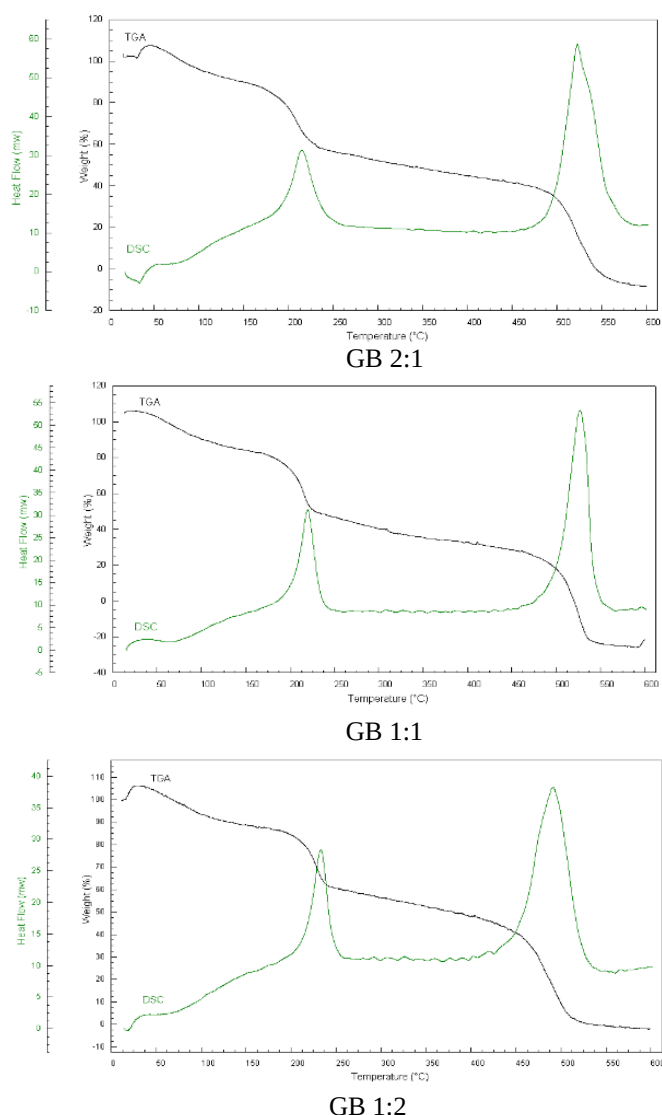
TGA křivky vzorků lze rozdělit na několik úseků lišících se směrnici, tj. rychlostí úbytku hmotnosti. Toto rozdělení je s odpovídajícím rozmezím teplot a příslušným hmotnostním úbytkem uvedeno v **Tabulce 3**. V **Tabulce 4** jsou uvedeny parametry detekovaných tepelných dějů na DSC křivce. Tepelné zbarvení děje (ΔH) bylo zjištěno jako plocha píku odpovídajícího příslušnému tepelnému ději, tj. jako plocha ohraničená DSC křivkou a spojnici bodů označujících počátek a konec tepelného děje. Plocha píků je přímo úměrná teplotě uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci a výška píků (H_{f1}) je přímo úměrná rychlosti reakce. Grafické znázornění průběhu TGA a DSC analýzy je uvedeno na **Obrázku 3**.

U vzorku GB 2:1 byl na DSC křivce detekován jeden pík odpovídající endotermnímu tepelnému ději a dva píky odpovídající exotermním tepelným dějům. Endotermní tepelný děj je nevýrazný, probíhá v rozmezí teplot 15,1 – 47,9 °C s plochou píku na DSC křivce 286,2 kJ/kg a s minimem při teplotě 30,7 °C. První exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 177,3 – 263,0 °C s plochou píku na DSC křivce -1005,6 kJ/kg a maximem při 212,2 °C. Druhý exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 458,3 – 591,8 °C s plochou píku na DSC křivce -4001,8 kJ/kg a maximem při 519,9 °C. Oba exotermní tepelné děje jsou doprovázeny výrazným poklesem hmotnosti.

U vzorku GB 1:1 byly na DSC křivce zaznamenány dva píky odpovídající exotermním tepelným dějům. První exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 179,7 – 246,2 °C s maximem při teplotě 217,1 °C a s plochou píku na DSC křivce - 1319,2 kJ/kg. Druhý exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 453,9 – 564,7 °C s plochou píku na DSC křivce - 4273,3 kJ/kg a maximem při teplotě 524,2 °C. Oba tyto tepelné děje jsou doprovázeny výrazným poklesem hmotnosti.

U vzorku GB 1:2 jsou na DSC křivce patrné dva píky odpovídající exotermním tepelným dějům. První exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 183,3 – 255,9 °C s maximem při teplotě 230,2 °C a s plochou píku na DSC křivce -1033,3 kJ/kg. Druhý exotermní tepelný děj probíhá v rozmezí teplot 423,2 – 546,8 °C s plochou píku na DSC křivce -3640,7 kJ/kg a maximem při teplotě 488,2 °C. Oba tyto tepelné děje jsou doprovázeny výrazným poklesem hmotnosti.

Ve všech případech dochází ke dvěma exotermním tepelným dějům s maximy pohybujícími se v intervalu 212 – 230 °C. Mírně větší je rozptyl teplot u druhého exoejektu, kde se maxima pohybují v rozpětí 488 – 530 °C. Nejnížší maximální teplota rozkladu je u folie GB 1:2, která vznikla oxidací s nejnižším obsahem grafitu. Celkové tepelné zabarvení rozkladu folií GB 2:1, GB 1:1 a GB 1:2 je porovnatelné.



Obrázek 3 Výsledky termické analýzy (TGA-termogravimetrie a DSC-diferenční kompenzační kalorimetrie) produktů společné oxidace biocharu a grafitu v různých hmotnostních poměrech (produkt GB 2:1 tj. grafenoxid – biochar 2:1, analogicky GB 1:1, GB 1:2)

Tabulka 3 Rozdělení TGA křivky na teplotní intervaly podle TGA křivky*

Vzorek	interval č.	rozmezí teplot (°C)	hmot. úbytek (%)
GB 2:1	1	15,1 – 45,3	nárůst o 3,9
	2	45,3 – 108,1	12,7
	3	108,1 – 182,9	10,7
	4	182,9 – 230,9	24,7
	5	230,9 – 491,8	22,9
	6	491,8 – 543,5	36,4
GB 1:1	1	12,9 – 42,1	0,5
	2	42,1 – 107,3	14,9
	3	107,3 – 183,8	9,9
	4	183,8 – 227,3	29,2
	5	227,3 – 487,3	27,9
	6	487,3 – 520,0	22,4
GB 1:2	1	12,2 – 30,8	nárůst o 6,6
	2	30,8 – 112,2	14,4
	3	112,2 – 199,9	7,5
	4	199,9 – 243,3	23,0
	5	243,3 – 450,8	20,8
	6	450,8 – 516,2	38,5

* vymezené průsečíky tečen vedených na příslušném oblouku TGA křivky

Tabulka 4 Probíhají tepelné děje – DSC analýza

vzorek	tepelný děj č.	rozmezí teplot (°C)	ΔH (kJ/kg)	Hf1 (mW)	Tmin/max (°C)
GB 2:1	1	15,1 – 47,9	286,2	2,9	30,7
	2	177,3 – 263,0	-1005,6	16,9	212,2
	3	458,3 – 591,8	-4001,8	47,7	519,9
GB 1:1	1	179,7 – 246,2	-1319,2	20,7	217,1
	2	453,9 – 564,7	-4273,3	44,1	524,2
GB 1:2	1	183,3 – 255,9	-1033,3	17,7	230,2
	2	423,2 – 546,8	-3640,7	26,3	488,2

3.4 Selektivní stanovení dezinfekčního účinku

V **Tabulce 5** jsou shrnuty výsledky stanovení dezinfekčního účinku suspenzí grafenoxidu s biocharu vůči bakteriím *E.coli*. Suspenze GB 2:1, 1:1 a 1:2 byly smíseny se zákalu *E.coli* a ponechány působit 1 h, 6 h nebo 24 h, poté bylo sledováno, zda došlo k úbytku bakterií *E.coli* v porovnání s kontrolním vzorkem (pouze čistý zákal *E.coli*). S rostoucím obsahem biocharu

dezinfekční účinek klesal. Největší úbytek bakterií *E.coli* byl zaznamenán při použití suspenze GO-biochar 2:1. U všech vzorků byl již po 1 h zaznamenán mírný pokles počtu bakterií *E.coli*. Účinný dekontaminační přípravek sníží počet bakterií o 4 řády, u těchto vzorků byl zaznamenán jen mírný pokles bakterií, konkrétně u vzorku GO-biochar 2:1 po 1 h o necelý řád, po 6 h o 2 řády, po 24 h o 3 řády, viz **Tabulka 5**.

Tabulka 5 Stanovení dezinfekčního účinku: množství bakterií *E.coli* po 1h, 6h a 24h působení suspenzí grafenoxid-biochar

čas	Počet bakterií <i>E.coli</i> v 1 ml			
	kontrolní vzorek	GO-biochar 2:1	GO-biochar 1:1	GO-biochar 1:2
1 h	$1,2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
6 h	$1,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^7$
24 h	$0,9 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^7$

4 ZÁVĚR

Společnou oxidací grafitu s biocharem lze připravit hybridní sloučeninu grafenoxid-biochar, ze které lze získat foliový materiál. U suspenzí grafenoxid-biochar nebyl zaznamenán významný dezinfekční účinek při testování vůči bakteriím *E.coli*. Biochar představuje zajímavý adsorpční materiál. Další výzkum bude proto zaměřen na testování jeho adsorpčních schopností a též na modifikaci biocharu (před vlastní oxidací s grafitem) pro vylepšení vlastností suspenzí s cílem získání kvalitnějších folií a lepších dezinfekčních účinků.

Poděkování

Autoři děkují za spolupráci Ing. Káňovi (Biouhel s.r.o.), Ing. Friedrichové, Ph.D. za termogravimetrickou analýzu a Ing. Evě Zemanové, Ph.D. za FTIR analýzy.

Použitá literatura

1. TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015, 125, 70-85.
2. GEMBALOVÁ, L., KLOUDA, K., ROUPCOVÁ, P., RUSÍN, J., PRYSZCZ, A., WEISHEITLOVÁ, M. Biochar- ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. In: *Ochrana obyvatelstva-zdravotní záchranářství 2016*. Ostrava: TU Ostrava, 2016, 24-31. ISBN 978-80-7385-171-2.
3. 1 WANG, Y-K., JIANG, H. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 248, 168-174.
4. FANG, G., GAO, J., LIU, C., DIONYSIOU, D., WANG, Y., ZHOU, D. K. Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by Biochar: Implications to Organic Contaminant Degradation. *Environmental Science Technology*. 2014, 48, 1 – 30.

5. SAFARIK, I., HORSKA, K., POSPISKOVA, K., SAFARIKOVA, M. Magnetically Responsive Activated Carbons for Bio-and Environmental Applications, *International Review of Chemical Engineering*. 2012, 4, ISSN 2035-1755.
6. ZHANG, M., GAO, B., YAO, Y., XUE, Y., INYANG, M.. Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of the Total Environment*. 2012, 435, 567-572.
7. LI, Y., SHAO, J., WANG, X., DENG, Y., YANG, H., CHEN, H. Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy Fuels*. 2014, 28, 5119-5127.
8. YAKOUT, S. M., DAIFULLAH, M., EL-REEFY, S. Pore structure characterization of chemically modified Biochar derived from Rice Straw. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2015, 14, 473-480.
9. OLESZCZUK, P., HALE, S. E., LEHMANN, J., CORNELISSEN, G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*. 2012, 111, 84 – 91.
10. LIU, W-J., JIANG, H., YU, H_Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*. 2015, 115, 12251–12285.
11. GU, Z., WANG, X. Carbon Materials from High Ash Bio-char: A Nanostructure Similar to Activated Graphene. *American Transactions on Engineering Applied Sciences*, 2013, 2, ISSN 2229-1652.
12. 24 ZHOU, Y., GAO, B., Zimmerman A. R., FANG, J., SUN, Y., CAO, X. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 231, 512-518.
13. MAKHARZA, S., CIRILLO, G., BACHMATIUK, A., IBRAHIM, I., IOANNIDES, N., TRZEBICKA, B., HAMPEL, S., RUMMELI, M. H. Graphene oxide-based drug delivery vehicles: functionalization, characterization, and cytotoxicity evaluation. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013, 15, 2099.
14. ZHANG, Y., REN, L., WANG, S., MARATHE, A., CHAUDHURI, J. AND LI, G. Functionalization of graphene sheets through fullerene attachment. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 5386.
15. YOO, B. M., SHIN, H. J., YOON, H. W., PARK, H. B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*. 2014, 131, 39628.
16. KYZAS, G. Z., DELIYANNI, E. A. AND MATIS, K. A. Graphene oxide and its application as an adsorbent for waste water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2014, 89, 196-205.
17. FAKHRI, A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2013.
18. CHABOT, V., HIGGINS, D., YU, A., XIAO, X., CHEN, Z. AND ZHANG, J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environmental Science*. 2014, 7, 1564-1596.

19. RUSSO, P., HU, A., COMPAGNINI, G. Synthesis, Properties and Potential Applications of Porous Graphene: A Review. *Nano-micro letters*. 2013, 5, 260-273.
20. SHEN, H., ZHANG, L., LIU, M., ZHANG, Z. Biomedical Applications of Graphene. *Theranostics*. 2012, 2, 283-294.
21. KLOUDA, K., ZEMANOVA, E., BRABENCOVA, E., BRADKA, S., DVORSKY, R. Joint Oxidation of Fullerene C60 and Graphite. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2014, 4, 504-522.
22. HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of American Chemical Society*. 1958, 80, 1339.