

# Síntese, caracterização e desempenho do nanocompósito grafeno–magnetita para adsorção de sulfametoxazol, ciprofloxacina, cloranfenicol e tetraciclina em solução aquosa

Synthesis, characterization and performance of graphene–magnetite nanocomposite for adsorption of sulfamethoxazole, ciprofloxacin, chloramphenicol and tetracycline from aqueous solution

E. S. Heilmann<sup>1\*</sup>; L. P. Lucas<sup>1</sup>; J. M. B. Bocardi<sup>2</sup>; R. M. Giona<sup>1,2</sup>;  
I. L. Costa Junior<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-CT)/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 81280-340, Curitiba-Paraná, Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (PPGTAMB-MD)/Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 85884-000, Medianeira-Paraná, Brasil

\*estelaheilmann@alunos.utfpr.edu.br

(Recebido em 28 de julho de 2025; aceito em 15 de outubro de 2025)

A presença de contaminantes emergentes (CE), como antibióticos de uso humano e veterinário, em ambientes aquáticos tem despertado preocupações quanto aos impactos ambientais e à saúde pública. Diante da ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento, torna-se necessária a busca por materiais alternativos para a remoção desses compostos. Neste estudo, foi sintetizada uma heteroestrutura magnética de óxido de grafeno funcionalizado com magnetita (OGD-MAG), a partir da oxidação do grafite comercial (GRF) via método de Hummers modificado, seguido de coprecipitação com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O material foi caracterizado por DRX, BET, MEV-EDS e determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), evidenciando aumento na área superficial (até  $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e presença de fases magnéticas. A eficiência adsorptiva do OGD-MAG foi avaliada na remoção dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacina (CIP), cloranfenicol (CFC) e tetraciclina (TCT), em bateladas a pH 5 e 9. Os resultados indicaram remoções entre 25% e 80%, com destaque para a TCT (80% em pH 5), atribuída às interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e complexação com  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  da magnetita. A influência do pH e da carga superficial do material revelou-se relevante na adsorção, considerando as características ácido-base e estruturais dos antibióticos. O OGD-MAG apresentou remoções consistentes para SMX, CIP, CFC e TCT, sem diferença estatisticamente significativa entre pH 5 e 9, e com recuperação magnética ao final dos testes. Esses dados indicam potencial de aplicação, a ser confirmado por ensaios de regeneração e estudos comparativos. Palavra-chave: adsorção, óxido de grafeno magnético, contaminantes emergentes.

The presence of emerging contaminants (EC), such as antibiotics for human and veterinary medicine, in aquatic environments has raised concerns regarding environmental impacts and public health. Given the inefficiency of conventional treatment systems alternative materials for the removal of these compounds are required. In this study, a magnetic heterostructure of graphene oxide functionalized with magnetite (OGD-MAG) was synthesized from the oxidation of commercial graphite (GRF) via a modified Hummers method, followed by coprecipitation with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The material was characterized by XRD, BET, SEM-EDS, and determination of the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ), showing an increase in surface area (up to  $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and the presence of magnetic phases. The adsorption efficiency of OGD-MAG was evaluated for the removal of the antibiotics sulfamethoxazole (SMX), ciprofloxacin (CIP), chloramphenicol (CFC), and tetracycline (TCT) in batch experiments at pH 5 and 9. The results indicated removal efficiencies between from 25% and 80%, with emphasis on TCT (80% at pH 5), attributed to  $\pi$ - $\pi$  stacking, hydrogen bonding, and complexation with  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in magnetite. The influence of pH and the surface charge of the material proved to be relevant for adsorption, considering the acid-base and structural characteristics of the antibiotics. OGD-MAG showed consistent antibiotic removal of SMX, CIP, CFC, and TCT, with no statistically significant differences between pH 5 and 9, and with magnetic recovery at the end of the tests. These data indicate potential applicability, to be confirmed by regeneration assays and comparative studies. Keywords: adsorption, magnetic graphene oxide, emerging contaminants.

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água é uma preocupação ambiental cada vez mais presente, com impactos diretos tanto nos ecossistemas quanto na saúde humana. Nos últimos anos, tem-se observado um aumento expressivo na presença dos chamados contaminantes emergentes em diferentes corpos hídricos, impulsionada pela intensificação de atividades urbanas, industriais e agrícolas. Mesmo quando encontrados em concentrações muito baixas, esses contaminantes podem trazer sérios prejuízos ao meio ambiente e à saúde pública [1, 2].

Os contaminantes emergentes (CE) englobam uma variedade de substâncias que ainda não são totalmente reguladas pelos programas de monitoramento ambiental, mas que já são detectadas em diferentes fontes de água, como rios, lagos, águas subterrâneas e até mesmo na água potável. Entre eles estão produtos de higiene e cuidado pessoal, medicamentos, pesticidas, hormônios e agentes de limpeza, entre outros [3, 4].

Os sistemas de tratamento de esgoto e águas residuárias animais, em sua maioria, são projetados para remover contaminantes convencionais e devidamente regulamentados como por exemplo, nitrito, nitrato, fosfato, patógenos, materiais particulados e íons metálicos. Devido a isso são pouco eficazes na eliminação dos CE, já que esses sistemas não consideram a diversidade e complexidade química dessas substâncias [5, 6]. Esse desafio se agrava pelo fato de que grande parte desses compostos acaba passando pelos processos de tratamento sem ser devidamente removido, alcançando os corpos d'água por meio de efluentes domésticos, industriais e agropecuários [7].

Entre os diversos grupos de CE, os fármacos ocupam uma posição de destaque, tanto pelo uso crescente na medicina humana e veterinária quanto pela baixa taxa de remoção nos sistemas convencionais de tratamento, sendo compostos como analgésicos, antibióticos, hormônios, anti-inflamatórios, anticoncepcionais e antidepressivos. No ambiente aquático, os fármacos podem contribuir para a resistência microbiana, trazendo riscos à saúde pública. Além disso, o consumo contínuo dessas substâncias e de suas combinações gera preocupação devido aos possíveis efeitos a longo prazo, ainda pouco conhecidos [8-11].

Nesse contexto, diversas tecnologias vêm sendo investigadas para a remoção de fármacos em águas contaminadas, incluindo processos oxidativos avançados (como ozonização, fotocatalise e foto-Fenton), tratamentos biológicos e membranas. Essas tecnologias têm demonstrado eficiência, mas ainda enfrentam limitações: altos custos operacionais, elevado consumo de reagentes ou energia, produção de subprodutos, e, em muitos casos, dependência de condições como pH ou concentração dos contaminantes [12, 13].

Assim, a adsorção surge como alternativa econômica e versátil. Essa técnica é considerada não destrutiva, pois permite a regeneração do adsorvente e apresenta boa capacidade de eliminar essas substâncias. Na adsorção, um material sólido, o adsorvente, é utilizado para remover contaminantes de uma solução. Quando a solução contaminada entra em contato com o adsorvente, as moléculas dos contaminantes são atraídas por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, ficando retidas na superfície do material [14, 15].

Com isso, materiais modernos à base de carbono se destacam como alternativas promissoras. O grafeno (GRO) e seus derivados reúnem elevada área superficial, abundância de grupos funcionais e estrutura lamelar, o que favorece múltiplos mecanismos de interação com contaminantes orgânicos [16-19].

Os óxidos de grafeno (OGD) apresentam vantagens adicionais, como melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso, decorrentes da presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carboxila, epóxido e carbonila), que promovem interações fortes com diversos contaminantes farmacêuticos [20-22]. Adicionalmente, estudos demonstram que o OGD apresenta elevada capacidade de adsorção de antibióticos como norfloxacin e ceftriaxona, com eficiências superiores a 80% em condições otimizadas [22, 23].

Além disso, a estrutura do OGD permite a formação de compósitos por meio da sua integração com partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), resultando no óxido de grafeno magnético (OGD-MAG) [18]. Essa combinação potencializa a eficiência de adsorção e facilita a recuperação rápida do adsorvente por separação magnética, indicando múltiplos ciclos de reuso e operação simplificada em escala ambiental [19, 24, 25]. No viés da inovação, nanocompósitos OGD-MAG, ao combinarem alta densidade de sítios ativos e recuperação magnética, se mostram promissores

para superar limitações dos tratamentos convencionais e remover eficientemente antibióticos em solução aquosa.

Em comparação com adsorventes tradicionais, como carvão ativado, zeólitas, resinas poliméricas e *biochar*, os compósitos grafeno–magnetita apresentam vantagens relevantes. O carvão ativado, embora amplamente usado, costuma ter alto custo de regeneração e perda de eficiência após múltiplos ciclos, além de exigir processos de separação ou filtração complexos [17]. Zeólitas e resinas podem ser seletivas, mas frequentemente demonstram eficiência limitada para antibióticos polares ou moléculas grandes, ou custos de produção elevados [26]. O *biochar*, por sua vez, é sustentável e de baixo custo, mas geralmente apresenta área superficial menor e funcionalização limitada, impactando sua capacidade de capturar contaminantes complexos [27].

Já os compósitos grafeno–magnetita reúnem alta área superficial, abundância de grupos funcionais oxigenados, e propriedades magnéticas que possibilitam recuperação rápida do adsorvente após a adsorção, reduzindo etapas operacionais. Estudos recentes mostram que esses materiais podem alcançar remoções elevadas para antibióticos (como tetraciclina e ciprofloxacina) com eficiência comparável ou superior à de carvão ativado ou *biochar* magnético, especialmente sob condições otimizadas, além de permitir regeneração magnética e reuso [19, 27].

Diante desse panorama, propõe-se a síntese, caracterização e avaliação do desempenho adsorptivo de um nanocompósito grafeno–magnetita (OGD–MAG) aplicado à remoção de quatro antibióticos representativos (SMX, CIP, CFC e TCT) em solução aquosa. O enfoque desse artigo recai em descrever a rota de síntese e as propriedades estruturais e superficiais do material produzido e relacionar essas propriedades aos mecanismos de adsorção em diferentes condições de pH.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do óxido de grafeno-magnetita (OGD-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

A síntese para a obtenção do adsorvente foi realizada a partir da metodologia apresentada por Hummers Jr e Offeman (1958) [28] para produção do OGD e pelo método da coprecipitação [29] para incorporação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ambas utilizando adaptações (Figura 1). Foram pesadas 5 g de grafite (20 µm, Sigma Aldrich), 2,5 g de nitrato de sódio P.A. (NaNO<sub>3</sub>, Êxodo), essas massas foram transferidas para um béquer de 500 mL. Em seguida, com o auxílio de uma proveta adicionaram-se 180 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Merck) 95% e 20 mL de ácido fosfórico 85% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Moderna). A mistura foi agitada por 1 h em banho de gelo no ultrassom (Elmasonic P 60H) e depois permaneceu em repouso por 24 h, em temperatura de 25 ± 5 °C.

Novamente, em banho de gelo, acrescentaram-se alíquotas de 5 g de permanganato de potássio P.A (KMnO<sub>4</sub>, Êxodo®) de 30 em 30 min, totalizando 15 g. Após a adição final de NaNO<sub>3</sub>, a suspensão foi posta em novo repouso por 24 h a 25 ± 5 °C. Na etapa final foram adicionados cuidadosamente 200 mL de água destilada e 15 mL de peróxido de hidrogênio 35% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Dinâmica) e deixou-se em agitação por mais 15 min. Por fim, o sistema foi mantido em banho de ultrassônico por 1 h a 50 °C, 80 W e 60 Hz e em seguida o precipitado foi centrifugado (Centrífuga ITR, modelo simplex II), lavado até o pH constante com água ultrapura, seco em estufa a 100 °C, desagregado em almofariz e armazenado.

Para a magnetização do OGD mediante a coprecipitação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, inicialmente preparada uma suspensão com 250 mL de água ultrapura e 4 g do OGD previamente sintetizado em um béquer de 1L sob agitação mecânica. Em outro béquer de 500 mL adicionaram-se 20 g de cloreto de ferro II P.A. (FeCl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich®) e 40 g de cloreto de ferro III P. A. (FeCl<sub>3</sub>, Sigma Aldrich®) (2:1 m/m), a mistura foi solubilizada em 250 mL de água ultrapura dando origem a uma solução homogênea. Os dois sistemas (suspensão de OGD e solução de sais de Fe) foram unidos e na sequência, aproximadamente 100 mL de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, Dinâmica®) 1 mol. L<sup>-1</sup> foram adicionados gota a gota em bureta de 50 mL até que o pH se mantivesse próximo à 11.

Posteriormente, levou-se a mistura para o banho ultrassônico por 2 h a 50 °C, 80W e 60 Hz. Transcorrido esse tempo, utilizou-se um ímã de neodímio na parede externa do béquer para que

o sólido magnético ficasse retido e lavou-se o precipitado marrom com água ultrapura até pH constante e por último com uma mistura de metanol e acetona (1:1 v/v).

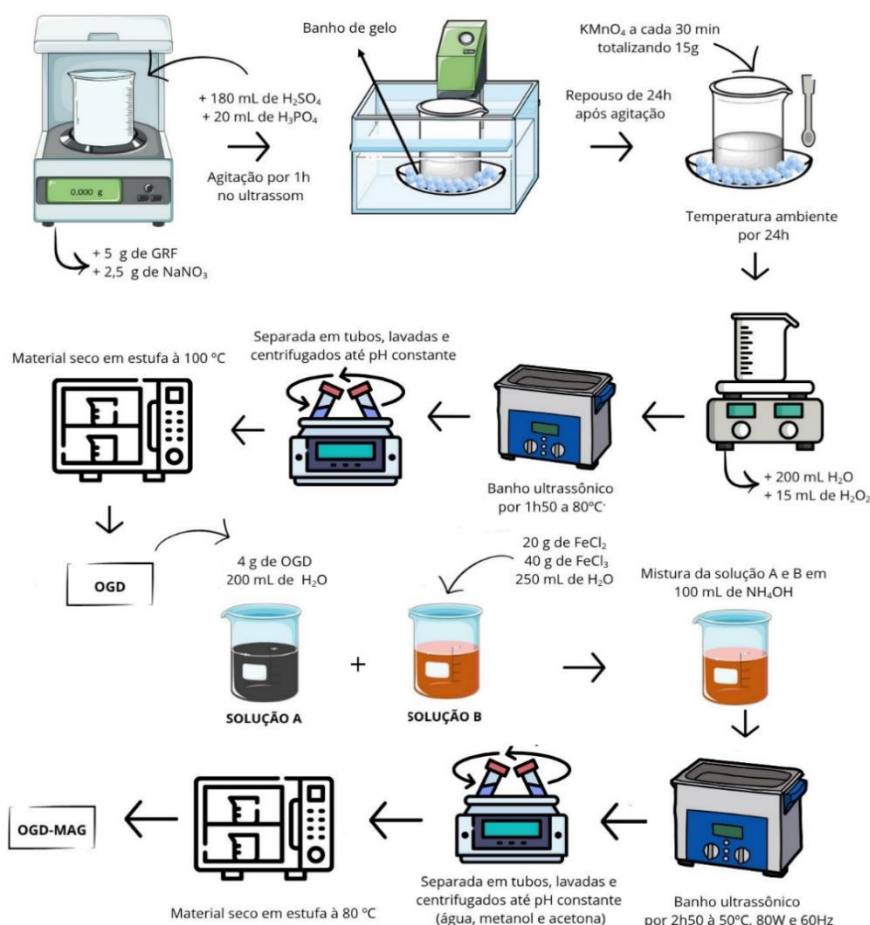


Figura 1: Fluxograma ilustrativo do processo de síntese do óxido de grafeno-magnetita.

Por fim, o material obtido foi seco em estufa em 80 °C durante 3 h para evaporação dos solventes. Em cada etapa, foi reservada uma alíquota de sólido destinada à caracterização. A síntese foi realizada em lote único, utilizado em todas as caracterizações e ensaios adsorptivos. Mantiveram-se constantes a razão  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , o pH de coprecipitação, a temperatura, os tempos de agitação/envelhecimento, a atmosfera de reação e os procedimentos de lavagem e secagem.

## 2.2 Caracterização dos sólidos sintetizados e do precursor

A caracterização do grafite comercial (GRF) usado como precursor da síntese do OGD e OGD-MAG se deu por meio de medidas de difração de raios X (DRX). Os auto orientadores foram colocados em amostras de vidro neutro e as medições foram realizadas no modo de reflexão usando um Difratorômetro Empyrean ( $K_\alpha\text{Cu } \lambda=1,542 \text{ \AA}$ ), que opera de 2 a 50  $\theta$ , com um tempo de permanência de 2 min.

Também foram realizadas micrografias em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo), detector de elétrons retroespalhados, detector de raios X (para EDS/EDX) e detector para STEM. As amostras em pó foram depositadas sob uma fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise. As isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  foram obtidas na faixa de pressão relativa  $P/P_0 = 10^{-4}$ –1, a 77 K, em analisador NOVA 3200e (Quantachrome). As amostras foram previamente desgaseificadas a 120 °C por 2 h sob vácuo. A área específica foi determinada pelo método BET multiponto, com seleção da região linear conforme os critérios de Rouquerol. O

volume total de poros foi estimado por ponto único ( $P/P_0$  próximo à saturação), e a distribuição/diâmetro médio de poros foi calculada pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (curvas de adsorção/dessorção).

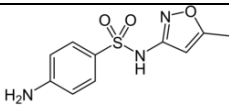
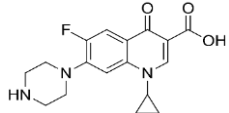
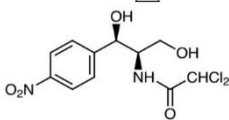
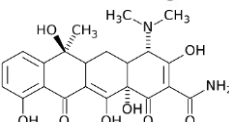
A caracterização das cargas superficiais dos adsorventes foi realizada determinando-se o  $pH_{PCZ}$  dos sólidos, com o intuito de definir a faixa de pH mais favorável ao processo de adsorção. Para isso, foram adicionadas individualmente 0,01 g dos sólidos GRF, OGD e OGD-MAG, em 25 mL de uma solução de cloreto de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (NaCl, Vetec) contidos em tubos tipo Falcon de 50 mL. O processo foi realizado sob diferentes condições de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), ajustados com solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (HCl, Vetec) para valores na faixa ácida e hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (NaOH, Biotec) para valores na faixa básica e medidos em potenciômetro de bancada (Hanna, modelo pH 21).

Para que o equilíbrio fosse estabelecido, as suspensões foram mantidas sob agitação por 24 h em incubadora shaker (modelo LAC-2000 da marca Lactea), à  $25^\circ\text{C}$  e 300 rpm, após esse tempo, alíquotas do sobrenadante foram filtradas em membranas de Nylon  $0,22 \mu\text{m}$  e passaram pela aferição do pH. Os valores da variação entre o pH final e inicial foram plotados em função do pH inicial para obtenção do  $pH_{PCZ}$ .

### 2.3 Teste de adsorção de antibióticos e determinações analíticas

Foram avaliados quatro fármacos do grupo dos antibióticos pertencentes a diferentes classes (Tabela 2).

Tabela 2 – Características dos fármacos testados.

Fármaco	Fórmula molecular	Classe	Fórmula estrutural	Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$pK_a$	Ref.
SMX	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	Sulfonamida		253,28	1,6 5,6	[29, 30]
CIP	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	Fluoroquinolona		331,34	6,1 8,7	[31, 30]
CFC	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$	Anfenicol		323,13	5,5 11,0	[30]
TCT	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	Tetraciclina		444,43	3,3 7,7 9,7	[30]

Inicialmente foram preparadas soluções estoques na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em água para cada antibiótico, mantidas sob refrigeração e ao abrigo da luz à  $4^\circ\text{C}$ . As soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição do estoque para a concentração necessária em cada etapa da pesquisa. A quantificação dos analitos empregou curvas de calibração na faixa de  $1$  a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , preparadas em pH 5 e 9, a partir da mesma solução estoque. As medidas ocorreram em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS) com leitura da absorbância realizada na faixa de 200 a 400 nm no comprimento de onda máximo de cada antibiótico (Figura 2).

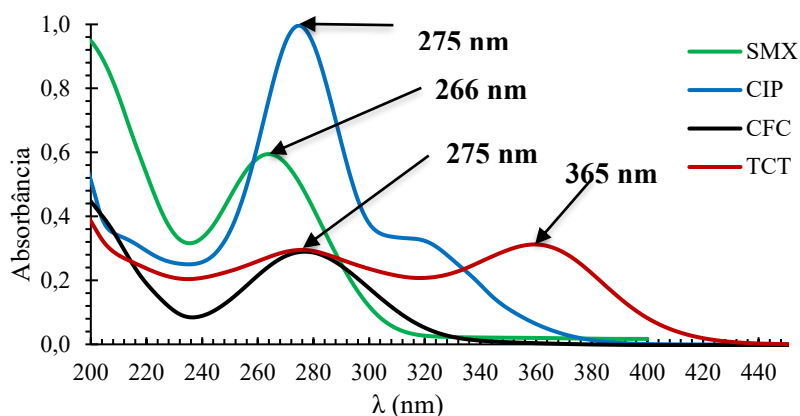


Figura 2: Espectros UV-Vis dos fármacos na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 5,5.

Assim, foram estabelecidos os comprimentos de onda de 266 nm para SMX, 365 nm para TCT e 275 nm para CFC e CIP. Os ensaios de adsorção com o OGD-MAG preparado e caracterizado foram realizados em pH 5 e 9 por meio da metodologia das bateladas (Figura 3).

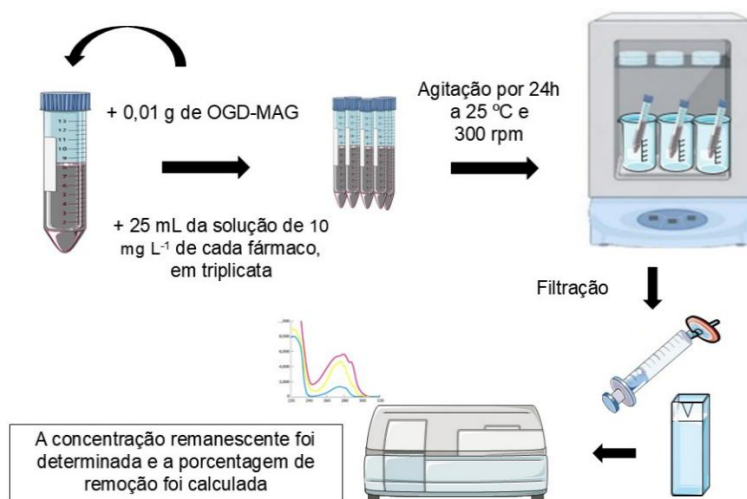


Figura 3: Fluxograma ilustrativo dos testes de adsorção com os antibióticos.

Os testes de adsorção foram realizados em triplicata, nos quais 0,01 g do sólido foram inseridos em tubos Falcon de 50 mL. Aliquotas individuais de 25 mL para cada um dos antibióticos em concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  foram adicionadas aos tubos. Após agitação a 300 rpm e  $25^\circ\text{C}$  por 24 h filtrou-se o sobrenadante em membranas de Nylon  $0,22 \mu\text{m}$  e realizou-se a determinação da concentração remanescente para obtenção da porcentagem de remoção dos analitos. As médias em pH 5 e pH 9 foram comparadas por teste bicaudal para amostras independentes, no qual considerou-se  $p < 0,05$  como significativo, com IC95% para a diferença entre médias.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Síntese e caracterização do óxido de grafeno-magnetita

A comparação do precursor GRF, do OGD obtido pela esfoliação química e do OGD-MAG produzido pela coprecipitação da magnetita revela as modificações qualitativas perceptíveis a olho nu (Figura 4). O GRF apresenta coloração cinza-escuro com aspecto metálico e estrutura hidrofóbica, permanecendo em suspensão quando disperso em água [32] (Figura 4a). Após a oxidação via método de Hummers, observou-se a formação do OGD, cuja coloração tornou



escura, com aspecto mais fosco e maior dispersão em meio aquoso, devido à introdução de grupos funcionais oxigenados (carboxila, hidroxila, epóxido) [33].

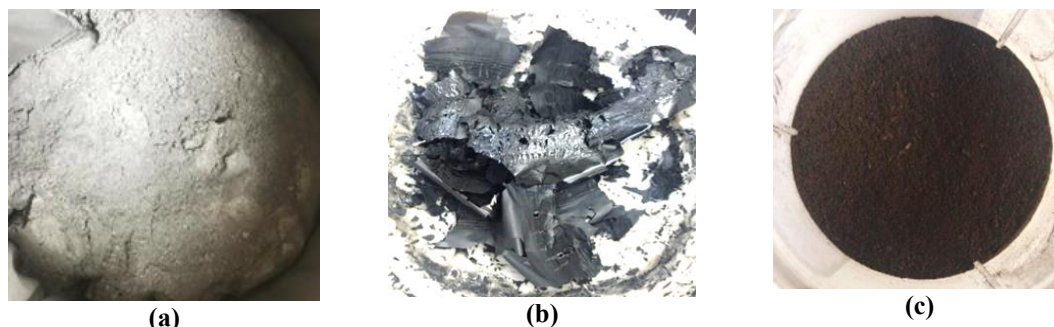


Figura 4: Precursor e os sólidos sintetizados. a) GRF b) OGD c) OGD-MAG.

Além disso, a textura depois da secagem em estufa revelou-se um filme levemente quebradiço (Figura 4b). Essa característica está relacionada à estrutura lamelar e à presença de grupos funcionais oxigenados introduzidos durante o processo de oxidação do grafite. Durante a secagem, ocorre a perda da água interlamelar, que atua como plastificante natural entre as folhas de OGD, causando a reaproximação meio de interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, o que resulta em um empacotamento rígido e denso [33, 34].

Além disso, a própria estrutura do OGD, rica em defeitos e desordens gerados pela oxidação, contribui para a perda de flexibilidade do material e como resultado, o filme seco tende a se tornar frágil e quebradiço, especialmente sob esforço mecânico [34].

Na etapa de coprecipitação do OGD com sais ferrosos e férricos, ocorre a formação do OGD-MAG (Figura 4c). Essa modificação é visivelmente marcada pela mudança da cor da dispersão para marrom intenso, indicando a formação da fase de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Além disso, o material adquire resposta magnética imediata, podendo ser facilmente separado da solução por aplicação de um campo magnético [33, 25].

Essas alterações qualitativas refletem não apenas mudanças na composição química e estrutural do material, mas também sugerem sucesso de cada etapa, sendo confirmadas posteriormente nas caracterizações realizadas.

Nos padrões de DRX (Figura 5) para o GRF, observa-se um pico de maior intensidade em  $27^\circ$ , correspondente ao plano (002), e um pico de menor intensidade em  $55^\circ$ , associado ao plano (004), ambos característicos da estrutura do grafite [35] e conforme o padrão de difração da registrado no Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) (JCPDS 004-041-1487) [36].

Após o processo de oxidação do GRF para obtenção do OGD via oxidação química verificou-se o desaparecimento do pico em  $27^\circ$ , característico do GRF, e o surgimento de dois novos picos: um mais intenso em  $10^\circ$  e outro de menor intensidade em  $43^\circ$ , indicando a formação de OGD. Esses novos picos corroboram com os dados reportados em outros estudos que também observaram o desaparecimento do pico a  $27^\circ$ , e permitem confirmar a presença da estrutura oxidada, caracterizada por picos típicos em torno de  $2\theta \approx 10-11^\circ$ , correspondentes ao espaçamento interlamelar aumentado devido à incorporação de grupos oxigenados [37-39].

No caso do material OGD-MAG, os padrões de DRX evidenciam a formação de fases magnéticas compatíveis com magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A identificação das fases foi realizada com base na correspondência dos picos de difração de raios X (DRX) obtidos experimentalmente com as cartas cristalográficas ICDD, respectivamente JCPDS 88-0866 (magnetita) e JCPDS 39-1346 (maguemita). Os picos característicos em torno de  $36^\circ$ ,  $58^\circ$  e  $64^\circ$  ( $2\theta$ ) reforçam a presença dessas fases, sendo esses ângulos indicativos dos planos cristalográficos (311), (511) e (440), típicos de fases magnéticas do tipo espinélio [40, 41].

A presença dessas fases também é compatível com os resultados apresentados por Qurat-Ul-Ain et al. (2020) [42], os quais reportaram sete picos de difração para materiais à base de óxido de grafeno magnético. Dentre esses, três picos se mostraram semelhantes aos obtidos neste estudo:  $35,67^\circ$ ,  $57,65^\circ$  e  $62,75^\circ$ , associados aos planos (311), (511) e (440).

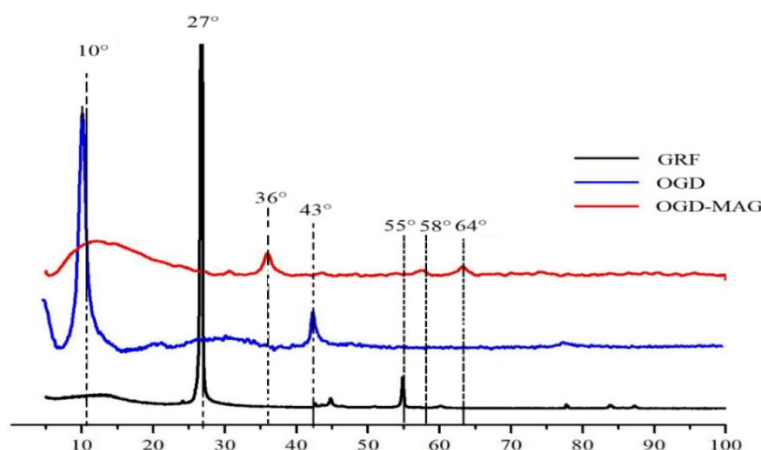


Figura 5: Espectros de difração de raios X (DRX).

As análises morfológicas dos materiais (Figura 6) obtidos por meio de micrografias revelaram as alterações ocorridas longo das etapas de modificação do GRF para obtenção do OGD empregando a oxidação química. O GRF (Figura 6a) apresentou padrão estrutural no formato de placas finas ou em forma de folha, com aspecto de superfície lisa e bordas regulares, confirmando a estrutura lamelar característica do grafite, em concordância com outros estudos [43].

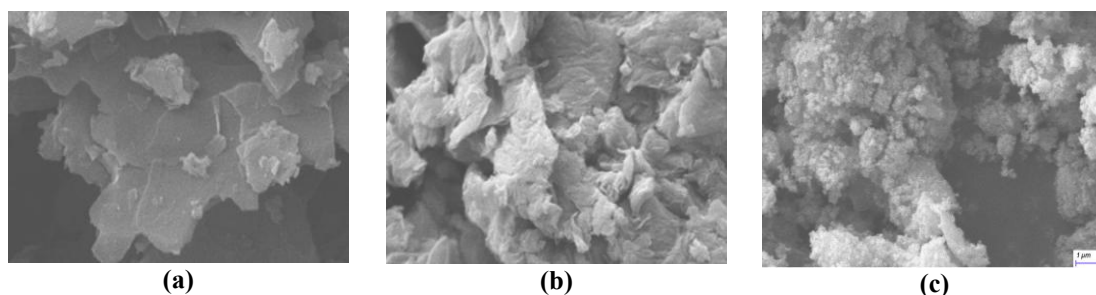


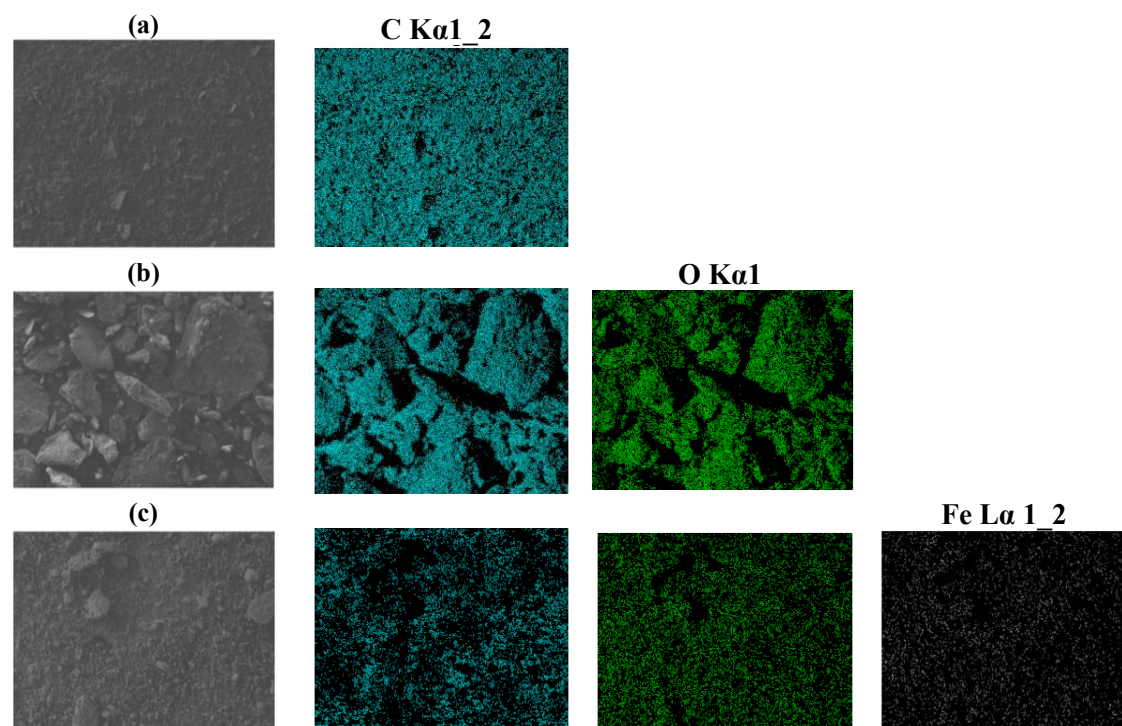
Figura 6: Microscopia dos sólidos. a) GRF b) OGD c) OGD-MAG.

No OGD (Figura 6b) observou-se uma superfície de aspecto mais irregular, morfologia escamada e enrugada, característico da esfoliação das camadas de grafeno promovida pela introdução de grupos oxigenados. Essa morfologia é compatível com os resultados apresentados por Qurat-Ul-Ain *et al.* (2020) [42], que relatam folhas com estrutura de flocos ondulados e bordas dobradas, e também com os estudos de Heidari *et al.* (2023) [44] e Ojha *et al.* (2020) [45], os quais descrevem folhas laminadas com muitas rugas e bordas irregulares.

No caso do material OGD-MAG (Figura 6c), observou-se a deposição de partículas de magnetita sobre a superfície do OGD, com formação de aglomerados atribuídos à presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esse comportamento é semelhante ao descrito por Othman *et al.* (2018) [46], que observaram a presença de nanopartículas magnéticas dispersas sobre folhas de óxido de grafeno, mas também agrupadas em determinados pontos, formando aglomerações. Essa distribuição heterogênea foi atribuída ao tamanho das partículas (cerca de 250–500 nm) e às interações entre elas, fatores que também podem justificar o comportamento morfológico e magnético observado no compósito OGD-MAG deste estudo, o qual apresentou resposta à aproximação de um ímã de neodímio.

Por meio da Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) integrada ao MEV foi realizado o mapeamento dos elementos químicos (Figura 7) presentes na superfície dos sólidos.





Legenda: Cores dos mapas: C (verde), O (azul), Fe (vermelho); Abreviações das linhas de emissão: C K $\alpha$ 1,2, O K $\alpha$ 1, Fe L $\alpha$ 1,2.

Figura 7: Mapeamento dos elementos químicos realizados por EDS. a) GRF b) OGD c) OGD-MAG.

Foi observada a presença dos átomos de carbono como majoritária na estrutura do GRF, com percentual superior a 97% (Figura 7a). A presença de átomos de oxigênio (Figura 7b), indica que a primeira síntese resultou na formação do OGD, sendo o percentual desse elemento na faixa de 36% e os 64% restantes de carbono. Na Figura 7c, foram identificados os elementos carbono (43%), oxigênio (34%) e ferro (25%), confirmando a síntese OGD-MAG, no qual os átomos de ferro que são incorporados na estrutura do material, corroborando assim, com as demais análises.

As características de área superficial, o raio médio e o volume de poro foram estimados pela análise de fisssorção de nitrogênio (Tabela 3).

Tabela 3 – Características estruturais obtidas por BET.

	Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio médio de poros (BJH) (nm)	Volume de poro (BJH) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Experimental	GRF	11,75	1,589	0,022
	OGD	66,34	2,821	0,026
	OGD-MAG	118,30	3,676	0,334
Ref. [47]	GRF	5,2	7,40	0,040
	OGD	47,5	18,60	0,180
Ref. [48]	OGD	85,27	2,45	0,031
Ref. [49]	OGD	99,05	3,61	0,081
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	64,78	-	-
Ref. [50]	OGD	12,87	16,00	0,035
	OGD-MAG	61,34	4,33	0,096
Ref. [51]	OGD-MAG	124,37	-	-
Ref. [52]	OGD-MAG	111,80	15,10	-

O GRF apresentou a menor área superficial específica (11,75 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), associada a um raio médio de poro de 1,589 nm e um volume total de poro de 0,022 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Esses valores refletem a estrutura densa e pouco porosa do grafite em pó, e sugere limitações em sua aplicabilidade em

processos de adsorção. Com a oxidação química do GRF, observou-se o aumento da área superficial no OGD ( $66,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), acompanhada por um raio médio de poro igual a  $2,821 \text{ nm}$  e volume de poro de aproximadamente  $0,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Essa modificação pode ser associada à introdução dos grupos funcionais oxigenados na estrutura, resultando em maior desordem e esfoliação das camadas.

O OGD-MAG apresentou elevada área superficial ( $118,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em comparação ao GRF e ao OGD, com raio médio de poro de  $3,676 \text{ nm}$  e expressivo aumento do volume total da ordem de  $0,334 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Esses resultados indicam que a incorporação de partículas de magnetita contribui para o aumento da porosidade, possivelmente devido à formação de uma rede tridimensional mais aberta, facilitando a difusão de moléculas adsorvíveis. Os parâmetros, área específica, raio médio e volume médio de poros são coerentes com os dados reportados em outros estudos apresentados na Tabela 3. Assim, os valores do OGD-MAG são coerentes com materiais magnéticos micro a mesoporosos, nos quais a fração microporosa favorece a difusão e cinética para antibióticos.

Na determinação da carga superficial dos sólidos (Figura 8) foram obtidos os pontos de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). O GRF e OGD-MAG possuem  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  entre 5,7 e 6,5, enquanto o OGD tem  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  entre 3,5 e 4.

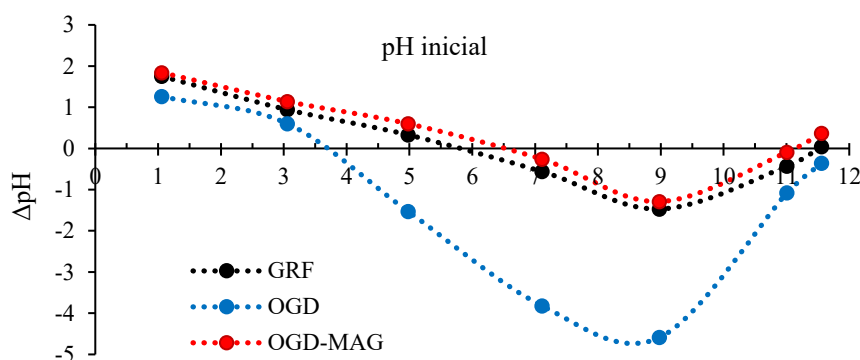


Figura 8: Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

Assim, abaixo desses valores, a superfície dos sólidos é carregada positivamente favorecendo adsorção de espécies aniônicas. Acima desses valores, a superfície dos sólidos torna-se negativamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas [53]. Estes valores estão de acordo com outros estudos onde foram reportados valores de 5,6 para GRF [54], 6,5 a 7,2 para o OGD-MAG [50, 55] e 3,8 a 4,0 para o OGD [56].

Assim, os resultados obtidos por meio da caracterização do precursor e dos adsorventes confirmam a síntese do OGD a partir do grafite em pó (GRF) via método de Hummers modificado, bem como a obtenção do composto magnético OGD-MAG por coprecipitação com magnetita.

### 3.3 Teste de adsorção dos antibióticos

Foi verificada remoção para todos os antibióticos testados na faixa de 25 a 80% (Figura 9). Os resultados não evidenciaram diferença estatisticamente significativa entre pH 5 e pH 9 para SMX, CIP e TCT ( $t$  de Welch,  $p=0,118$  em todos os casos). Observou-se tendência de aumento para CIP (+25,7%) e reduções modestas para SMX (-11,0%), TCT (-3,4%) e CFC (-7,2%), variações compatíveis com a variabilidade experimental e com o papel do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  e dos  $pK_a$  dos antibióticos na modulação das interações.

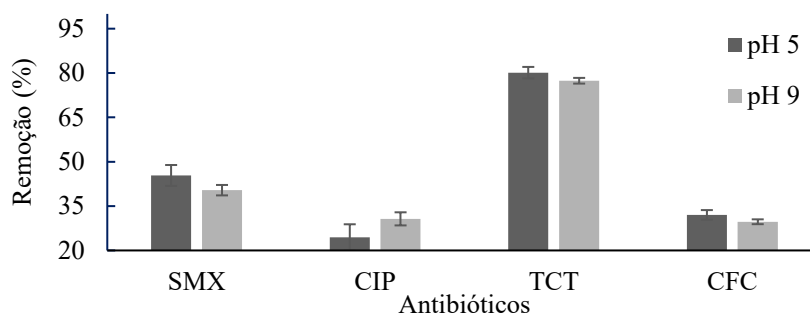


Figura 9: Remoção dos antibióticos por adsorção usando OGD-MAG.

Considerando que o ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do OGD-MAG é de aproximadamente 6,5, a superfície do material é positivamente carregada em  $pH < 6,5$  e negativamente carregada em  $pH > 6,5$ . Esse parâmetro permite interpretar as interações eletrostáticas envolvidas no processo de adsorção [48].

A remoção dos antibióticos pelo OGD-MAG decorre da combinação entre textura (microporos/mesoporos acessíveis), química de superfície (grupos oxigenados e sítios Fe-OH) e estado de carga do sólido e do adsorvato. Considerando o  $pH_{PCZ}$  do OGD-MAG determinado neste estudo (superfície tendendo a positiva em  $pH < pH_{PCZ}$  e a negativa em  $pH > pH_{PCZ}$ ) e a especiação ácido-base dos fármacos, os mecanismos podem ser racionalizados em dois cenários: (i) para fármacos predominantemente aniônicos em meio alcalino, a adsorção tende a reduzir quando a superfície também está negativa ( $pH > pH_{PCZ}$ ), por repulsão eletrostática; (ii) em pH ácido ou próximo ao  $pH_{PCZ}$ , interações  $\pi$ - $\pi$  com domínios aromáticos e ligações de hidrogênio com grupos -OH/-COOH do OGD passam a prevalecer, favorecendo a captura. Assim, os resultados experimentais mostram que a TCT ( $pK_a \approx 3,3; 7,7; 9,7$ ) apresentou os maiores percentuais de remoção entre os antibióticos testados utilizando o OGD-MAG como adsorvente, sendo 80,13% em pH 5 e 77,39% em pH 9. Essa afinidade pode ser atribuída à presença de vários grupos funcionais na molécula (hidroxilas e cetonas) que possibilitam múltiplas interações com os grupos oxigenados do OGD, incluindo ligações de hidrogênio, complexação com  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  da magnetita e interações  $\pi$ - $\pi$  com as folhas grafênicas. O menor desempenho em pH 9 sugere influência da carga superficial do material, que é negativa nesse pH, podendo gerar repulsão com a forma aniônica da TCT parcialmente presente a partir do pH 7 (Figuras 10a e 10b).

O SMX ( $pK_a \approx 1,6; 5,6$ ) apresentou remoção da ordem de 45,37% em pH 5 e 40,38% em pH 9. Essa tendência indica que a remoção é mais favorável em meio ácido, onde a molécula está em forma neutra (zwitteriônica) tendendo à catiônica, favorecendo interações eletrostáticas atrativas com a superfície negativamente carregada ( $pH < pH_{PCZ}$ ). Em pH 9, são possíveis interações de dipolo-dipolo com os grupos carboxila e epóxido do OGD potencializadas pela atração eletrostática dos grupos férricos ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) da magnetita pela superfície negativamente carregada do OGD-MAG (Figuras 10c e 10d).

Para o CIP ( $pK_a \approx 6,1; 8,7$ ), observou-se uma remoção de 24,42% em pH 5 e um aumento para 30,68% em pH 9, possivelmente relacionado à sua natureza anfotérica e ao fato de que, em pH 9, a CIP ( $pK_a \approx 8,7$ ) esteja em transição com carga parcialmente aniônica, favorecendo interações eletrostáticas com os domínios carregados positivamente da superfície, além de complexação com cátions  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na magnetita, que seria coerente com a remoção observada (Figura 10e e 10f).

De modo geral, o menor desempenho para o CIP pode ser relacionado ao fato de que tanto em pH 5 quanto 9 a tendência é a de que a molécula e o OGD-MAG apresentem cargas iguais, prejudicando a interação por cargas. Em pH ácido, a CIP tende a se protonar, sofrendo repulsão com a superfície também positiva do adsorvente já em pH básico, adquire forma zwitteriônica ou aniônica, o que pode favorecer a adsorção em uma superfície negativa, porém, ainda que de forma limitada.

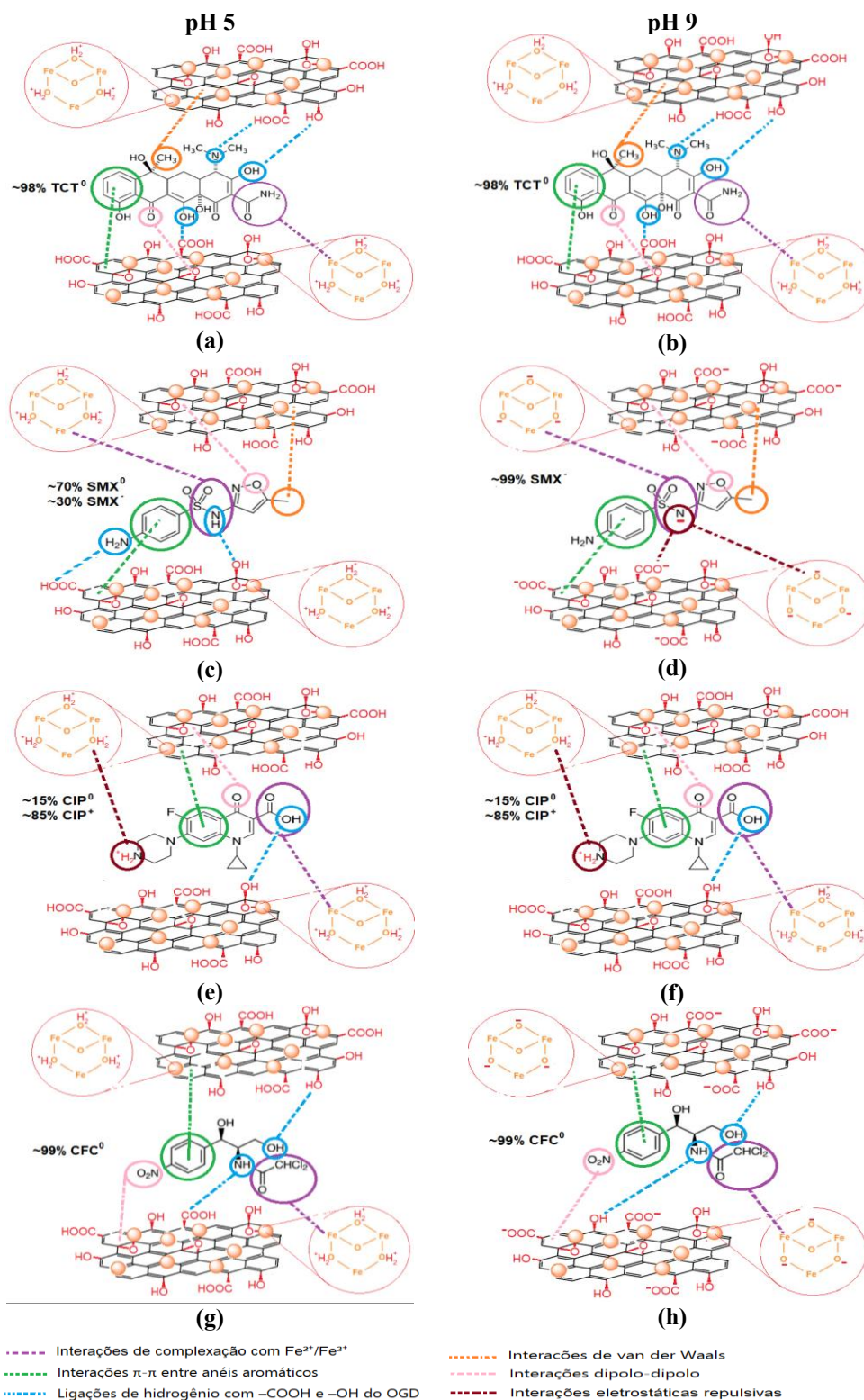


Figura 10: Mecanismos propostos para a adsorção de CIP, TCT, SMX e CFC em OGD-MAG.

O CFC ( $pK_a \approx 5,5; 11,0$ ) apresentou percentuais de remoção semelhantes ao CIP, com 32,02% em pH 5 e 29,70% em pH 9, refletindo sua natureza predominantemente neutra e baixa capacidade de formar interações eletrostáticas com o adsorvente. Com isso sugere-se que a adsorção do CFC depende das interações hidrofóbicas,  $\pi$ - $\pi$  e de van der Waals, menos intensas frente àquelas observadas com antibióticos com maior funcionalização polar (Figura 10g e 10h).

A análise dos percentuais de remoção indica que o OGD-MAG apresenta seletividade distinta para os antibióticos avaliados, em função do pH da solução e da especiação das moléculas.



#### 4. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a síntese, caracterização e a aplicação adsorviva de um compósito magnético à base de óxido de grafeno funcionalizado com magnetita (OGD-MAG) para a remoção de quatro antibióticos de classes distintas (SMX, CIP, TCT e CFC) em solução aquosa. As caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas indicaram um material micro/mesoporoso, com grupos oxigenados na matriz de OGD e fases magnéticas do tipo espinélio atribuíveis à magnetita, coerentes com DRX, MEV-EDS e  $pH_{PZC}$ .

Nos ensaios de adsorção, observaram-se remoções consistentes e variação dependente do fármaco, com TCT apresentando os maiores percentuais ( $\approx 80\%$  em pH 5 e  $\approx 77\%$  em pH 9), SMX com melhor desempenho em pH ácido ( $\approx 45\%$ ), CIP com tendência de aumento em pH básico ( $\approx 31\%$ ) e CFC com menores variações ( $\approx 32\%$  em pH 5 e  $\approx 30\%$  em pH 9). A comparação estatística entre pH 5 e pH 9 não indicou diferenças significativas nas condições testadas ( $n=3$ ), e as tendências observadas são coerentes com a combinação entre  $pH_{PZC}$  do compósito e  $pK_a$  dos antibióticos (atração/repulsão eletrostática), além de interações  $\pi-\pi$  e ligações de hidrogênio.

Em conjunto, a micro/mesoporosidade (difusão e acesso a sítios), os grupos funcionais oxigenados e os sítios Fe do OGD-MAG explicam a seletividade relativa observada entre pH 5 e 9 para SMX, CIP, CFC e TCT. O compósito demonstrou potencial de aplicação como adsorvente recuperável magneticamente, o que representa ganho operacional ao simplificar a separação sólido-líquido após o tratamento.

Como desdobramento, recomenda-se aprofundar a avaliação por estudos cinéticos e isotérmicos, realizar ensaios de regeneração e reuso (múltiplos ciclos) e testar o material em matrizes reais, bem como conduzir estudos comparativos em condições idênticas com outros adsorventes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Araucária (FA) pelo suporte financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cartaxo ASB, Albuquerque MVC, Silva MCCC, Rodrigues RMM, Ramos RO, Sátiro JR, et al. Emerging contaminants in waters intended for human consumption: occurrence, implications and treatment technologies. *Braz J Dev.* 2020 Aug;6(8):61814-27. doi: 10.34117/bjdv6n8-559
2. Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Iravani S, Varma RS. Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: state-of-art and future perspectives. *Chemosphere.* 2021 Aug;263:128005. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128005
3. Molina GA, Trejo-Caballero ME, Elizalde-Mata A, Silva R, Estevez M. An eco-friendly strategy for emerging contaminants removal in water: study of the adsorption properties and kinetics of self-polymerized PHEMA in green solvents. *J Water Process Eng.* 2024 Oct;62:108261. doi: 10.1016/j.jwpe.2024.108261
4. Taheran M, Naghdi M, Brar SK, Verma M, Surampalli RY. Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 2018 Jul;10:122-6. doi: 10.1016/j.enmm.2018.05.003
5. Zorita S, Mårtensson L, Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Sci Total Environ.* 2009 Jan;407(8):2760-70. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.030
6. Lin X, Shao B, Xu J. Occurrence, risk assessment, and removal of emerging contaminants in aquatic environment. *Water.* 2025 May 29;17(11):1657. doi: 10.3390/w17111657
7. Rathi BS, Kumar PS, Vo DVN. Critical review on hazardous pollutants in water environment: occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Sci Total Environ.* 2021 Jul;797:149134. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134
8. Morin Crini N, Lichthouse E, Liu G, Balaram V, Ribeiro ARL, Lu Z, et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environ Chem Lett.* 2022 Apr;20:2311-38. doi: 10.1007/s10311-022-01447-4
9. Delgado N, Orozco J, Zambrano S, Casas Zapata JC, Marino D. Veterinary pharmaceutical as emerging contaminants in wastewater and surface water: an overview. *J Hazard Mater.* 2023 Aug;460:132431. doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.132431

10. Okeke ES, Nwankwo CEI, Ezeorba TPC, Ogugofor MO, Nwuche CO. Antibiotic residues and antibiotic resistance genes in African water systems: implications for safe drinking water, aquatic ecosystems, and Sustainable Development Goals. *J Water Process Eng.* 2024 Nov;62:104366. doi: 10.1016/j.jwpe.2024.104366
11. Mazhandu Z, Mashifana T. Active pharmaceutical contaminants in drinking water: myth or fact? *Daru.* 2024 Sep;32(2):925-45. doi: 10.1007/s40199-024-00536-9
12. Taoufik N, Boumya W, Achak M, Sillanpää M, Barka N. Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal of pharmaceuticals. *J Environ Manage.* 2021 Jul;288:112404. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112404
13. Gopalakrishnan R, Kumar PS, Vo DVN, Srinivasan R. Challenges and emerging trends in advanced oxidation technologies for wastewater treatment. *Sustainability.* 2023;15(5):4235. doi: 10.3390/su15054235
14. Ghorbani M, Seyedin O, Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: a review. *J Environ Manage.* 2020 Jan;254:109814. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109814
15. Soliman NK, Moustafa AF. Industrial solid waste for heavy metals adsorption: features and challenges; a review. *J Mater Res Technol.* 2020 Sep;9(5):10235-52. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.065
16. Lee XJ, Hiew BZB, Lai KC, Lee LY, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, et al. Review on graphene and its derivatives: synthesis methods and potential industrial implementation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2019 Jan;98:163-80. doi: 10.1016/j.jtice.2018.06.013
17. Sengupta J, Hussain CM. Advanced graphene-based technologies for antibiotic removal from wastewater: a review (2016-2024). *C.* 2024;10(4):92. doi: 10.3390/c10040092
18. Rhoden CRB, Bruckmann FS, Salles TR, Kaufmann Junior CG, Mortari SR. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. *J Water Process Eng.* 2021;43:102262. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102262
19. Sun M, Bai X, Fu X, Yu X, Ye Z, Zhang M, et al. Modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for antibiotic detection. *Sci Rep.* 2025;15:4751. doi: 10.1038/s41598-025-87901-z
20. Azevedo Araujo CL. Grafeno: composição, propriedades, aplicabilidade e perspectivas. *Rev Bras Process Quím.* 2022;3(2):33-47.
21. Camargos JSF, Semmer AO, Silva SN. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *J Eng Exact Sci.* 2017;3(8):1118-30. doi: 10.18540/jceecv13iss8pp1118-1130
22. Li Z, Zhang G, Xing J, Zhu G. Use of graphene oxide for the removal of norfloxacin and ceftriaxone antibiotics from aqueous solution: process optimization using response surface approach. *Front Environ Sci.* 2024;12:1436848. doi: 10.3389/fenvs.2024.1436848
23. Alishiri M, Abdollahi SA, Neysari AN, Ranjbar SF, Abdoli N, Afsharjahanshahi M. Removal of ciprofloxacin and cephalexin antibiotics in water environment by magnetic graphene oxide nanocomposites; optimization using response surface methodology. *Results Eng.* 2023;20:101507. doi: 10.1016/j.rineng.2023.101507
24. Donga C, Mishra AK, Ndlovu LN, Abd-El-Aziz A, Kuvarega AT, Mishra AK. Magnetic magnetite-graphene oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO) nanocomposites for dye removal from aqueous solution. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2024;34:4192-202. doi: 10.1007/s10904-024-03077-5
25. Kyzas GZ, Lazaridis NK. Magnetic graphene oxide: effect of coprecipitation on the adsorption of Reactive Black 5. *Materials.* 2013;6(4):1360-80. doi: 10.3390/ma6041360
26. Fan B, Yang Y, Xu Z, Zhang X, Zhou Q, Peng Y, et al. Application of magnetic composites in removal of antibiotics from aqueous solution: A review. *Processes.* 2021;9(9):1644. doi: 10.3390/pr9091644
27. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Deng X, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Sci Rep.* 2016;6:31920. doi: 10.1038/srep3192
28. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc.* 1958;80(6):1339. doi: 10.1021/ja01539a017
29. Babić S, Periša M, Kaštelan-Macan M. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *Water Res.* 2007;41(11):2321-30. doi: 10.1016/j.watres.2007.03.005
30. Qiang Z, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water Res.* 2004;38(12):2874-90. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.014
31. Vieira AP, Rath S, Fostier AH. Sorption of sulfachloropyridazine in Brazilian soils. *J Braz Chem Soc.* 2017;28(1):158-67. doi: 10.5935/0103-5053.20160159
32. Ouali L, Benali O, Kebiche-Senhadj O. Modeling of the stability of water-based graphite dispersions using extended DLVO theory. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2022;650:129546. doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129546



33. Harres A, Garcia WJS, Salles TR, Bruckmann FS, Sulzenco JB, Schneider AD, et al. Magnetic properties of graphene oxide decorated with magnetite nanoparticles. *Diam Relat Mater.* 2023;136:110238. doi: 10.1016/j.diamond.2023.110238
34. Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem Rev.* 2012;112(11):6027-53. doi: 10.1021/cr300115g
35. Alves T, Mota WS, Barros C, Almeida D, Komatsu D, Zielinska A, et al. Review of scientific literature and standard guidelines for the characterization of graphene-based materials. *J Mater Sci.* 2024;59:14948-80. doi: 10.1007/s10853-024-09364-z
36. International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF no. 04-041-1487: Graphene oxide. Newtown Square (PA): ICDD; 2000.
37. Xie G, Xi P, Liu H, Chen F, Huang L, Shi Y, et al. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J Mater Chem.* 2012;22:1033-9. doi: 10.1039/C1JM13433G
38. Tishbi P, Mosayebi M, Salehi Z, Fatemi S, Faegh E. Synthesizing magnetic graphene oxide nanomaterial (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and kinetic modelling of methylene blue adsorption from water. *Can J Chem Eng.* 2022 Nov;100(11):3321-34. doi: 10.1002/cjce.24351
39. Alishiri M, Abdollahi SA, Neysari AN, Ranjbar SF, Abdoli N, Afsharjahanshahi M. Removal of ciprofloxacin and cephalexin antibiotics in water environment by magnetic graphene oxide nanocomposites; optimization using response surface methodology. *Results Eng.* 2023;20:101507. doi: 10.1016/j.rineng.2023.101507
40. International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF no. 88-0866: Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Newtown Square (PA): ICDD; 2000.
41. International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF no. 39-1346: Maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Newtown Square (PA): ICDD; 2000.
42. Qurat-Ul-Ain, Farooq MU, Jalees MI. Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection. *J Water Process Eng.* 2020 Feb;33:101044. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101044
43. Al-Gaashani R, Najjar A, Zakaria Y, Mansour S, Atieh MA. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceram Int.* 2019 Aug;45(11):14439-48. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165
44. Heidari D, Bahar S. Synthesis of modified magnetic graphene oxide with mesoporous silica for extraction of the pharmaceutical compound quercetin. *J Anal Methods Chem.* 2023;2023:8581986. doi: 10.1155/2023/8581986
45. Ojha A, Thareja P. Graphene-based nanostructures for enhanced photocatalytic degradation of industrial dyes. *Emerg Mater.* 2020;3:169-80. doi: 10.1007/s42247-020-00070-y
46. Othman NH, Alias NH, Shahrudin MZ, Abu Bakar NF, Nik Him NR, Lau WJ. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(3):2803-11. doi: 10.1016/j.jece.2018.04.024
47. Guerrero-Fajardo CA, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Graphene oxide: study of pore size distribution and surface chemistry using immersion calorimetry. *Nanomaterials.* 2020;10(8):1492. doi: 10.3390/nano10081492
48. Gao F, Zhang L, Yang L, Zhou X, Zhang Y. Structural properties of graphene oxide prepared from graphite by three different methods and the effect on removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Nanomaterials.* 2023;13(2):279. doi: 10.3390/nano13020279
49. Luong HVT, Le TP, Le TLT, Dang HG, Tran TBQ. A graphene oxide based composite granule for methylene blue separation from aqueous solution: adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Heliyon.* 2024 Jul 22;10(7):e28648. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e28648
50. Donga C, Mishra SB, Ndlovu LN, Mishra AK. Magnetic magnetite-graphene oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO) nanocomposites for removal of dyes from aqueous solution. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2024;34:4192-202. doi: 10.1007/s10904-024-03077-5
51. Aytas S, Yusan S, Sert S, Gok C. Preparation and characterization of magnetic graphene oxide nanocomposite (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) for removal of strontium and cesium from aqueous solutions. *Characterization and Application of Nanomaterials.* 2021;4(1):26. doi: 10.24294/can.v4i1.1291
52. Cheng G, Yu X, Zhou M, Zheng S-Y. Preparation of magnetic graphene composites with hierarchical structure for selective capture of phosphopeptides. *J Mater Chem B.* 2014;2(29):4711-9. doi: 10.1039/C4TB00509K
53. Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. X. Update. *Adv Colloid Interface Sci.* 2023 Sep;319:102973. doi: 10.1016/j.cis.2023.102973
54. Barišić A, Lützenkirchen J, Bebić N, Li Q, Hanna K, Shchukarev A, et al. Experimental data contributing to the elusive surface charge of inert materials in contact with aqueous media. *Colloids Interfaces.* 2021;5(1):6. doi: 10.3390/colloids5010006

55. Nguyen TH, Nguyen TP, Vo TV, Le HT, Nguyen PH, Dang TT, et al. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized reduced graphene oxide for methylene blue removal: Synergistic effects and adsorption mechanisms. *Desalination and Water Treatment*. 2024;311:100280. doi: 10.1016/j.dwt.2024.100280
- Yi IG, Kang JK, Kim JH, Lee SC, Sim EH, Park JA, et al. Adsorption characteristics of graphene oxide in the removal of Cu(II) from aqueous solutions. *Desalin Water Treat*. 2017;82:222-33. doi: 10.5004/dwt.2017.20651