

I-273 – PREPARAÇÃO DE NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS BASEADOS ÓXIDO DE GRAFENO/QUITOSANA, CARACTERIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM ÁGUAS

Tauany de Figueiredo Neves⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas (FT-UNICAMP).

Patrícia Prediger⁽²⁾

Química Industrial pela Universidade Estadual de Santa Maria. Mestre em Química Orgânica pela Universidade Estadual de Santa Maria. Doutoranda e Pós-Doutoranda na área de Síntese Orgânica pela Universidade Estadual de Campinas e pela Université de Toulouse III. Atualmente está vinculada à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas como docente nível MS-3.2.

Carolina Siqueira Franco Picone⁽³⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre e Doutoranda em Engenharia de Alimento pela Universidade Estadual de Campinas. Atualmente está vinculada à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas como docente nível MS-3.2

Endereço⁽¹⁾: Rua Amadeu Giachetto, 51 – Casa 1 – Jardim Presidente Dutra – Ribeirão Preto - SP - CEP: 14060-670 - Brasil - Tel: (16) 98198-3417 - e-mail: tauanyfneves@gmail.com

RESUMO

O uso intensivo e inadequado dos recursos hídricos, oriundo do aumento populacional e da contaminação por fontes antrópicas, juntamente com os déficits nos tratamentos empregados, culminam na escassez de água de qualidade para a população. Nesse contexto, a adaptação da nanotecnologia altamente avançada oferece uma oportunidade para a otimização tecnológica aplicada ao tratamento de águas e efluentes contaminados. Mediante essa perspectiva, o presente trabalho se refere ao aprimoramento da capacidade de adsorção do biopolímero quitosana pela formação de compósitos magnéticos com o nanomaterial óxido de grafeno contendo unidades de sal de amônio quaternário. Sendo assim, realizou-se a síntese de nanocompósitos magnéticos baseados óxido de grafeno/quitosana, suas elucidaciones estruturais e aplicação em águas para remoção via adsorção de contaminantes aquáticos.

Após caracterização dos nanomateriais por meio de diversas técnicas, testes de adsorção foram realizados para uma gama diversificada de corantes e surfactantes. Ambos os nanomateriais apresentaram maior potencial de remoção para o corante marrom básico 4, quando comparados ao óxido de grafeno ou quitosana puros, sendo a capacidade de remoção de 245 e 255 mg/g para o material com óxido de grafeno e com óxido de grafeno substituído com sal de amônio, respectivamente. Em comparação com ademais adsorventes aplicados na remoção do corante marrom básico 4, os novos nanomateriais apresentaram capacidade de remoção superior.

PALAVRAS-CHAVE: Nanomateriais, óxido de grafeno, quitosana, contaminantes.

INTRODUÇÃO

O domínio dos recursos hídricos propiciou ao homem um abrangente desenvolvimento social, tecnológico e econômico. Apesar de tratar-se de um recurso finito, base fundamental de sustentação da vida terrena, a água muitas vezes foi, e ainda é, tratada como bem de consumo ilimitado. Atualmente, o uso intensivo e inadequado dos recursos hídricos, oriundo do aumento populacional e da contaminação por fontes antrópicas, juntamente com os déficits nos tratamentos empregados, culminam na escassez de água de qualidade para a população[1].

Denominados contaminantes, qualquer substância ou patógeno presente no ambiente em concentrações tais que se tornem nocivos ao homem à fauna e a flora, alguns destes denominados emergentes, possuem uma problemática ainda maior, pois são gerados em larga escala e acarretam em relevantes disfunções, mesmo em baixas concentrações. Dentro dessa classe em específico de contaminantes podem ser destacados os corantes e os surfactantes, provocam ao ambiente e à saúde humana a curto e longo prazo[2].

Os corantes, compostos orgânicos que quando em contato com outros substratos lhe conferem, intensificam ou restauram a cor, são empregados em distintos seguimento industriais, desde a indústria têxtil e alimentícia aos produtos de limpeza e cosméticos[3]. Os surfactantes, por sua vez, são compostos orgânicos que possuem na mesma molécula grupos polares e apolares, sendo capazes de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Em virtude dessa característica, são empregados para uma gama diversificada de indústrias, os detergentes, os emulsificantes, os lubrificantes, os espumantes, os molhantes, os solubilizantes e os dispersantes, são alguns dos principais produtos[4].

A despeito de serem prejudiciais à fauna e flora aquática e, em sua grande maioria, tóxicos para o homem, a presença de corantes e surfactantes em rios e lagos é cada vez mais recorrente, principalmente em virtude de suas amplas aplicações e ineficiência dos tratamentos convencionais empregados[5]. Nesse contexto, a adaptação da nanotecnologia altamente avançada oferece uma oportunidade para a otimização tecnológica aplicada ao tratamento de águas e efluentes contaminados pelos mesmos.

Os nanomateriais possuem propriedades singulares que estão estritamente relacionadas à sua área superficial[6] e podem ser subdivididos em: nanomembranas[7], nanoadsorventes[8] e nanocatalisadores[9]. Os nanoadsorventes, por apresentarem vantagens de custo e operacionais são os mais empregados[10]. Do grupo dos nanoadsorventes destacam-se os derivados de grafeno. O óxido de grafeno (GO), resultado da oxidação incompleta do grafeno, possui diversos grupos hidroxilas, carboxilas e epóxi no plano basal e nas bordas das folhas (Figura 1)[11]. Neste, os átomos de oxigênio podem ligar-se a íons metálicos[12] e compostos orgânicos por meio de coordenações e interações eletrostáticas[13].

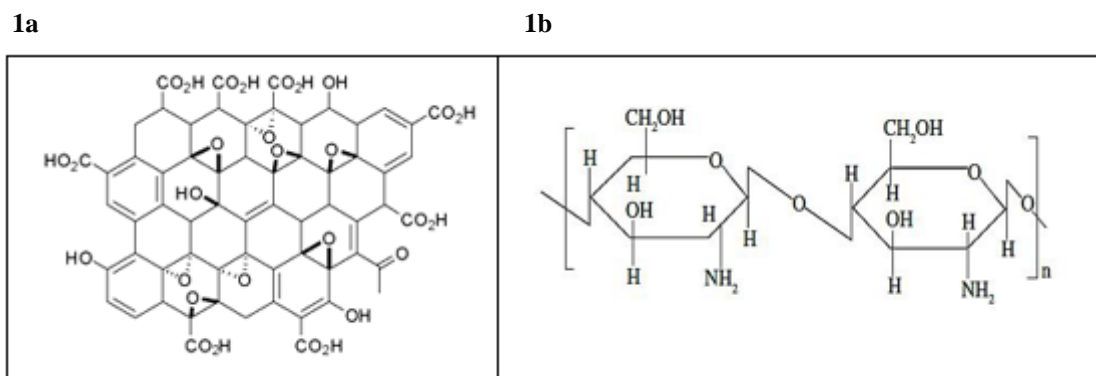


Figura 1: 1a) Estrutura do GO. 1b) Estrutura da quitosana

Apesar de diversos artigos terem relatado a grande eficiência do GO como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos[8][14], recentemente, diversos pesquisadores ao redor do mundo estão desenvolvendo protocolos realizando a inserção de novos grupos coordenantes ao GO, além de misturá-lo a outros compostos, para potencialização de seu caráter adsorvente[15][16]. Além dessas modificações, têm sido relatados na literatura a síntese de nanoadsorventes magnéticos, a fim de se evitar posteriores gastos na etapa de filtração no processo de adsorção[17][18].

Dos estudos avaliados, planejou-se o aprimoramento da capacidade de adsorção de contaminantes do biopolímero hidrofílico quitosana pela formação de compósitos com o nanomaterial óxido de grafeno contendo unidades de sal de amônio quaternário. Sendo assim, realizou-se a síntese de novos nanocompósitos magnéticos baseado óxido de grafeno/quitosana (mCS/GO e mCS/GOSA), suas elucidções estruturais e aplicação em águas para remoção via adsorção de contaminantes aquáticos.

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, protocolo nº 2018/10887-6

SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados nas sínteses foram adquiridos pelos fornecedores Sigma Aldrich, Acros, Alfa Aesar, Fluka, Synth, Vetec, Nacional Grafite e Êxodo. Todas as reações, foram conduzidas em capelas bem ventiladas, seguindo o proposto pelas metodologias abaixo exemplificadas.

SÍNTESE DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS GO E QUITOSANA

Síntese do GO: Seguindo o proposto pelo método de Hummers modificado[19], o grafite mineral foi oxidado utilizando os compostos H_2SO_4 , K_2SO_4 e P_2O_5 , NaO_3 e KMnO_4 , H_2O_2 , HCl e H_2O . O GO obtido foi esfoliado em banho de ultrassom (150W) por 1 hora e armazenado em suspensões com concentrações entre 0,7-1,8 mg/mL.

Síntese do sal de amônio quartenário: O processo consistiu em duas fases, a primeira resumiu-se na substituição nucleofílica do brometo de nitrobenzila com a N,N-dimetiltetradecano-1-amina, e a segunda fase limitou-se à redução da N,N-dimetil-N-(4-nitrobenzyl)dodecano-1-amina à N-(4-aminobenzil)-N,N-dimetildodecano-1-amina utilizando-se cloreto de estanho em meio ácido.

Preparação do GO-Sal de amônio: Subdivido em duas fases, a primeira consistiu na reação de diazotação com NaNO_2 em meio ácido e segunda etapa tratou-se da reação de graftização, onde o sal de diazônio foi então adicionado ao GO suspenso em meio ácido formando o GOSA.

Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 : A reação consistiu no tratamento de FeCl_2 e FeCl_3 com NaOH na presença de ácido oleico[20].

Preparação do mCS/GOSA (Esquema 2): O processo consistiu na reação entre as nanopartículas magnéticas de ferro com a quitosana, e na posteriormente na inserção das mesmas no GOSA (Esquema 4)[21]. A efeito de comparação, o composto análogo com GO, o mCS/GO, foi sintetizado.

CARACTERIZAÇÕES

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): As medições FTIR foram realizadas em um modelo FTIR Agilent Cart 630 da Agilent Technologies, equipado com uma interface de amostra de cristal de diamante Attenuated Total Reflectance (ATR), na faixa de 2000 a 0 cm^{-1} .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A morfologia e tamanho dos nanocompósitos foram determinados com um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo J6360 LV. As amostras de MEV foram preparadas colocando-se uma gota de suspensão sobre uma bolacha de silício, a qual foi então seca sob alto vácuo. Os parâmetros medidos foram pH de coagulação, turbidez remanescente e cor aparente remanescente da água decantada, para diferentes velocidades de sedimentação.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em dois equipamentos diferentes: Zeiss Libra 120 operado a 80kV e JEM-2100F, operado a 200kV. As amostras para análise de TEM foram preparadas colocando uma gota contendo o material sintetizado em filmes de carbono com uma malha de 300 mesh que foi então evaporada ao ar à temperatura ambiente.

EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os métodos para determinação da concentração de surfactantes e corantes usados na literatura, são em sua grande maioria pelo uso de espectrofotômetros[22][23]. Neste trabalho, um espectrofotômetro de varredura UV-vis de duplo feixe foi utilizado e as leituras das amostras procederam cada qual em seu respectivo comprimento de onda. Para os testes de adsorção, considerou-se o título da suspensão do mCS/GOSA e do mCS/GO em água ultrapura igual a 0,96 mg/mL e 1,00 mg/mL, respectivamente. Cada teste foi realizado em triplicata tendo como base as seguintes etapas:

Preparação da suspensão de mCS/GO e mCS/GOSA: Adicionou-se em um béquer de 10 mL, 1 mg dos nanomateriais (sendo considerada a medida em mL da suspensão-estoque de cada nanocompósito). Posteriormente, adicionou-se água ultrapura ao conteúdo até o volume final de 4 mL.

Preparação da solução do poluente: Em um balão volumétrico de 25 mL foi preparada a solução do poluente, sendo as concentrações variadas para cada experimento.

Estudo da adsorção do poluente: A suspensão de nanocompósito preparada no item 1 foi submetida ao ultrassom durante 2 minutos. Em seguida, adicionou-se 1 mL da solução de poluente à suspensão de nanomaterial. O béquer contendo a mistura foi levado ao shaker orbital de 150 rotações (rpm) e posteriormente, alíquotas foram retiradas no intervalo de tempo de 30 minutos.

As amostras recolhidas foram submetidas a ação do ímã para contenção do sorvente, e o sobrenadante retirado foi diluído adequadamente para posterior leitura no espectrofotômetro. Cálculos referentes ao q_e e a % de remoção foram efetuados a partir das leituras aferidas.

O q_e , atribuído à capacidade de remoção do nanomaterial é relativo a massa de equilíbrio de corante removida por 1 grama do nanoadsorvente. A equação referente para o cálculo dessa variável pode ser observada na Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) * V(L)}{M(g)} \quad \text{Equação (1)}$$

A porcentagem de remoção (% de remoção), refere-se à quantidade de contaminante que foi adsorvido ao nanocompósito, ou seja, o quanto deste foi extraído da amostra, pode ser calculado a partir da Equação 2.

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) * 100}{C_{\text{inicial}}} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde C_{inicial} e C_{final} são as concentrações iniciais e finais de corante na amostra, respectivamente, V é o volume da solução em litros e M é a massa de nanoadsorvente em gramas.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

METODOLOGIAS

Planejou-se a preparação de um novo nanomaterial derivado de grafeno, o GO contendo unidades de sal de amônio quaternário de cadeia longa (Figura 2). O propósito de se sintetizar este material é de potencializar a capacidade de remoção do GO com relação a poluentes orgânicos. Acredita-se que a presença das cargas positivas do GOSA poderá atrair mais eficientemente corantes aniônicos, contribuindo para as interações eletrostáticas entre estes poluentes e o adsorvente[24]. Adicionalmente, a presença da cadeia longa do GOSA poderá contribuir para interações hidrofóbicas entre o corante e o adsorvente.

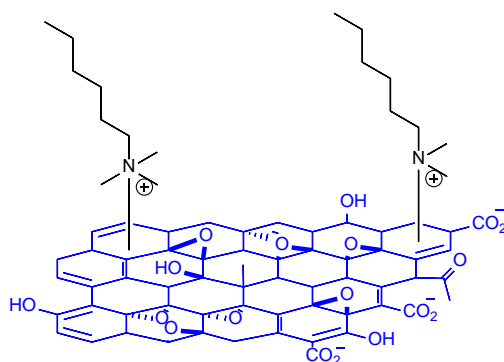
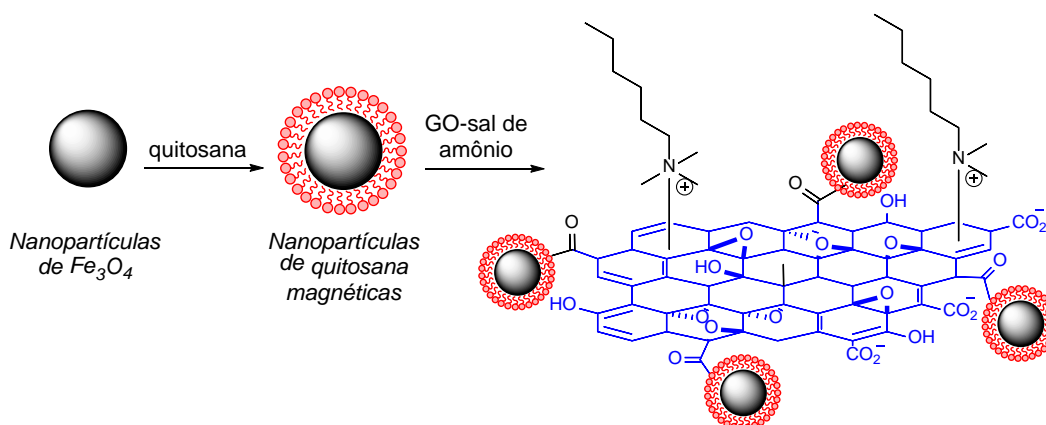


Figura 2: Estrutura do GO contendo sal de amônio (GOSA).

A escolha por preparar compósitos se deve ao fato de os diferentes materiais conferirem ao novo material características distintas que não poderiam ser alcançadas se utilizando os materiais puros. A presença do polímero natural quitosana proporcionará aos compósitos estrutura macromolecular, interessantes propriedades mecânicas e cargas positivas[25].

A ideia de se sintetizar compósitos magnéticos se deve, principalmente, à facilidade conferida por este tipo de material na etapa de separação após o processo de adsorção. Neste caso, a separação do compósito da água pura após a adsorção será feita pela aplicação de um ímã [26]. Para a síntese do mCS/GOSA propôs-se a rota sintética apresentada abaixo (Esquema 1).



Esquema 1: Rota sintética do mCS/GOSA.

CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de se obter informações sobre a morfologia da superfície dos nanomateriais e informações sobre o tamanho das folhas, foram realizadas análises por MEV do GO (Figura 3a) e do GOSA (Figura 3b). A imagem obtida para o GO mostra a presença de uma folha fina de grafeno com ranhuras e amassados enquanto a do GOSA mostra a presença de folhas de grafeno amassadas e compactadas, apresentando algumas dobras.

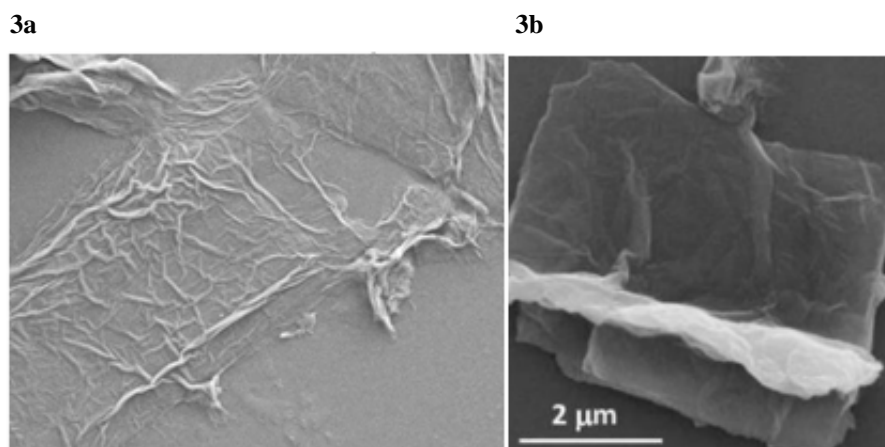


Figura 3: 3a) Imagens do GO por MEV. 3b) Imagens do GOSA por MEV.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 4 mostra as bandas referentes ao sal de amônio (verde); ao GO (azul) e ao GO-sal de amônio (vermelho). Nota-se que os espectros do GO e GO-sal de amônio são muito semelhantes, salvo pelo aparecimento dos picos em 2926 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} no espectro do GO-sal de amônio. Estes sinais são resultado do estiramento CH que ocorre na cadeia longa do sal de amônio quaternário incorporado ao GO, o que indica que houve a incorporação do sal de amônio de cadeia longa ao GO.

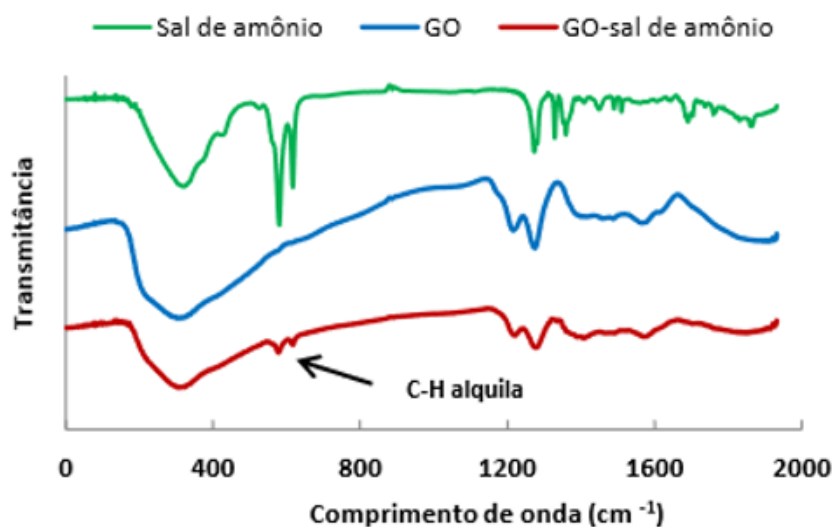


Figura 4: Espectro de FT-IR do sal de amônio (verde), GO (azul) e do GOSA (vermelho).

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA

Testes realizados com mCS/GO

Testes iniciais para avaliação do potencial de adsorção do novo nanocompósito foram realizados, à priori com um surfactante, um corante aniônico e um corante catiônico (Tabela 1) em agitação em shaker orbital.

Tabela 1: Testes iniciais de adsorção de contaminantes pelo mCS/GO

Contaminantes	qe (mg/g)	% de remoção
Cloreto de Cetil piridino	81	4
Acid Red 18	44	9
Basic Blue 26	187	37

Concentração do nanomaterial 0,2 g/L, concentração inicial do surfactante 400 mg/L, concentração inicial dos corantes 100 mg/L.

Analizando-se a Tabela 1, observou-se que o mCS/GO apresentou um potencial de remoção maior para o corante catiônico basic blue 26 (Tabela 1). Logo novos testes de adsorção para esta classe, em específico, de corantes foram realizados.

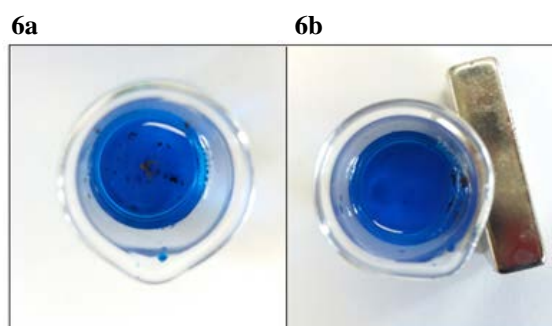


Figura 5: 6a) Teste de remoção com nanocompósito disperso. 6b) Aplicação do ímã e segregação do nanocompósito.

Ademais, ao longo do desenvolvimento dos testes, na etapa de agitação em shaker orbital, observou-se que o nanocompósito não se dispersava ao longo da coluna d'água, ficando somente na superfície das amostras. Acreditando-se que este fator prejudicava na adsorção dos contaminantes em água, devido a não disponibilidade total dos sítios de adsorção do nanomaterial aos poluentes, procedeu-se testes de remoção com as amostras sendo submetidas à agitação magnética, para efeito de comparação. Os resultados alcançados para remoção dos corantes catiônicos podem ser observados na figura abaixo (Figura 7).

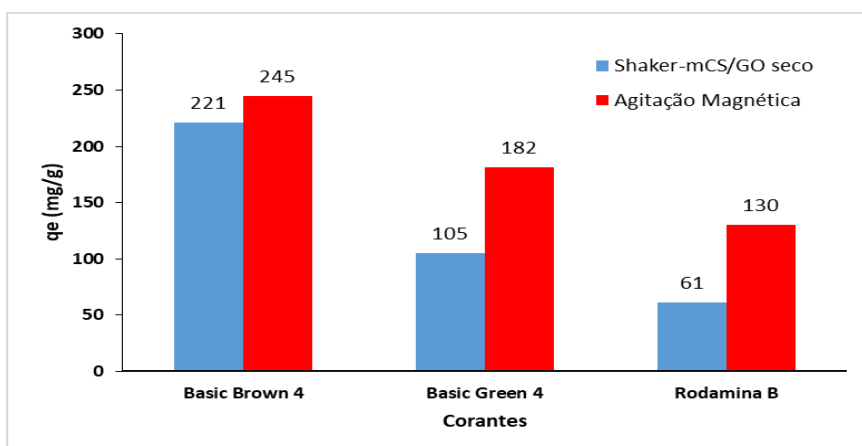


Figura 6: Teste de adsorção de corantes catiônicos variando-se a forma de agitação das amostras. Concentração do nanomaterial 0,2 g/L, concentração inicial dos corantes 100 mg/L.

Ainda, na intenção de se otimizar o processo de adsorção, uma vez que o uso de chapas magnéticas para os testes fica restrito pela quantidade das mesmas que dispomos no laboratório, planejou-se acondicionar o nanocompósito com ele disperso em água, para continuidade do uso do shaker orbital nos testes de adsorção. Para isso, o mCS/GO seco foi disperso em água e deixado em ultrassom por 30 minutos e foi armazenado em geladeira.

A efeito de comparação, quanto ao seguimento que está modificação implicaria no potencial de remoção dos contaminantes, realizou-se testes de adsorção com as amostras, contendo mCS/GO seco, submetidas à agitação magnética e com mCS/GO disperso em água em shaker orbital (Figura 8).

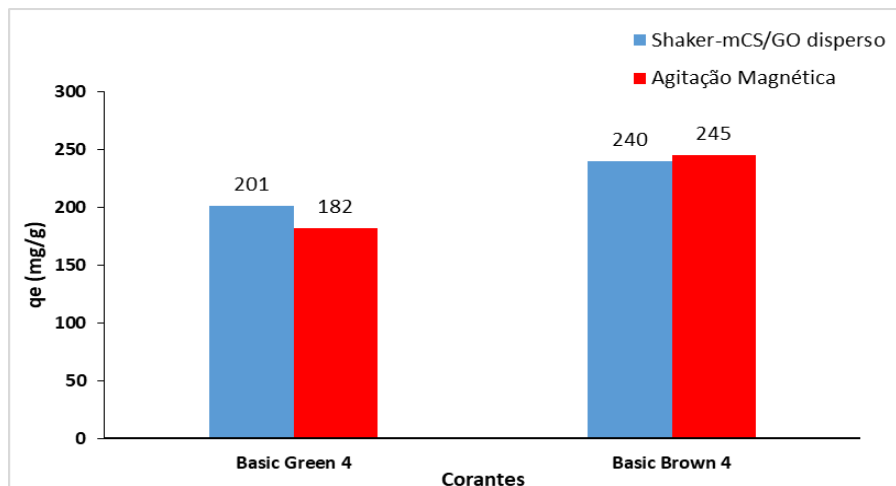


Figura 7: Teste de adsorção de corantes catiônicos variando-se a forma de agitação das amostras de acordo com o acondicionamento do mCS/GO. Concentração do nanomaterial 0,2 g/L, concentração inicial dos corantes 100 mg/L.

Na Figura 8 pode-se verificar que o mCS/GO acondicionado disperso em água e submetido a shaker orbital no teste de remoção, demonstrou o mesmo potencial de adsorção que o nanocompósito acondicionado a seco, submetido a agitação magnética. Logo, todos os testes que, posteriormente, forem desenvolvidos, serão realizados com o mCS/GO acondicionado disperso em água.

Testes realizados com mCS/GOSA

Testes iniciais para avaliação do potencial de adsorção do novo nanocompósito foram realizados para distintos contaminantes. Das classes de surfactantes avaliados, cloreto de cetilpiridínio, brometo de dimetiltrimetilamonio, cloreto de benzalcônico e triton X-100, não foram observadas remoções. Das classes de corantes aniônicos, alaranjado de metila, directive black, reactive red, remazol brilliant blue, reactive orange e acid red 18 (faltou figura??), apenas para o alaranjado de metila o mCS/GOSA apresentou resultado, com capacidade de remoção de 55 mg/g e um percentual de remoção de 11%.

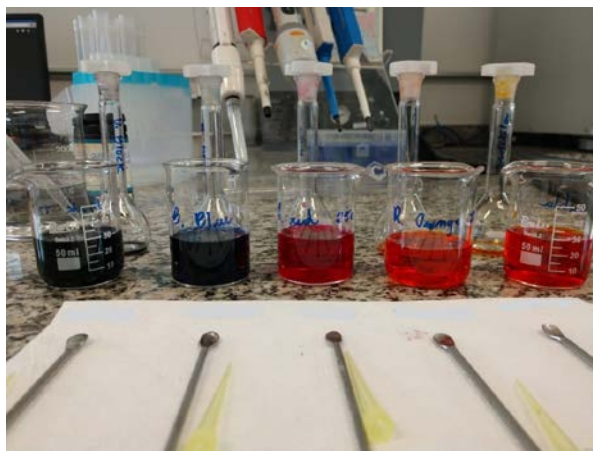


Figura 8: Soluções iniciais dos corantes aniônicos.

Das classes de corantes catiônicos, azul de metileno, basic blue 26, basic brown 4, basic green 4, rodamina b, violeta genciana, encorajadores resultados foram obtidos para os corantes basic brown 4 e basic green 4, conforme mostra a tabela abaixo (Figura 9).

Tabela 2: Teste iniciais de adsorção de corantes catiônicos pelo mCS/GOSA.

Contaminantes	qe (mg/g)	% de remoção
Azul de Metileno	x	x
Basic Blue 26	49	9
Basic Brown 4	255	50
Basic Green 4	162	32
Rodamina B	47	10
Violeta Genciana	48	9

Concentração do nanocompósito 0,2 g/L, concentração inicial dos corantes 100 mg/L.

De um modo geral, tanto o mCS/GO quanto o mCS/GOSA, apresentaram um melhor potencial de remoção para os corantes catiônicos, o que demonstra a similaridade de comportamento entre os compostos. Contudo, o mCS/GOSA, diferente do mCS/GO, que ainda apresentou alguma capacidade de adsorção para os corantes aniônicos e os surfactantes, apresentou apenas resultado para o corante aniônico alaranjado de metila.

Destas observações deduzimos que em ambos os compósitos o GO está recoberto a quitosana magnética, conferindo às nanopartículas magnéticas de CS e GO ou GOSA cargas negativas em função da grande quantidade de grupos funcionais oxigenados. Aparentemente, as repulsões eletrostáticas dos nanomateriais sintetizados com os corantes aniônicos dominam as interações, comprometendo o processo de remoção destes poluentes. Além disso, interações π -stacking entre os anéis aromáticos dos nanocompósitos e dos contaminantes também são conhecidas por desempenharem um papel importante em adsorções de poluentes orgânicos [27]. O fato de que o mCS/GO conseguiu remover surfactantes e alguns corantes aniônicos pode estar ligado à questão de interações por π -stacking serem mais eficientes com mCS/GO do que com mCS/GOSA. No mCS/GOSA a presença do substituinte sal de amônio quaternário de cadeia longa, perpendicularmente em arranjo ao plano basal do GO, pode impedir a aproximação dos poluentes para interações entre os anéis, comprometendo o processo de remoção.

Ademais, comparando os resultados obtidos para os nanocompósitos sintetizados, observou-se um maior potencial de remoção do corante catiônico basic brown 4 para ambos nanocompósitos, com uma capacidade de remoção de 250 e 255 mg/g. para o mCS/GO e mCS/GOSA, respectivamente. Adicionalmente, os resultados obtidos para o corante basic brown 4 são muito animadores, mostrando que os novos nanocompósitos apresentaram capacidade de remoção superior aos descritos na literatura para outros materiais (Tabela 3).

Tabela 3: Comparação das capacidades de remoção do corante basic brown 4 por diferentes adsorventes.

Material adsorvente	qe (mg/g)	Referências
Gel de silicato	76	[28]
Carbônio ativo	77	[29]
Nanotubos de carbono	200	[29]
mCS/GO	245	Este trabalho
mCS/GOSA	255	Este trabalho

CONCLUSÕES

No presente trabalho, as metodologias e esquemas sugeridos para síntese dos novos nanomateriais se mostraram efetivos e essenciais para a preparação dos mesmos. Por sua vez, por meio da aplicação de diversas técnicas de caracterização foi possível a confirmação das estruturas dos compostos. Os testes iniciais de remoção empregados para os nanocompósitos mCS/GO e mCS/GOSA, apresentaram resultados encorajadores para adsorção de contaminantes catiônicos. Em excepcional, o potencial de remoção do corante basic brown 4 apresentado por ambos os compósitos, que em comparação ao desempenho de outros materiais adsorventes

encontrados na literatura, apresentaram capacidade de remoção superior. Em virtude dos excelentes resultados obtidos pode-se concluir que os novos nanomateriais sintetizados se apresentam como potenciais tecnologias a serem aplicadas no tratamento de águas e efluentes corados.

AGRADECIMENTOS

FAPESP - proposta: 2018/10887-6; FAEPEX - UNICAMP, PRG, CAPES, CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. J. McInnes, "Sustainable development goals," *Wetl. B. I Struct. Funct. Manag. Methods*, vol. 125, pp. 631–636, 2018.
2. J. N. Putro, A. Kurniawan, S. Ismadji, and Y. H. Ju, "Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 8, pp. 134–149, 2017.
3. X. P. Luo, S. Y. Fu, Y. M. Du, J. Z. Guo, and B. Li, "Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, no. 11, pp. 268–274, 2017.
4. T. F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, vol. 1, no. 8, 2005.
5. D. Rawat, V. Mishra, and R. S. Sharma, "Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes," *Chemosphere*, vol. 155, no. 4, pp. 591–605, 2016.
6. M. A. Martins and T. Trindade, "Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico," *Quím. Nova*, vol. 35, no. 7, pp. 1434–1446, 2012.
7. M. M. Pendergast and E. M. V. Hoek, "A review of water treatment membrane nanotechnologies," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 797–1110, 2011.
8. Y. Han, Z. Xu, and C. Gao, "Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 3693–3700, 2013.
9. V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, no. 12, pp. 1–29, 2015.
10. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 6, pp. 1061–1085, 2006.
11. G. Gonçalves *et al.*, "Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 3, p. 9927, 2010.
12. C. J. Madarang *et al.*, "Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1186–1193, 2012.
13. S. N. Alam, N. Sharma, and L. Kumar, "Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*," *Graphene*, vol. 6, no. 1, pp. 1–18, 2017.
14. Z. Ding, X. Hu, V. L. Morales, and B. Gao, "Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns," *Chem. Eng. J.*, vol. 257, no. 12, pp. 248–252, 2014.
15. B. T. McGrail, B. J. Rodier, and E. Pentzer, "Rapid functionalization of graphene oxide in water," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 5806–5811, 2014.
16. V. Georgakilas *et al.*, "Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 3, pp. 5464–5519, 2016.
17. M. T. Aljarrah, M. S. Al-Harashsheh, M. Mayyas, and M. Alrebaki, "In situ synthesis of quaternary ammonium on silica-coated magnetic nanoparticles and its application for the removal of uranium (VI) from aqueous media," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 5662–5669, 2018.
18. S. Wang, Y. Y. Zhai, Q. Gao, W. J. Luo, H. Xia, and C. G. Zhou, "Highly efficient removal of acid red 18 from aqueous solution by magnetically retrievable chitosan/carbon nanotube: Batch study, isotherms, kinetics, and thermodynamics," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 1, pp. 39–51, 2014.
19. W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
20. V. A. J. Silva, P. L. Andrade, M. P. C. Silva, A. D. Bustamante, L. De Los Santos Valladares, and J.

- Albino Aguiar, "Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 343, no. 10, pp. 138–143, 2013.
21. A. Maleki and R. Paydar, "Graphene oxide-chitosan bionanocomposite: A highly efficient nanocatalyst for the one-pot three-component synthesis of trisubstituted imidazoles under solvent-free conditions," *RSC Adv.*, vol. 42, no. 4, pp. 33177–33184, 2015.
 22. N. Arsalani, R. Nasiri, and M. Zarei, "Synthesis of magnetic 3D graphene decorated with CaCO₃ for anionic azo dye removal from aqueous solution: Kinetic and RSM modeling approach," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 136, no. 8, pp. 795–805, 2018.
 23. Y. R. Zhang *et al.*, "A dual function magnetic nanomaterial modified with lysine for removal of organic dyes from water solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 239, no. 3, pp. 250–256, 2014.
 24. N. M. Mahmoodi, U. Sadeghi, A. Maleki, B. Hayati, and F. Najafi, "Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 11, pp. 2745–2753, 2014.
 25. S. Islam, M. A. R. Bhuiyan, and M. N. Islam, "Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering," *J. Polym. Environ.*, vol. 25, no. 3, pp. 854–866, 2017.
 26. A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. M. Bello, and A. Asghar, "A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption," *Chemosphere*, vol. 193, no. 11, pp. 1004–1017, 2018.
 27. S. Wang, Y. Y. Zhai, Q. Gao, W. J. Luo, H. Xia, and C. G. Zhou, "Highly efficient removal of acid red 18 from aqueous solution by magnetically retrievable chitosan/carbon nanotube: Batch study, isotherms, kinetics, and thermodynamics," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 1, pp. 39–51, 2014.
 28. Z. Zhao, Z. Li, P. Cui, S. Li, and L. Kong, "Adsorption of basic brown and chrysophenine from water solution by magnesium silicate gel," *J. Chem.*, vol. 2015, no. 6, pp. 7, 2015.
 29. P. Mahalingam, T. Maiyalagan, E. Manikandan, Syed Shabudeen, and S. Karthikeyan, "Dynamic and Equilibrium Studies on the sorption of Basic dye (Basic Brown 4) onto Multi-walled Carbon Nanotubes Prepared from Renewable Carbon Precursors," *J. Environ. Nanotechnol.*, vol. 3, p. J. Environ. Nanotechnol. Volume 2, No.3 pp. 43–62, 2013.