

## Ağır Metal Gideriminde Grafen Uygulamaları: Adsorpsiyon Teknolojisi

Özgecan MADENLİ<sup>1</sup>, Ece Ümmü DEVECİ<sup>1\*</sup>, Çağdaş GÖNEN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye  
<sup>1</sup>ozgemadenli@gmail.com, <sup>1</sup>ecedeveci@gmail.com, <sup>1</sup>cagdas.gonen@gmail.com

(Geliş/Received: 09/07/2020;

Kabul/Accepted: 11/11/2020)

**Öz:** Dünyada artan nüfus ile endüstrilerde aşırı üretim ve tüketim doğmuştur. Bu durum endüstriyelleşmenin hızla gelişmesine ve beraberinde endüstriyel atıksuların içeriklerinin değişmesine neden olmaktadır. Endüstriyel üretimler sırasında toksik madde içerikli atık su oluşmakta ve bu suların doğaya verilmesi ekosistem için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu amaçla verimli bir şekilde atıksuların geri kazanılması veya doğayı tehdit etmeyecek şekilde arıtılarak deşarj edilmesi oldukça önemlidir. Grafen nanomalzemesinin yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanına sahip olması gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı farklı materyallerle işlevselleştirilerek nanokompozit ve biyo-nanokompozit adsorbanlar sentezlenmeye başlanmıştır. Endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi üzerine yapılan araştırmalarda karbon bazlı nanomalzeme olan grafen ve türevlerinin kullanılması son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Grafen bilim dünyasında göstermiş olduğu fark edici özelliklerini adsorpsiyonda da göstermektedir. Grafen bazlı oluşturulan kompozit yapılar; hem fungus gibi mikroorganizmalarla oluşturulan biyokompozit yapıları adsorbanlar hem de Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, EDTA ve PVP gibi kimyasallar ile oluşturulan kompozit yapıları adsorbanlar diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında verimli bir şekilde ayrıcalık göstermektedir. Bu makalede son yıllarda dikkat çekici özellikleri ile ilgi odağı haline gelmiş grafenin, adsorpsiyon teknolojisindeki uygulama çalışmaları incelenerek literatürde yer alan nanokompozit adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, grafen oksit, atıksu arıtımı, ağır metal giderimi, nanokompozit

### Graphene Applications in Heavy Metal Removal: Adsorption Technology

**Abstract:** Increasing population demands in the world have caused overproduction and consumption in industries. This situation causes the rapid development of industrialization and the change of the contents of industrial wastewater. Wastewater containing toxic substances is generated during industrial production and the discharge of these waters into nature poses a serious threat to the ecosystem. For this purpose, it is very important to efficiently recycle wastewater or to be treated and discharged in a way that does not threaten the nature. Due to the various physical and chemical properties of graphene nanomaterial, such as its high conductivity and large surface area, it has been functionalized with different materials and nanocomposite and bio-nanocomposite adsorbents have been synthesized. The use of graphene and its derivatives in studies on heavy metal removal from industrial wastewater has recently attracted much attention. Graphene also shows its distinctive properties in the scientific world in adsorption. Graphene-based composite structures; both biocomposite adsorbents formed by microorganisms such as fungi and composite adsorbents formed with chemicals such as Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, EDTA and PVP are efficiently distinguished compared to other adsorbents. In this article, the application studies of graphene in adsorption technology are examined and the adsorption capacities of nanocomposite adsorbents in the literature are evaluated.

**Key words:** Adsorption, graphene oxide, wastewater treatment, heavy metal removal, nanocomposite

### 1. Giriş

İnsanlığın yeryüzündeki yaşamını sürdürebilmesi için en önemli yaşam kaynaklarından biri sudur. Son yıllarda, yaşam kalitesini arttırmak amacıyla aşırı miktarda üretim ve tüketim gerçekleşmektedir. Artan tüketim talebi karşılayabilmek için üretimde hızlı bir artış olmuş ve endüstriyelleşme de kapasite artmıştır. Endüstride artan üretime paralel olarak su tüketimini de katlanarak artmıştır. Üretim sırasında kullanılan su kaynakları ekosistemin arıtma kapasitesinin üzerinde atık su olarak geri dönmekte ve var olan temiz su kaynaklarını da kirletmektedir. Şu an dünyada özellikle kurak ve yarı kurak ülkelerde ciddi anlamda su kıtlığı yaşanmaktadır. Hali hazırda bulunan su kaynaklarının tüketimi ve yüksek miktarlarda atık su oluşumu çevre teknolojileri araştırmacılarını çözüm arayışlarına yönlendirmiştir.

Hızla artan nüfusun ve iklim değişikliğinin de etkisi; atık su arıtımında yeni arıtım yöntemleri ve teknolojiler doğmaktadır [1]. Günümüz su problemleri göz önüne alınarak geleceğe yönelik teknolojiler üretmek ve sürdürülebilirliği sağlanması istenilmektedir. Çevresel anlamda ciddi problemler doğuran endüstriyel atıkların içeriği tipik olarak; radyoaktif kirleticiler, boyar maddeler, toksisite etkisi yüksek maddeler, farmasötik kimyasal maddeler, ağır metaller ve organik kirleticilerden oluşmaktadır [2-4].

\* Sorumlu yazar: [ecedeveci@gmail.com](mailto:ecedeveci@gmail.com). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup>0000-0002-8673-3963, <sup>2</sup>0000-0002-7551-188X, <sup>3</sup>0000-0002-7551-188X

Sularda radyoaktif kirliliğe yol açan endüstrilerin kaynağı; radyoaktif nükleer reaktörlerden ve radyoaktivite temelli tıbbi kaynaklı atıklardır. Radyoaktif kirlilikler doğada toprağın yapısını bozarak bitkilerin gelişimine engel olup canlıların mutasyona uğraması ve kanser gibi hastalıkların dünyada yayılmasına neden olmaktadır [5]. Ağır metal kirleticileri, metallere 5 g/cm daha büyük yoğunluğa sahiptir [6]. Kurşun, cıva, kadmiyum, arsenik ve krom farklı endüstrilerde kullanılan yaygın ağır metallere bazılardır [7]. Ağır metallerin sularda çözünmesi ve WHO'nun belirlediği sınırların üzerinde doğaya deşarj edilmesi flora ve faunayı etkilemekte ve aynı zamanda insan sağlığı açısından karaciğer ve nörolojik rahatsızlıklar gibi ciddi hastalıklara neden olmaktadır [8]. Bir diğer artımı zor ve kullanımı yaygın olan kirletici ise pestisitlerdir. Çok düşük konsantrasyonlar da canlı yaşamını tehdit eden ve doğada geri dönüşü olmayan hasara yol açmaktadır. Pestisitlerin doğada yayılıp insan vücuduna taşınması nörolojik hastalıklara, karaciğer rahatsızlıklarının yanında hormonal bozukluklara sebep olarak riskli ve kusurlu doğumlara yol açabilmektedir [9]. Fenol bakımından içeriği yüksek atıksulara bakıldığında oluşturduğu en önemli tehdit insan vücudunda birikmesidir. İlaç sanayi alanında ise bir diğer tehdit antibiyotiklerdir. Antibiyotiklerin dünyada yıllık tüketimi 100.000 i aştığı ve yaklaşık 20 tona ulaşabildiği bildirilmiştir [10]. İnsan vücudunda metabolik olarak bozulmaya uğramayan antibiyotiklerin ortalama %60'ı atık sistemine atılır. Antibiyotiğin bozulması sonucu oluşan yan ürünleri toksik olduğundan ekosistem açısından büyük problemlere yol açabilmektedir. Araştırmalarda ulaşılan son bilgilere göre; 100.000 den fazla farklı endüstrilerde kullanılan çeşitli boyar maddeler sucul ortama verilmektedir [11]. Su dünyasına en büyük katkıyı yapan endüstri alanları tekstil, boya, kağıt ve deri sanayidir [11, 12]. Sucul ortama verilen boyar maddeler güneş ışınlarının ortama girişini engellemesi ve sudaki oksijen miktarının düşmesi sonucu sudaki canlıların yaşamlarını tehlikeye atmaktadır. Tüm bu ortaya çıkan problemlerin temel kaynağı su kirliliğidir. Suların kirlenmesinin ve artılmamasının yanında hali hazırdaki tatlı su kaynaklarının da tükenmesi dünyada ciddi bir etki yaratmıştır. Yukarıda belirtilen kirleticilerin tamamının yetersiz artımı veya hiç arıtılmadan doğal ortama deşarjı; üzerinde yaşanan ekosistemin yok olmasıyla birlikte insan sağlığını etkilemektedir.

Atık suların artımını sağlayan geleneksel atıksu artıma teknolojilerinde sırasıyla kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, elektrokimyasal artım, adsorpsiyon vb. yaygın kullanılan yöntemlerdir [13–16]. Artıma yöntemleri ve dezavantajları Şekil 1'de verilmektedir. Bu yöntemlerin bazılarının yetersizlikleri, uygulama zorlukları veya maliyetleri çevre teknolojileri alanında yeni yöntemlerin bulunması için yapılan çalışmalara yol gösterici olmuştur.



Şekil 1. Geleneksel su arıtma yöntemleri ve dezavantajları

Belirtilen artım teknolojileri arasında geliştirilmesi ve uygulanabilirliği açısından en verimli adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yönteminin maliyet açısından uygunluğu, kullanımının kolaylığı ve toksik organik-inorganik türlerin sulu ortamdan kolay ayrılabilirliği ve ayrılan toksik materyalin biyolojik yapıları etkilemeden bertarafının sağlanması yöntemin avantajlarını ön plana çıkarmaktadır [17]. Adsorpsiyon teknolojisinde en önemli kriter adsorbanın desorpsiyon kapasitesidir. Desorpsiyon kapasitesi yüksek olan bir adsorbanda toksik ve tehlikeli nitelikteki bir atık güvenli bir şekilde geri kazanılabilmektedir.

### 1.1 Grafen ve artım teknolojileri

Son yıllarda nanoteknoloji alanında karbon bazlı malzemelerin üretimi artmaktadır. Çevre teknolojilerinde artım için verimli malzeme üretiminde karbonlu malzemeler kullanılmaktadır. Ancak bu karbon bazlı malzemelerin gelişen teknoloji ile üretilmesi sonucu elde edilen verimli ürünlerin kullanılmasıyla yapılan atıksu arıtımlarındaki verim artışları gelecek vadettirmektedir. Karbon bazlı malzemelerden biri olan grafen tarihsel gelişiminden bu yana atık su arıtımı dahil pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır [18]. Grafenin iyi bir adsorban

olarak çevresel iyileştirmede kullanılması gelecekte su arıtımına umut veren yeni bir teknoloji olması ile dikkat çekmektedir.

Yenilikçi malzeme üretiminde grafenin kullanılmasının önemli avantajları vardır; yüksek elektriksel iletkenliği, iyi bir mukavemet yapısına sahip olması ve çevresel olarak uyumlu olması grafen türevli kompozit malzemelerin çevre teknolojilerinde kirleticilerin sulardan uzaklaşmasında tercih edilmektedir.

Grafen, fotokataliz [19], kataliz [20], inorganik metallerin uzaklaştırılması [21], ilaç [22], organik kirleticilerin giderimi [23] ve kompozit malzeme üretiminde kullanım uygunluğu ve mükemmel bir yüzey alana sahip olması, elektronik, kimyasal ve termal özellikler sergilemesi gibi özellikleri nedeniyle birçok araştırmada tercih edilmektedir.

Bu derlemenin amacı, grafen ve türevlerinin tarihsel gelişimi ve tanımlanmasına yer verilerek çevre teknolojileri alanında adsorpsiyonun uygulanabilirliği açısından yapılan çalışmaların bir araya getirilerek değerlendirilmesidir.

Grafitin tek atomik katmanlarını tanımlamak için 1986'da "grafen" önerilmiştir [24]. 1995 yılında, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanıtılmıştır [25]. Günümüzde bilim insanları tarafından grafen alanında kullanılan temel kavram ve terminoloji Katsnelson tarafından geliştirilmiştir [26].

Grafen, atomik olarak ince 2 boyutlu (2B), bal peteği yapısında bir  $sp^2$  karbon atomu yapıdadır. Yüksek mekanik mukavemet, elektriksel iletkenlik, moleküler bariyer yetenekleri ve diğer dikkate değer özelliklere sahip olduğu gösterilmiş ve nano dünya tarafından oldukça yoğun ilgi görmüştür ve görmeye de devam etmektedir. Grafenin bu eşsiz özellikleri Tablo 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Tablo 1.** Oda sıcaklığında tek katmanlı grafenin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	Değerler	Referanslar
Şeffaflık	%97	[27]
Teorik yüzey alanı	$2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	[28]
Termal iletkenlik	$5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[29]
Elektron hareketliliği	$200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[29]
Kırılma gücü	$2.4 \pm 0.4 \text{ TPa}$	[30]

Bahsedilen özelliklerinden dolayı grafen; sayısız araştırmanın konusu haline gelmiş ve polimer bazlı nanokompozitlerin tasarlanması için grafenin polimerlere dahil edilmesine yönelik çalışmalar başlamıştır [31]. Ancak, bozulmamış grafen kullanımı Van der Waals etkileşimlerinden dolayı; aşağıdan yukarıya sentez, zayıf çözünürlük ve çözelti içinde yığılma nedenleriyle zorlayıcı olmuştur. Alternatif olarak yapısal olarak grafene benzer olan bileşikler, saflaştırılmış grafenin avantajını elde etmek ve aynı zamanda yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş oksijen gruplarıyla doldurmak amacıyla, yukarıdan aşağı bir yöntemle grafit veya diğer karbon kaynaklarından sentezlenebilir. Protonlaşmış grafitin oksidasyonu, çok sayıda istiflenmiş grafit oksit katmanından oluşan grafen oksite (GO) yol açar [32].

GO, grafene benzer bir altıgen karbon yapısına sahiptir. Fakat aynı zamanda hidroksil (-OH), alkoxy (C-O-C), karbonil (C=O), karboksil asit (-COOH) ve diğer oksijen bazlı fonksiyonları içerir. Bu oksijenli gruplar, sentezlenme kolaylığının yanı sıra yüksek çözünürlüğe sahip olup, nanokompozit malzemelerde kullanım için de uygundur. Ayrıca yüzey işlevselleştirme olasılığı, özelliği sebebiyle grafen için birçok avantaj oluşturmaktadır. Ayrıca GO yapısındaki oksijen gruplarının sayısını en aza indirme ve bozulmamış grafeninkine daha yakın özellikler elde etmek için indirgenmiş grafen oksidi (rGO) yöntemleri geliştirilmiştir [33]. Son zamanlarda, yanal boyutları <100 nm den büyük grafen tabakaları olan grafen kuantum noktaları (GQD) olarak bilinen başka bir grafen türevi sınıfı ortaya çıkmıştır.

Grafenin türevleri ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalarda, grafen türevlerinin (GO, rGO, GQDs) polimer nano kompozit malzemelerin üretiminde etkili olduğu kanıtlanmış ve ideal malzeme özelliği ile polimer matrislerindeki dağılılırlığı sayesinde birçok uygulama alanı açılmıştır.

## 2. Grafen Uygulamalarında Adsorpsiyon

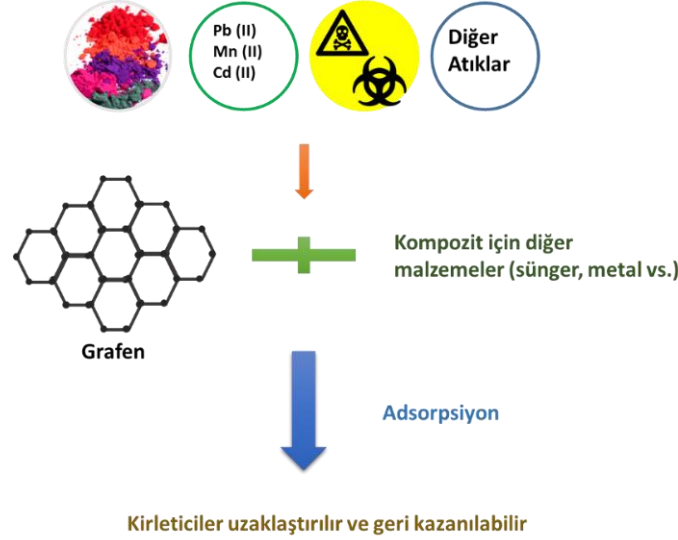
Adsorpsiyon, atık sular içerisindeki organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde etkili bir yöntemdir [34]. Adsorpsiyonun çalışma mekanizması, adsorban üzerine farklı karakterlerdeki kirleticilerin birikmesi ve ortamdan ayrılması temeline dayanmaktadır. Adsorpsiyon da önemli parametreler; yüzey alanı genişliği ve gözenek hacmidir [35]. Adsorpsiyon teknolojilerinde geçmişte karbon nanotüpler ve aktif karbon içeriği olan adsorbanlar

üretirken şu anki araştırmalarda biyo-adsorbanlar, nano adsorbanlar ve kompozit adsorbanlar üzerine çalışılmaktadır. Nano yapı malzemelerden biri olan grafen ve türevlerinin de adsorpsiyon teknolojisinde bir katkı malzemesi olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Grafenin nanokompozit oluşturmasıyla ilgili bilgi Şekil 2’de verilmiştir. Ayrıca son 10 yıl içerisinde grafen ile kompozit oluşturularak yapılan adsorpsiyon çalışmaları genel olarak Cr, Ni, Cd, Pb, U(VI), Hg ve Cu giderimi üzerine yapılmıştır ve bu çalışmalar Tablo 2’ de verilmiştir. Tablo2’ye göre grafen biyolojik ve EDTA (etilendiamin tetraasetik asit) gibi kimyasal yapılarla kompozit üretilmiş ve yüksek konsantrasyonlarda ağır metal giderimi yapılabilmektedir. Bu kompozit yapılarda kullanılan fungus gibi canlılarda ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalara mevcuttur. Ancak grafen ile oluşturulan biyokompozitlerde adsorban kapasitelerinin saf fungus kullanılması ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir. Grafen demir tozları gibi manyetik alan oluşturulan nanomalzemeler ile kompozit oluşturulduğunda ortamda ağır metal iyonlarını daha verimli ve hızlı adsorplandığı dolayısıyla, adsorban kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir [37, 41, 50]. EDTA ile adsorpsiyonun etkisi incelendiğinde; Croitoru ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kitosan/GO yapılarına EDTA eklenmesi onlarla stabil şelatlar oluşturarak ağır metallerin elimine edilmesi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır [36]. Bu çalışmalar ile grafen içerikli adsorbanın kapasitesinin, uygulanan kompozit yapısına göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle kapasite artırılması amacıyla uygulanan yenilikçi ve sürdürülebilir çalışmalar araştırma gerektirmektedir.

**Tablo 2.** Ağır metal gideriminde grafen uygulamaları

	Adsorban	Adsorban kapasitesi(mg/g)	Referanslar
Cr	Tetraethylenetetramine/polypyrrole/GO aerogel	408,48	[37]
	MGO	24,33	[17]
	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GS)	17,29	[38]
	GO-CS	67,80	[39]
	β-CD/GPTMS/GO	352,71	[40]
	FGCs	200,00	[41]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /graphene	280,60	[42]
	CDGF	107,00	[43]
Ni	MGO	51,02	[17]
	FGC	12,24	[44]
Cd	SH/Grafen Biyo-sünger	102,01	[45]
	MGO	91,29	[46]
	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GS)	27,83	[38]
	M-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	125,00	[47]
	GO-MO	13,00	[48]
	GO-OM	70,10	[49]
Pb	CS/EDTA/GO	767,00	[36]
	MGO	200,00	[17]
	SH/Grafen Biyo-sünger	101,01	[45]
	PVP/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO	793,65	[50]
	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GS)	27,95	[38]
	EDTA-mGO	508,40	[51]
	EDTA-MCS/GO	206,52	[52]
	GO/Pal	106,60	[53]
	3D GXT composite	199,22	[54]
U(VI)	FFGS	219,71	[55]
	FH/GO	288,64	[56]
	(MOFs)/GO	268,82	[57]
	GA	238,67	[58]
Hg	EDTA-mGO	268,40	[51]
	Tourmaline/GO	294,12	[59]
	(GONRs)	33,02	[60]
	Magnetic PPy-GO	400,00	[61]
Cu	GS	228,00	[62]
	EDTA-mGO	301,20	[51]
	EDTA-MCS/GO	207,26	[52]
	MGO	62,89	[17]
	GO-MO	29,70	[63]

Grafenin belirtilen özellikleri dikkate alındığında büyük yüzey alanı, elektriksel iletkenliği ve kimyasal yapısı bakımından sularda kirletici parametreleri uzaklaştırmak için umut verici bir adsorbandır. Fakat saf (bozulmamış) grafen yapılarında gözeneklilik mevcut değildir [18]. Gözeneklilik özelliğinin olmaması sebebiyle farklı gözenekli yapıya sahip fonksiyonel malzemelerin (kitosan, silika ve jelatin) birleşimi ile hem yüksek kapasiteli adsorbanlar elde edilebileceği hem de artımda membrana benzer bir işlev katan gözenekli yapı elde edilebileceği belirtilmektedir[64]. Yüksek adsorbsiyon performansı için kullanılan fonksiyonel malzemelerin adsorbat ile etkileşimi; temas süresi, pH, dozaj miktarı ve sıcaklık gibi birçok faktöre bağlıdır [55]. Nano yapıları bir adsorban olarak farklı karakterizasyonlara sahip atıksular içerisinde uygulanabilirliği test edilmiş çalışmalar mevcuttur.



Şekil 2. Atıksu gideriminde grafen ve kompozitlerin uygulanması

### 3. Grafen Türevli Adsorbanlar ile Ağır Metal İyonlarının Giderimi Üzerine Çalışmalar

Ağır metal ve iyonları gibi giderimi güç kirleticilerden oluşan endüstriyel atıksuların canlı vücudunda birikmesi, ekosistem için risk oluşturmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi geleneksel yöntemler ağır metal gideriminde kısıtlı bir kapasiteye sahiptir. Ancak ağır metal gideriminde manyetik özelliklere sahip adsorbanlar kullanılması birçok zorluğa çözüm olarak görünmekle birlikte metallerin geri dönüşümünü de mümkün kılmaktadır. Ağır metal giderimi için birçok araştırmacı, manyetik malzeme kullanımına yönelmiş ve bunun için grafen kullanmışlar, ancak mevcut yöntemlerin geliştirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır [45, 50, 56]. Manyetik grafenin işlevselleştirilip değerli metallerin geri kazanımı da söz konusu olmaktadır.

Yap vd. (2020), sürdürülebilir çevreye ve yeşil kimyaya katkı sağladıklarını vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada aljinat bazlı biyo sünger formunda kararlı ve sağlam adsorbanlar üretebilmek için işlevselleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılmışlardır. Bunun için ilk olarak adsorpsiyon işleminden sonra ağır metallerin geri kazanımı için grafen-aljinat ağının stabilizasyonu sağlayıp ve manyetik alan oluşturmak için rGO ağının içine manyetik demir oksitler yerleştirilerek, adsorban malzemenin kapasitesinin arttırmışlardır. Yapılan bu çalışma SH-Grafen biyo-sünger Pb(II) ve Cd(II)'nin gideriminde kullanılmıştır. Adsorbanın maksimum tutma kapasitesi, Pb (II) ve Cd (II) için sırasıyla 101,01 mg/g ve 102,99 mg/g olarak rapor edilmiştir [45]. Üretilen bu biyo-nano adsorban malzemenin sürdürülebilir ve geliştirilebilir bir ölçekte olduğu da belirtilmiştir.

Ain ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise grafen oksit yüzeyine demir oksit ( $Fe^{+3}$ ) modifiye ederek manyetik grafen oksit parçacıklı adsorban malzeme üretilmiştir. Üretilen bu adsorban malzeme ile Cr, Cu, Zn, Pb gibi farklı değerlerdeki metal iyonlarının arıtımı ve negatif bakteri suşlarının anti-mikrobiyal aktivitesi üzerine deneysel çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyon performansını analiz etmek için, pH (3-9), sıcaklık (25-55 ° C), temas süresi (10-65 dakika) ve adsorban doz (0.002 - 0.016 g) gibi farklı parametrelerin etkisi araştırılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada rapor edilen sonuçlar incelendiğinde; pH 5'te Pb için %89.61, pH 6'da Cr için %92.03, pH 6'da Cu için %92.43, pH 7'de Zn için %90 oranlarında giderim tespit edilmiştir. Farklı bakteri suşlarından ve farklı konsantrasyonlarda inaktivasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve 60 dk boyunca disk difüzyonu yöntemi ile değerlendirilmiştir. 0,5 mg/mL grafen içerikli adsorban ile *Escherichia coli* %98.79 oranında tutunmuş ve

ortamdan uzaklaştırılarak inaktive edilmiştir. Aynı dozajda *Yersinia ruckeri* ve antibakteriyel aglomeraları ise sırasıyla %97,15 ve %97,69 oranında ortamdan uzaklaştırabilmiş ve inaktive edilmiştir. Gerçekleştirilmiş bu durumlarda üretilen nano kompozit malzemenin dezenfektan olarak kullanılabilirliği araştırmacılar tarafından ispatlanmıştır. İncelenen kompozit malzemenin adsorpsiyon işleminin hızlı olduğu ve adsorpsiyon işleminin yanında aynı zamanda mükemmel bir antimikrobiyal malzeme olduğu belirlenmiştir [17]. Bu tür güncel çalışmalar çevre teknolojileri alanında yeni nano malzeme üretimine ışık tutmaktadır.

Grafenin uygulandığı bir diğer çevre uygulaması ise atık gazetelerle ilgilidir. Chen ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada atık gazetelerin grafen oksit ile modifiye edilmesiyle yenilenebilir ve sürdürülebilir bir adsorban malzeme üretilmiştir. Grafen gibi karbon yapılı nano malzemelerin farklı karakteristikte farklı yapıda malzemeler ile birleştirilmesi adsorban malzemenin, adsorbatlara olan duyarlılığını değiştirmektedir. Atık gazeteler hammaddenin sürekliliği açısından değerlendirildiğinde yaygın olarak, ucuz ve kolayca bulunan atık türü olduğu için bu çalışmada tercih edilmiştir. Atık gazete içeriğine bakıldığında yaklaşık %61 selüloz ve %16 hemiselüloz ve diğer inorganik dolgu maddeler ve baskı mürekkebi içermektedir. Gazete hamuru, mekanik hamurdan oluşan karmaşık bir selüloz malzemedir ve metal iyonlarının daha yüksek oranda çıkarılacağı rapor edilmiştir. Bu nedenlerden ötürü atık gazete bileşenlerinden tam olarak yararlanmak önem arz etmektedir. Adsorpsiyon çalışmasının analizleri; adsorban malzeme üretiminde grafen oksitin etkisi, pH'ın etkisi, adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde farklı adsorban dozlarının kullanılması, temas süresi ve sıcaklığının etkisi rapor edilmiştir. Grafen oksit farklı (1, 3, 5 ve 7 mg/mL) konsantrasyonlarda hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kademeli olarak arttırılan dozajın belli bir seviyeden sonra doygunluk seviyesine ulaştığı belirtilmiştir. 7 mg/mL den maksimum kapasiteye ulaşırken 9 mg/mL dozda kapasitede bir artış olmadığı gözlemlenmiş ve adsorban doygunluk seviyesine ulaştıktan sonra adsorban dozunun arttırılmasının kapasiteyi arttırmadığı rapor edilmiştir. Üretilen nano kompozit malzemenin yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar ile adsorbat arasında kurulan etkileşimin pH açısından önemli olduğu bildirilmiştir. pH değeri nötr durumda veya zayıf alkalik durumda iken metal iyonları çöker ve iyonik konsantrasyon büyük ölçüde azalır. Bunun nedeni, metal iyonlarının çökelti oluşturmamasını önlemek için sodyum hidroksit ve seyreltik hidroklorik asidin kullanılması olarak rapor edilmiştir. Sonuç olarak pH 6'da Pb ve Cd metal iyonları optimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı ve Ni içinse pH 4'de optimal adsorpsiyon sonucu gösterdiği araştırmacılar tarafından gözlemlenmiştir. Bu çalışmada üretilen adsorbanın Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının adsorpsiyon verimliliği sırasıyla %91,68, %64,00 ve %67,33 olarak verilmiştir. Adsorbanların geri kazanımının adsorptif teknolojinin sanayileşmesinden önce çözülmesi gereken önemli bir engel olduğu bilindiği için Chen ve arkadaşlarının (2020) yaptığı çalışmada adsorpsiyon 3 döngüde test edilmiştir ve adsorpsiyon kapasitesinin %80 üzerinde kalması sağlanarak adsorban metal elüsyonundan sonra tekrar kullanılabilir olduğu görülmüştür [65].

İncelenen çalışmalar içerisinde nano kompozit malzeme üretiminde sünger, atık gazete ve mikroorganizma gibi ürünler kullanırken Yang ve arkadaşları (2019) çalışmasında membran üretiminde kullanılan malzeme olan polivinilpirolidon ile grafen bir araya getirilerek adsorban malzeme üretmişlerdir. Yang ve arkadaşları tarafından polivinilpirolidon, demir oksit tozları ile birleştirilmiş ardından grafen oksit ile modifiye edilmesiyle nano kompozit malzeme oluşturularak adsorban malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Polivinilpirolidonun (PVP), ağır metaller için çok sayıda adsorpsiyon yeri sağlayan C-O ve C-N dahil olmak üzere çok sayıda fonksiyonel grup içerdiği bilinmektedir. Buna ilave olarak PVP dolgu malzemesi olarak ilaç sanayi, gıda sanayi ve kozmetik gibi birçok farklı endüstrilerde de kullanılmaktadır. Bu makalede adsorpsiyon çalışmalarında pH etkisi, temas süresi etkisi, adsorban dozu etkisi ve desorpsiyon ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorbanın yüzey yükü, iyonlaşma derecesi ve adsorbat türlerinin çözeltinin pH değeri ile yakından ilişkili olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle başlangıç pH'ı ağır metal iyonlarının giderilmesinde temel bir parametre olmuştur. pH (3-10), temas süresi (100-500 dk) ve adsorban dozajı (0.5-2.0 mg/mL) aralığında adsorban kapasitesi ve verimliliği çalışmaları rapor edilmiştir. Sonuç olarak pH 5'te, 100 dakika da ve 0.75 mg/mL adsorban dozunda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 793,65 mg/mL elde ettiklerini bildirmişlerdir. Aynı zamanda üretilen bu Polivinilpirolidonun/grafen oksit/demir oksit adsorban malzemesi 3 farklı gerçek atıksuda denemeleri yapılmış ve %99 Pb(II) giderim gerçekleştirildiği makalede rapor edilmiştir [50].

Rapor edilen diğer çalışmalardan farklı olarak Liang ve arkadaşları, amino fonksiyonel grupları sağlamak için çapraz bağlama ajanları ve nitrojen kaynakları olarak pirol ve tetra etilen tetramin kullanılarak hidrotermal kendi kendine birleştirme yöntemiyle 3 boyutlu nitrojen katkılı grafen oksit aerogeli hazırlanmıştır. Cr(VI) gideriminde kullanılan nitrojen katkılı grafen oksit aerogeli 408,48 mg/g adsorban kapasitesi sergilemektedir [37].

Son yıllarda, araştırmacıların nano-mikrobiyolojik teknoloji ile birçok nano kompozit sentezleyerek nano-biyoteknoloji çalışmaları literatürlerde artış göstermeye başlamıştır. Funguslar hif yapılarında fosfonat, hidroksil ve amin grubu gibi fonksiyonel grupları hücre duvarlarında bol miktarda bulunması nedeniyle nanomalzemelerin biyo-şablonu olarak kullanılmaktadır. Hif yapıları nanoteknoloji dünyasında; antibakteriyel malzemeler, sensörler,

elektronik malzemeler ve ayrıştırma malzemelerinde kullanılır. Funguslar kültür halinde yapıya eklenerek nano parçacıkları hif yapısı içerisine hapsederek kürecikler oluşturmaktadır. Bu da çok katmanlı hiyerarşik bir yapı oluşmasını sağlamaktadır [55]. Zhu ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada ise fungal hif yapısı, demir oksit ve grafen oksit ile birleştirilerek elde edilen grafen nanokompozit küreleri, uranyum ve metilen violet içeren atıksuların gideriminde biyo-nano adsorban kullanılmıştır. Nanokompozit malzemede mikroorganizma kullanılması adsorbanın pH'ya duyarlılığını arttırdığı bildirilmiştir. Bu yüzden uranyum gideriminde pH 7'den sonra adsorpsiyon kapasitesi düşerken metilen violet de arttığı rapor edilmiştir. Bu durum kirletici içeriğinde bulunan fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı bildirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında temas süresi demek adsorban malzemenin adsorbat ile etkileşimi üzerine adsorbanın doyum seviyesine ulaşmasıdır. Bu çalışmada 2 farklı karakterizasyona sahip atıksularda temas süresi incelendiğinde; metilen violet 100 dakikadan sonra doyumluğa ulaşırken uranyum ise 80 dakikada doyumluğa ulaşmıştır. Bunun sebebi uranyumun adsorban içerisindeki demir tozları ile manyetik bir çekim alanı oluşturmasıdır. Bu çalışmada da adsorpsiyon kapasitesi uranyum için; pH 5'te ve 293 K sıcaklıkta 219,71 mg/g tespit edilirken metilen mavisi pH 7'de ve 303 K sıcaklıkta 117,35 mg/g olarak tespit edilmiştir [55].

Yapılan literatür araştırmalarında farklı fungal çeşitleri ile grafen çalışmaları yapılmıştır. Li ve arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmada *Xlaria* mantar türü ölü olarak kullanılıp grafen ile adsorban çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın amacı nükleer santralde enerji üretimi için kullanılan uranyumun gideriminde adsorban olarak kullanmak için grafen-hif yapısı oluşturulmuştur. Grafen-hif yapısı oluşturduktan sonra farklı sıcaklıklarda (400-600-800°C) piroliz işlemi uygulanarak farklı yüzey alanları elde edilmiştir. Her sıcaklıkta sırasıyla 671 m<sup>2</sup>/g, 746 m<sup>2</sup>/g ve 894 m<sup>2</sup>/g değerlere sahip yüzey alanı değerlerine ulaşılmıştır. Piroliz işlemi öncesi gözenek boyutları 4 nm olan materyalin, piroliz sonrası 2 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Piroliz sonrası elde edilen farklı yüzey alanlarında; farklı pH değerlerinde zeta potansiyeline bakılmıştır. Elde edilen farklı yüzey alanları uranyum içeriği yüksek atık suda denemiş ve 894 m<sup>2</sup>/g yüzey alanında ve pH 5'te iken 288,64 mg/g giderim kapasitesi tespit edilmiştir. Bu çalışmadan anlaşılıyor ki; fungusların canlı iken sahip olduğu adsorpsiyon özelliği ölü haldeyken de devam etmektedir [56].

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Atıksuların arıtılması için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda adsorbanın özellikleri oldukça önemlidir. Ayrıca adsorbata uyumlu adsorbanların üretimi adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliğini de arttırmaktadır. Üretildiği malzemenin karakterizasyonu; adsorban kapasitesinin belirlenmesinde ve verimliliğinin ortaya konulmasında adsorpsiyon uygulamasının bir önşlem ya da temel arıtım olarak kullanıp kullanılmayacağını belirler. Ayrıca ucuz ve kolay bulunabilir özellikte olmasının yanında grafen gibi dikkat çekici bir malzeme ile oluşturulan yeni nesil adsorbanların araştırılması arıtım teknolojilerine yeni bir yön kazandıracaktır. Biyolojik yapı olarak mikroorganizmaların kullanıldığı çalışmalardan anlaşıldığı üzere fungal yapılarla oluşturulan biyokompozitler üzerine adsorpsiyon çalışmaları oldukça kısıtlı olup bu konuda araştırma ve deneysel çalışmalar geliştirilmesi önem arz etmektedir. Ek olarak, bu oluşturulan biyokompozit yeşil sentez olup doğaya dost ve yeniden kullanılabilir veya doğaya zarar vermeyen yapılar içermektedir. İncelenen çalışmalarda PVP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO nanokompozit malzemesi en yüksek adsorban kapasitesi göstermektedir. Fakat polivinilpirolidon kullanılması doğa dostu bir yaklaşım değildir. Selülozik türevli materyaller ve selülozik atıklar kristalize yapıya sahip olması nedeniyle kolay kompozit oluşturma yeteneğine sahiptir. Literatürlerde yapılan çalışmalarda gazete kâğıtlarından oluşturulan grafen bazlı nanokompozit yapılarında ağır metal adsorpsiyonunun yüksek olması lignoselülozik atıklarla oluşturulacak nanokompozit yapıların yeni nesil ve doğa dostu adsorban özellikleri olabileceği ve bu konuda ayrıntılı çalışmaların yapılması gerektiği ortaya koymuştur.

İncelenen çalışmalardan anlaşılıyor ki; çevresel açıdan atık ve mikrobiyolojik canlılar ile nanokompozit malzemeler üretilerek adsorban kapasitesinin artırılması çevre teknolojileri alanında bilim dünyasına katkı sağlayabilir. Araştırmalar sonucunda üretilen bu nanokompozit malzemeler fabrikalarda; endüstriyel prosesler geliştirilip tasarlanarak veya bütünleşmiş sistemlere uygulanarak proaktif bir yaklaşımla temiz üretim yapılarak «sıfır atıksu çıkışı» gerçekleştirilebilir.

#### Kaynaklar

- [1] Shaffer DL, Arias Chavez LH, Ben-Sasson M, et al. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: Drivers, technologies, and future directions. *Environ Sci Technol* 2013; 47(17):9569–83.
- [2] Thines RK, Mubarak NM, Nizamuddin S, et al. Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017; 72:116–33.

- [3] Eshaq G, ElMetwally AE. Bmim[OAc]-Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a multi-function catalyst for sonophotocatalytic degradation of methylene blue. *Ultrason Sonochem* 2019; 53:99–109.
- [4] Mosbah A, Chouchane H, Abdelwahed S, et al. Peptides Fixing Industrial Textile Dyes: A New Biochemical Method in Wastewater Treatment. *J Chem* 2019; 2019.
- [5] Arogunjo AM, Ofuga EE, Afolabi MA. Levels of natural radionuclides in some Nigerian cereals and tubers. *J Environ Radioact* 2005; 82(1):1–6.
- [6] Wang X, Pei Y, Lu M, et al. Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. *J Mater Sci* 2016; 50(5):2113–21.
- [7] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage Elsevier Ltd* 2011; 92(3):407–18.
- [8] Kumar P, Kim KH, Bansal V, et al. Progress in the sensing techniques for heavy metal ions using nanomaterials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017[Online] 2017.
- [9] Saleh IA, Zouari N, Al-ghouti MA. Environmental Technology & Innovation Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innov Elsevier B.V.* 2020; 19:101026.
- [10] Larsson DGJ, Pedro C de, Paxeus N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J Hazard Mater* 2007; 148(3):751–55.
- [11] Senthil Kumar P, Varjani SJ, Suganya S. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling. *Bioresour Technol* 2018; 250:716–22.
- [12] Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J Environ Chem Eng* 2018; 6(4):4676–97.
- [13] Bensalah N, Alfaro MAQ, Martínez-Huitile CA. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphanurine A dye. *Chem Eng J* 2009; 149(1–3):348–52.
- [14] Sajid M, Ilyas M, Basheer C, et al. Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects. *Environ Sci Pollut Res* 2015; 22(6):4122–43.
- [15] Ali I, Allothman ZA, Alwarthan A. Uptake of propranolol on ionic liquid iron nanocomposite adsorbent: Kinetic, thermodynamics and mechanism of adsorption. *J Mol Liq* 2017; 236:205–13.
- [16] Selvaraj M, Hai A, Banat F, et al. Application and prospects of carbon nanostructured materials in water treatment: A review. *J Water Process Eng* 2020; 33.
- [17] Ain QU, Farooq MU, Jalees MI. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. *J Water Process Eng Elsevier* 2020; 33(August 2019):101044.
- [18] Ali I, Basheer AA, Mbianda XY, et al. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environ Int Elsevier* 2019; 127(January):160–80.
- [19] Singh P, Shandilya P, Raizada P, et al. Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification. *Arab J Chem King Saud University* 2020; 13(1):3498–520.
- [20] Nupearachchi CN, Mahatantila K, Vithanage M. Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal. *Groundw Sustain Dev Elsevier* 2017; 5(June):206–15.
- [21] Ahmad SZN, Wan Salleh WN, Ismail AF, et al. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere Elsevier Ltd* 2020; 248:126008.
- [22] Xia MY, Xie Y, Yu CH, et al. Graphene-based nanomaterials: the promising active agents for antibiotics-independent antibacterial applications. *Journal of Controlled Release* 2019[Online] 2019.
- [23] Baig N, Ihsanullah, Sajid M, et al. Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. *J Environ Manage* 2019; 244(May):370–82.
- [24] Boehm HP, Setton R, Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon N Y* 1986; 24(2):241–45.
- [25] Fitzer E, Köchling KH, Boehm HP, et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure Appl Chem* 1995; 67(3):473–506.
- [26] Katsnelson MI. Graphene: carbon in two dimensions. *Mater Today* 2007; 10(1):20–27.
- [27] Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett* 2009; 9(12):4359–63.
- [28] Stoller MD, Park S, Yanwu Z, et al. Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Lett* 2008; 8(10):3498–502.
- [29] Moser J, Barreiro A, Bachtold A. Current-induced cleaning of graphene. *Appl Phys Lett* 2007; 91(16):1–4.
- [30] Lee E, Hong J-Y, Kang H, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. *J Hazard Mater* 2012; 219–220:13–18.
- [31] Tan B, Thomas NL. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *J Memb Sci Elsevier* 2016; 514:595–612.
- [32] Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng Elsevier B.V.* 2017; 184:469–77.
- [33] Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* 2012; 50(9):3210–28.
- [34] Cao Y, Li X. Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review. *Adsorption* 2014; 20(5–6):713–27.
- [35] Tao S, Wang C, Ma W, et al. Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of



- organic and inorganic pollutants. *Microporous Mesoporous Mater Elsevier Inc.* 2012; 147(1):295–301.
- [36] Croitoru A, Ficai A, Ficai D, et al. *materials* Chitosan / Graphene Oxide Nanocomposite Water Purification 1–13.
- [37] Liang Q, Luo H, Geng J, et al. Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr(VI). *Chem Eng J* 2018; 338:62–71.
- [38] Guo X, Du B, Wei Q, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water. *J Hazard Mater* 2014; 278:211–20.
- [39] Wu L, Qin Z, Yu F, et al. Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite adsorbents for the removal of Cr (VI) from aqueous environments. *Desalin Water Treat* 2017; 72:300–07.
- [40] Yu Z, Chen Q, Lv L, et al. Attached  $\beta$ -cyclodextrin/ $\gamma$ -(2,3-epoxypropoxy) propyl trimethoxysilane to graphene oxide and its application in copper removal. *Water Sci Technol* 2017; 75(10):2403–11.
- [41] Tran HV, Tran TL, Le TD, et al. Graphene oxide enhanced adsorption capacity of chitosan/magnetite nanocomposite for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Mater Res Express* 2019; 6(2).
- [42] Wang X, Lu J, Cao B, et al. Facile synthesis of recycling Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene adsorbents with potassium humate for Cr(VI) removal. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2019; 560:384–92.
- [43] Wang Z, Lin F, Huang L, et al. Cyclodextrin functionalized 3D-graphene for the removal of Cr(VI) with the easy and rapid separation strategy. *Environ Pollut* 2019; 254:112854.
- [44] Tran LT, Tran HV, Le TD, et al. Studying Ni(II) adsorption of magnetite/graphene oxide/chitosan nanocomposite. *Adv Polym Technol* 2019; 2019.
- [45] Yap PL, Auyoong YL, Hassan K, et al. Multithiol functionalized graphene bio-sponge via photoinitiated thiol-ene click chemistry for efficient heavy metal ions adsorption. *Chem Eng J Elsevier* 2020; 395(April):124965.
- [46] Deng J-H, Zhang X-R, Zeng G-M, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chem Eng J* 2013; 226:189–200.
- [47] Liu J, Du H, Yuan S, et al. Synthesis of thiol-functionalized magnetic graphene as adsorbent for Cd(II) removal from aqueous systems. *J Environ Chem Eng* 2015; 3(2):617–21.
- [48] Wan S, Ding W, Wang Y, et al. Manganese oxide nanoparticles impregnated graphene oxide aggregates for cadmium and copper remediation. *Chem Eng J* 2018; 350:1135–43.
- [49] Wei J, Aly Aboud MF, Shakir I, et al. Graphene Oxide-Supported Organo-Montmorillonite Composites for the Removal of Pb(II), Cd(II), and As(V) Contaminants from Water. *ACS Appl Nano Mater* 2020; 3(1):806–13.
- [50] Yang B, Wei Y, Liu Q, et al. Polyvinylpyrrolidone functionalized magnetic graphene-based composites for highly efficient removal of lead from wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp Elsevier* 2019; 582(July):123927.
- [51] Cui L, Wang Y, Gao L, et al. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chem Eng J* 2015; 281:1–10.
- [52] Shahzad A, Miran W, Rasool K, et al. Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites. *RSC Adv* 2017; 7(16):9764–71.
- [53] Zeng WJ, Wang CY, Wang YH, et al. Facile synthesis of graphene oxide/palygorskite composites for Pb(II) rapid removal from aqueous solutions. *Water Sci Technol* 2019; 80(5):989–97.
- [54] Lai KC, Lee LY, Hiew BYZ, et al. Facile synthesis of xanthan biopolymer integrated 3D hierarchical graphene oxide/titanium dioxide composite for adsorptive lead removal in wastewater. *Bioresour Technol* 2020; 309:123296.
- [55] Zhu W, Lei J, Li Y, et al. Procedural growth of fungal hyphae/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide as ordered-structure composites for water purification. *Chem Eng J* 2019;
- [56] Li Y, Zou G, Yang S, et al. Bioassembly of fungal hyphae/graphene oxide composite as high performance adsorbents for U(VI) removal. *Appl Surf Sci* 2018;
- [57] Wang Z, Zhao D, Wu C, et al. Magnetic metal organic frameworks/graphene oxide adsorbent for the removal of U(VI) from aqueous solution. *Appl Radiat Isot Elsevier Ltd* 2020; 162(September 2019):109160.
- [58] Zhao D, Wang Y, Zhao S, et al. A simple method for preparing ultra-light graphene aerogel for rapid removal of U(VI) from aqueous solution. *Environ Pollut* 2019; 251:547–54.
- [59] Xue G, Luo X, Srinivasakannan C, et al. Effective removal of organic dye and heavy metal from wastewater by tourmaline/graphene oxide composite nano material. *Mater Res Express IOP Publishing* 2019; 6(11).
- [60] Sadeghi MH, Tofighy MA, Mohammadi T. One-dimensional graphene for efficient aqueous heavy metal adsorption: Rapid removal of arsenic and mercury ions by graphene oxide nanoribbons (GONRs). *Chemosphere* 2020; 253.
- [61] Zhou C, Zhu H, Wang Q, et al. Adsorption of mercury(ii) with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polypyrrole-graphene oxide nanocomposite. *RSC Adv* 2017; 7(30):18466–79.
- [62] Zhao L, Yu B, Xue F, et al. Facile hydrothermal preparation of recyclable S-doped graphene sponge for Cu<sup>2+</sup> adsorption. *J Hazard Mater* 2015; 286:449–56.
- [63] Wan S, Ding W, Wang Y, et al. Manganese oxide nanoparticles impregnated graphene oxide aggregates for cadmium and copper remediation. *Chem Eng J* 2018; 350:1135–43.
- [64] Yang X, Wan Y, Zheng Y, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chem Eng J Elsevier* 2019; 366(February):608–21.
- [65] Chen H, Meng Y, Jia S, et al. Graphene oxide modified waste newspaper for removal of heavy metal ions and its application in industrial wastewater. *Mater Chem Phys* 2020; 244:122692.