

УДК 549.212

МАГНИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА КАК СОРБЕНТЫ ДОКСОРУБИЦИНА

© 2023 г. Е. А. Еремина^{1, *}, А. В. Каплин^{1, 2}, А. А. Рублева¹, Е. А. Гудилин¹, В. В. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия²ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ea_er@mail.ru

Поступила в редакцию 03.08.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В статье рассматриваются новые методики получения аэрогелей на основе оксида графита (GO) и его нанокомпозитов с суперпарамагнитными наночастицами оксидов железа (GO/Fe₃O₄), а также обсуждаются особенности полученных материалов в качестве сорбентов доксорубицина из водных растворов. Установлено, что эффективность сорбции аэрогелем на основе GO и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (GO/Fe₃O₄) и аэрогелем GO составляет около 50 и 85% соответственно. В то же время, к преимуществам магнитного аэрогеля следует отнести возможность извлечения сорбента при помощи внешнего магнитного поля. Показано, что при формальном описании сорбции уравнением кинетики псевдопервого порядка: $W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau})$, где W – эффективность сорбции, константы достигают значений $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$ для оксида графита и $0.0832 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$ для нанокомпозита GO/Fe₃O₄. Для композита GO/Fe₃O₄ насыщение наступает примерно в 2 раза быстрее, чем для чистого GO, а процесс сорбции магнитным аэрогелем является экзотермическим, максимальная эффективность сорбции из раствора с концентрацией 40 мг/л при 25°C составила 95%, при 40°C – 60%. Полученные результаты перспективны для использования магнитных графитовых аэрогелей в качестве сорбентов и матриц для терапевтических противоопухолевых препаратов пролонгированного действия.

Ключевые слова: оксид графита, сорбция, доксорубицин, магнитные наночастицы, аэрогели**DOI:** 10.31857/S0002337X23030041, **EDN:** YQPNES

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование противоопухолевых препаратов и антибиотиков в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности влечет за собой необходимость создания экологически безопасных, биосовместимых матриц для препаратов с пролонгированным действием, а также сорбентов для очистки воды от антибиотиков, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Перспективными для решения этих задач могут быть материалы на основе оксида графита переменного состава со слоистой структурой. Оксид графита образован параллельными графеновыми плоскостями, в которых большинство атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и образуют связи с возникшими при окислении кислородсодержащими группами (карбоксильными, гидроксильными, карбонильными, эпоксидными). Значительный интерес фундаментальной науки и прикладного материаловедения к оксиду графита обусловлен разнообразными возможностями его практического применения. В настоя-

щее время оксид графита рассматривают как материал для формирования мембран и сорбентов, обладающих избирательной проницаемостью для малых молекул [1].

Впервые синтез оксида графита (GO), получаемого путем окисления графита хлоратом калия, был описан британским химиком Броди в 1859 году при исследовании различных форм природного графита [2]. В процессе окисления на поверхности углеродсодержащих слоев формируются различные функциональные группы (C=O, C–OH, C–O–C, CO–OH), способствующие появлению гидрофильных свойств углеродного материала [3]. В 1957 году Хаммерс и Офферман предложили альтернативный метод синтеза с использованием графита, нитратов, концентрированной серной кислоты и перманганата калия [4]. На сегодняшний день одним из самых безопасных и воспроизводимых методов синтеза является улучшенный метод Хаммерса, в котором окисление графита проводят в присутствии смеси концентрированных серной и фосфорной кислот [5].

При использовании аэрогелей на основе ГО в качестве сорбентов или матриц для загрузки лекарств возникает проблема удаления отработанного материала, иначе он сам в дальнейшем становится загрязнителем с высокой концентрацией опасных веществ. Если аэрогель используется в качестве матрицы для пролонгированного выделения лекарств, необходимо знать кинетику такого выделения, сорбции–десорбции терапевтического агента. Введение в пористую структуру 3D-материалов на основе ГО магнитных наночастиц, например оксидов железа, может способствовать удалению сорбента из раствора при помощи внешнего магнитного поля или же высвобождению лекарства под действием магнитного поля [6–11]. Предполагается также, что в композиты, содержащие ГО и магнитные наночастицы, можно загружать лекарственные препараты и в дальнейшем использовать для адресной доставки под действием внешнего магнитного поля [12–14].

В литературе описана эффективность использования композитов на основе ГО и наночастиц оксида железа Fe_3O_4 для сорбции родамина Б и метиленового синего. Степень поглощения красителей возрастала с увеличением массы ГО, а также с увеличением pH среды, доходя до 99% при pH 9 [15–20].

Цель настоящего исследования – создание магнитных аэрогелей на основе оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа и изучение их сорбционных свойств по отношению к антибиотику и противоопухолевому препарату доксорубину (DOX) в зависимости от pH среды и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве исходных реагентов использовали среднечешуйчатый графит (200–300 мкм, Завальевское месторождение графита, Россия), $KMnO_4$ (“ч. д. а.”, ООО “РЕАХИМ”), H_2SO_4 (концентрированная, “х. ч.”, ООО “Русхим”), H_3PO_4 (85%, “х. ч.”, ООО “Русхим”), H_2O_2 (37%, “ос. ч.”, ХимПромМаркет), H_2O (дистиллированная), $H_2C_2O_4$ (“х. ч.”, ООО “Русхим”), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (“х. ч.”, Riedel-de-Naён) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”, Riedel-de-Naён).

Получение оксида графита. Оксид графита синтезировали по улучшенной методике Хаммерса путем окисления графита перманганатом калия в присутствии смеси концентрированных серной и ортофосфорной кислот (соотношение объемов использованных кислот 9 : 1 соответственно) [5]. Полученную суспензию ГО подвергали многократному центрифугированию и промыванию до тех пор, пока значение pH надосадочной жидкости не достигало 6–7. Для определения concentra-

ции ГО небольшие порции суспензии (по 3 мл) высушивали, а твердый остаток взвешивали. По результатам десяти взвешиваний значения усреднили. Концентрация ГО в водном растворе составила 2 мг/мл.

Получение аэрогеля на основе чистого оксида графита. Водный раствор ГО с концентрацией 2 мг/мл при помощи дозатора помещали в микротитрационный планшет, подвергали замораживанию, а затем проводили сублимационную сушку в сублиматоре Labconco 7948030 (США) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от –20 до +20°C.

Получение магнитных наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 . Для получения наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 смешивали насыщенные водные растворы сульфата железа (II) и нитрата железа (III), приготовленные с использованием $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2.327 г) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (6.7652 г) соответственно. К образовавшемуся раствору приливали 180 мл 5%-ного водного раствора аммиака, после чего наблюдали образование черного осадка, который реагировал на внешнее магнитное поле.

Получение магнитного аэрогеля на основе оксида графита и наночастиц оксида железа. Водную эмульсию наночастиц Fe_3O_4 (объемом 18 мл и концентрацией 0.0465 моль/л) помещали в ультразвуковую ванну на 15 мин для дезагрегирования, затем смешивали с раствором ГО (объемом 20 мл и концентрацией 2 мг/мл) и добавляли воду (2 мл). Полученную водную эмульсию при помощи дозатора помещали в микротитрационный планшет, подвергали замораживанию, а затем проводили сублимационную сушку в сублиматоре Labconco 7948030 (США) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от –20 до +20°C.

Исследование процессов сорбции. Для исследования эффективности сорбции образцы аэрогелей ГО и ГО/ Fe_3O_4 массой по 1 мг помещали в 50 мл раствора доксорубина с концентрацией 40 мг/л при перемешивании на магнитной мешалке. Через фиксированные промежутки времени проводили отбор проб раствора для определения оптической плотности и изменения концентрации доксорубина.

Методы исследования. Для регистрации спектров оптического поглощения растворов, содержащих доксорубин, использовали спектрофотометр УФ/Вид./БЛИК-диапазона Perkin-Elmer Lambda 950 (PerkinElmer, США).

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO 912 AB Omega с катодом LaB6 (Carl Zeiss, Германия) исследовали микроструктуру и электронную дифракцию (длина камеры составляла

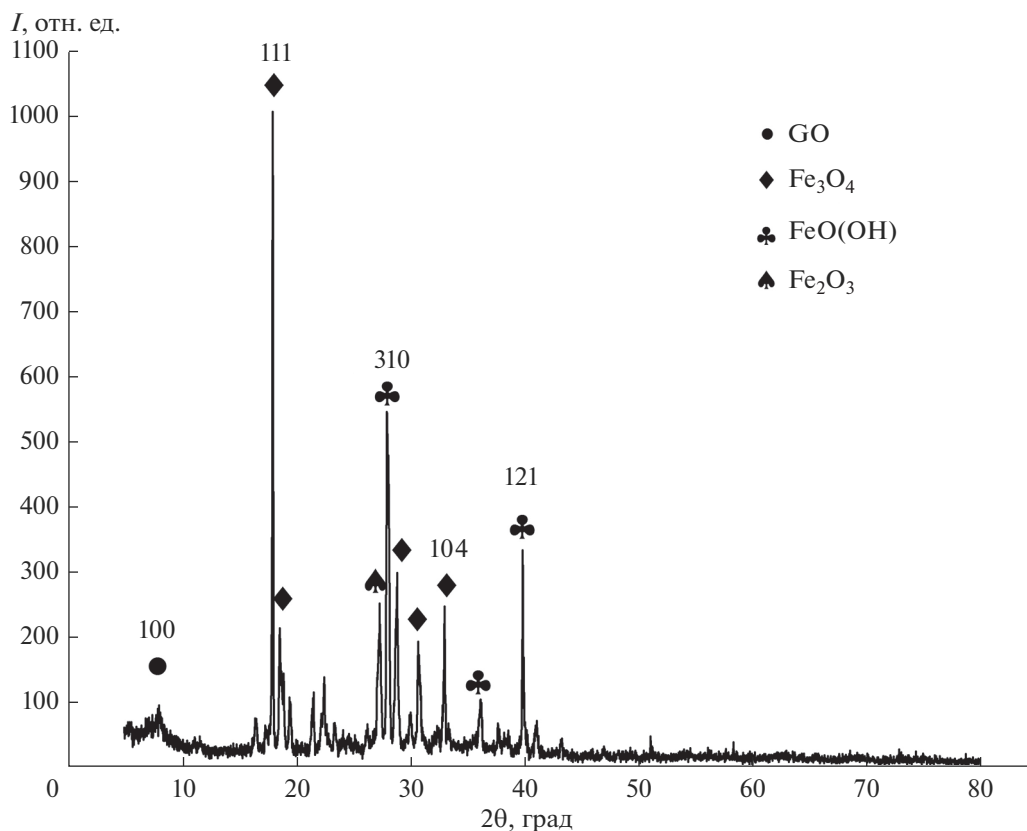


Рис. 1. Рентгенограмма аэрогеля GO/Fe₃O₄.

265 мм, в качестве стандарта использовали металлическое золото). Из результатов ПЭМ для Fe₃O₄ и аэрогеля GO/Fe₃O₄ оценивали распределение частиц по размерам.

Обработку проводили при помощи программного обеспечения Adobe Photoshop CS5.1 для выборки 150–200 частиц методом секущих хорд. Полученное распределение частиц по размерам аппроксимировали с помощью функции Гаусса.

Рентгенофазовый анализ проводили в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 2^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° по 2θ при экспозиции 2 с на точку с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) с геометрией Брегга–Брентано с вращающимся анодом (излучение $\text{CuK}\alpha$). Для обработки рентгенограмм использовали стандартные пакеты программы WinXrow.

Намагниченность аэрогеля GO/Fe₃O₄ исследовали при $T = 293$ К в диапазоне от -18000 до 18000 Э с использованием весов Фарадея.

Дзета-потенциал частиц определяли с использованием метода электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano series (Malvern Instruments, США).

Пористость композитов оценивали по изотермам адсорбции–десорбции в атмосфере азота при 77 К на приборе Quantachrome Nova 4200e. Для оценки размера пор и их распределения по размерам изотермы были обработаны с использованием моделей БЭТ и БДХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование магнитного аэрогеля (GO/Fe₃O₄) исследовали с использованием рентгеновской дифракции (рис. 1). На рентгенограмме присутствуют рефлексы, характерные как для оксида графита ($2\theta = 8.05^\circ$), так и для Fe₂O₃ (104), Fe₃O₄ (111, 220), FeO(OH) (121, 310). Наличие примесных фаз оксидов железа не противоречит цели работы, поскольку Fe₂O₃ и FeO(OH) также обладают магнитными свойствами и могут быть использованы для создания магнитного аэрогеля на основе GO.

Согласно данным магнитных измерений, зависимость намагниченности насыщения $M(H)$, нормированной на массу образца, от поля для аэрогеля GO/Fe₃O₄ имеет узкую петлю гистерезиса, остаточная намагниченность мала, что свидетельствует об образовании суперпарамагнитных частиц оксида железа в нанокompозите (рис. 2).

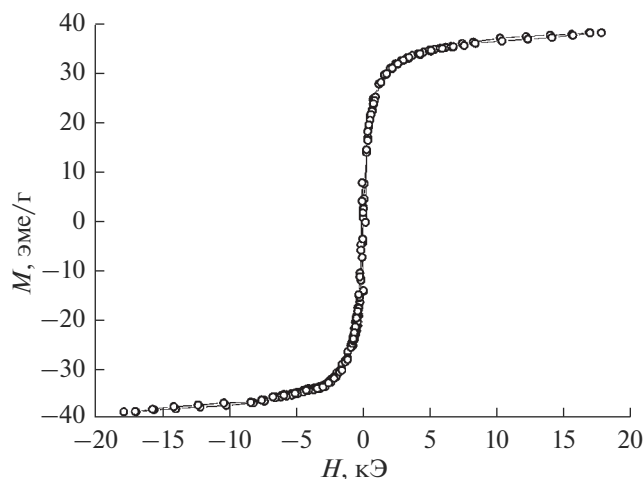


Рис. 2. Намагниченность аэрогеля GO/Fe₃O₄ в зависимости от внешнего магнитного поля.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что поверхность магнитного аэрогеля покрыта плотной оболочкой сферических наночастиц оксида железа. Средний размер частиц Fe₃O₄ составил 18 ± 2 нм (рис. 4).

Для получения градуировочной зависимости сорбции доксорубина (DOX) регистрировали оптические спектры поглощения водных растворов доксорубина с концентрациями: 10, 13.33, 20, 40, 66.67 мг/л. Из кривых зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов доксорубина видно, что максимум поглощения наблюдается при длине волны 480 нм, поэтому для дальнейших расчетов использовали

изменение интенсивности пика поглощения при длине волны 480 нм (рис. 5).

Для построения зависимости эффективности сорбции (W) от времени контакта сорбента с раствором доксорубина (τ) данные, полученные методом УФ- и видимой спектроскопии, пересчитывали по уравнению $W = \frac{A_0 - A}{A_0}$, где A_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, A – оптическая плотность раствора в данный момент времени, пропорциональная концентрации доксорубина в растворе: $A = \alpha C$, где α – коэффициент пропорциональности, C – концентрация доксорубина. Аналогичным образом обрабатывали результаты всех экспериментов по сорбции.

На рис. 6 представлены зависимости эффективности сорбции доксорубина от времени для аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ с одинаковыми массами (1 г).

Из результатов, представленных на рис. 6, видно, что максимальная эффективность сорбции для аэрогеля, содержащего чистый GO, составляет 84%, а для магнитного GO/Fe₃O₄ – только 49%. Для аэрогеля из чистого оксида графита методом адсорбции азота были определены удельная площадь поверхности, которая составила 1289 м²/г, удельный объем пор, равный 1.53 см³/г, и средний радиус пор – 10.98 Å.

Наблюдаемое уменьшение эффективности сорбции магнитным аэрогелем связано с формированием плотной оболочки, образованной магнитными наночастицами, на поверхности оксида графита, что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 3 и 4).

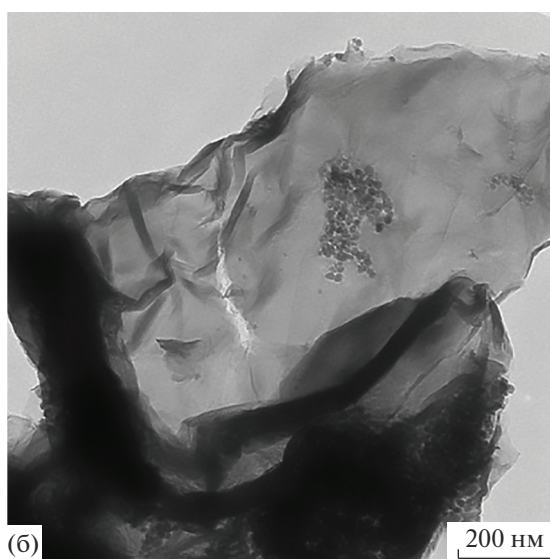
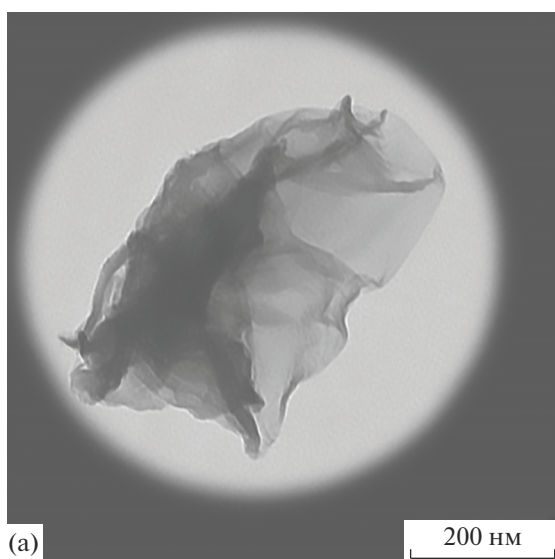


Рис. 3. Изображения ПЭМ аэрогелей GO (а), GO/Fe₃O₄ (б).

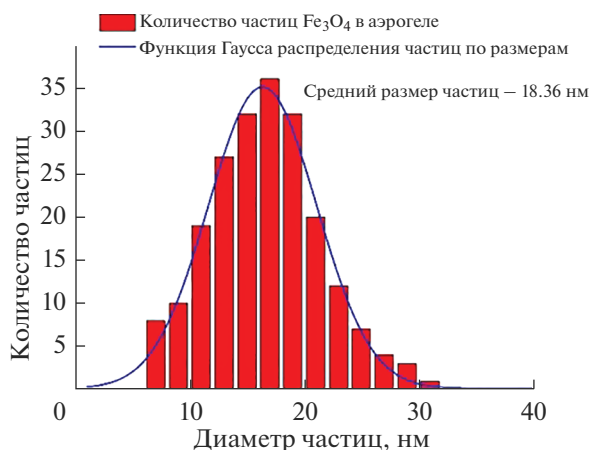
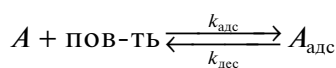


Рис. 4. Распределение частиц Fe₃O₄ по размерам в аэрогеле GO/Fe₃O₄.

В литературе для описания кинетики сорбции из жидких растворов используют два основных уравнения – псевдопервого и псевдвторого порядков [21]. В работе [21] на основе модели обратимой адсорбции Ленгмюра



было показано, что при большой начальной концентрации адсорбата кинетика адсорбции описывается уравнением псевдопервого порядка, а при малой – псевдвторого.

В данной работе в обоих случаях кинетическая кривая сорбции выходит на насыщение и хорошо описывается уравнением кинетики псевдопервого порядка

$$W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau}),$$

где k – эффективная константа скорости, которая прямо пропорциональна константе скорости адсорбции, но зависит также от константы равновесия адсорбции и начальной концентрации адсорбата.

Для чистого GO $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$, а для композита GO/Fe₃O₄ $k = 0.083 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что для композита насыщение в таких же условиях наступает примерно в 2 раза быстрее, чем для чистого GO. Наличие повторного роста адсорбции после 100 мин свидетельствует об изменении механизма, однако эта область в данной работе не изучалась.

Для исследования зависимости эффективности сорбции от температуры раствора доксорубицина (концентрация 40 мг/л) провели серию экспериментов при температурах 25 и 40°C. В качестве сорбента использовали магнитный аэрогель состава GO/Fe₃O₄ массой 5 мг. Данные, представ-

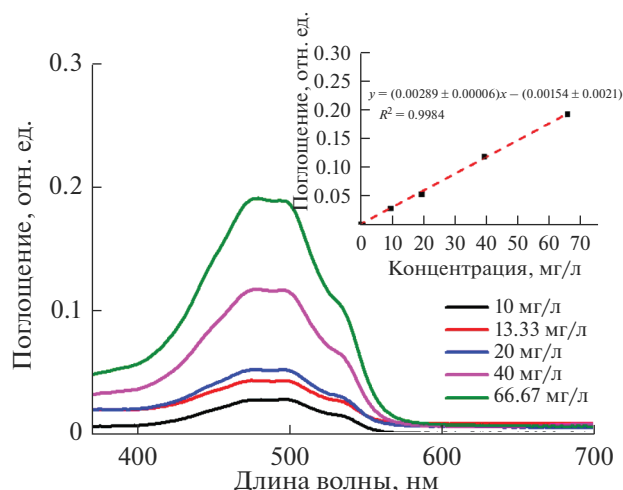


Рис. 5. Зависимости оптической плотности при разных концентрациях водных растворов доксорубицина; на вставке – калибровочная прямая для водных растворов доксорубицина.

ленные на рис. 7, свидетельствуют об экзотермическом характере процесса сорбции: максимальная эффективность сорбции при 25°C составила 95%, при 40°C – 60%.

Для исследования зависимости эффективности сорбции от pH водного раствора антибиотика эксперименты проводили в средах со значениями pH 3, 6 и 9. pH раствора доводили до необходимого значения с использованием растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Данные, представленные на рис. 8, свидетельствуют о том, что эффективность сорбции наибольшая при pH 3 (предельная сорбция – 98%). При pH 6 и 9 максимальная эффективность сорбции составляет 72 и 59% соответственно. Наибольшая эффективность сорбции при pH 3 может быть объяснена следующим образом. Аминогруппа доксорубицина протонируется и приобретает значительный положительный заряд, образовавшаяся положительно заряженная частица за счет электростатического взаимодействия удерживается окисленной поверхностью оксида графита, что позволяет матрице из углеродсодержащего аэрогеля сорбировать большее количество доксорубицина в кислой среде.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены эксперименты по определению дзета-потенциала водных растворов GO и доксорубицина при различных значениях pH (рис. 9).

Данные, представленные на рис. 9, подтверждают высказанное выше предположение о протонировании аминогрупп доксорубицина в кислой среде. Об этом свидетельствует появление положительного заряда на частицах антибиотика при уменьшении pH среды, дзета-потенциал доксорубицина

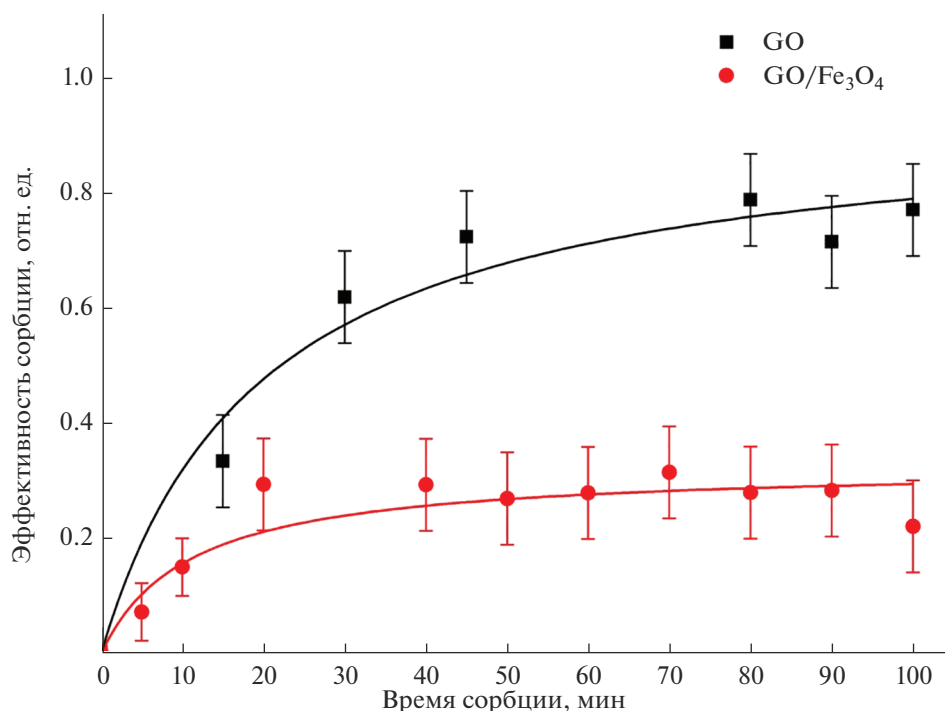


Рис. 6. Сравнение эффективности сорбции аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ ($m = 1$ г, $t = 25^\circ\text{C}$, pH 7).

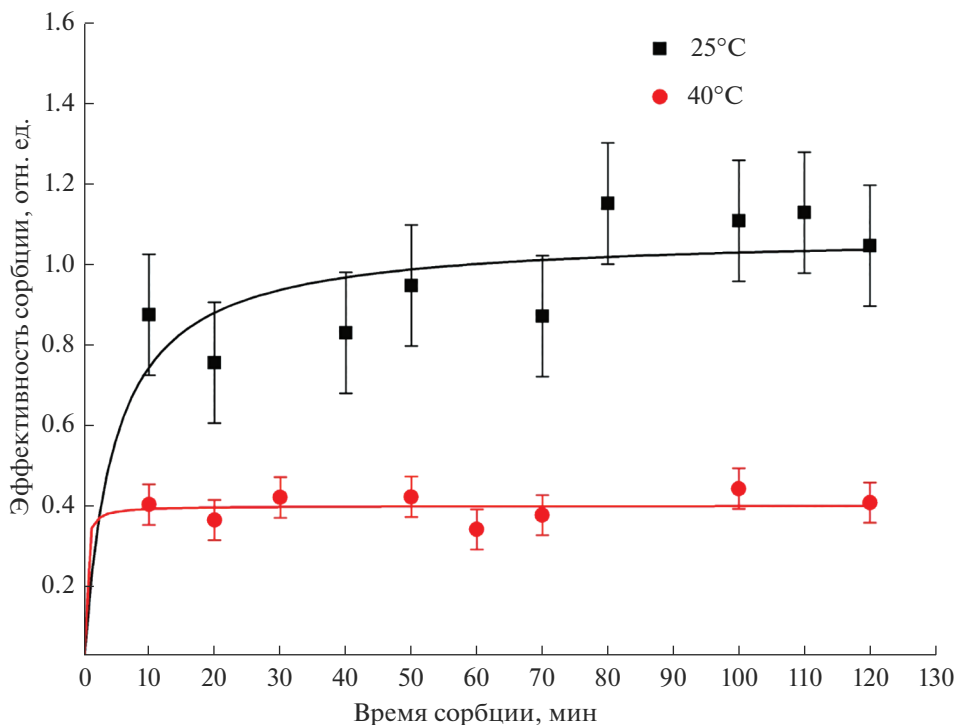


Рис. 7. Зависимости эффективности сорбции DOX магнитным наноккомпозитом GO/Fe₃O₄ при различных температурах.

рубицина достигает +5 мВ при pH 3. Отметим, что при уменьшении pH также происходит постепенное уменьшение отрицательного заряда на ча-

стицах GO (до -7 мВ при pH 3), однако наличие слегка уменьшенного отрицательного заряда на частицах аэрогеля не может препятствовать элек-

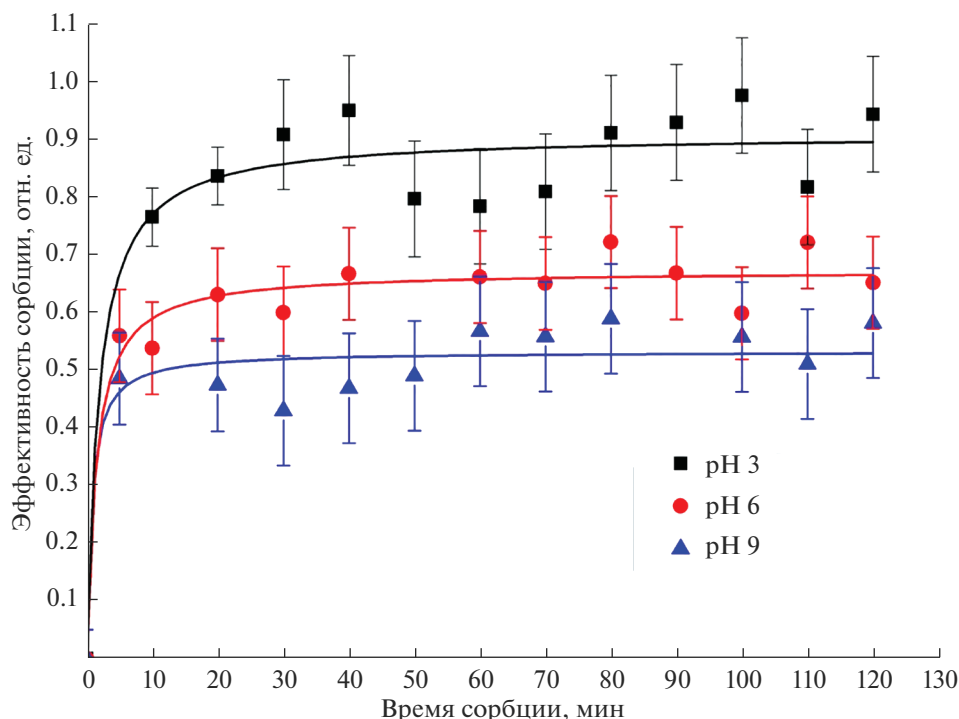


Рис. 8. Зависимости эффективности сорбции магнитным наноккомпозитом GO/Fe₃O₄ от pH раствора DOX.

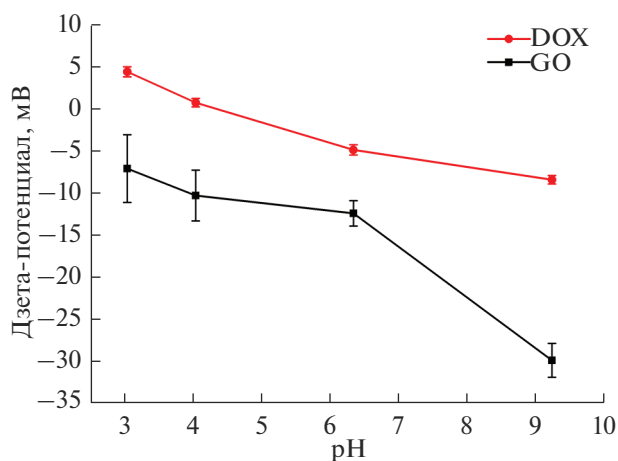


Рис. 9. Зависимости дзета-потенциала водных растворов GO и DOX от pH.

тростатическому взаимодействию с положительно заряженными частицами доксорубицина.

Наши результаты позволяют предложить полученные магнитные аэрогели для использования не только в качестве сорбентов доксорубицина из водных растворов, но и в качестве контейнеров для загрузки и доставки доксорубицина в опухолевые ткани. Известно, что pH злокачественных опухолей составляет ≈5, в результате проведенного исследования показано, что при таких зна-

чениях pH магнитный аэрогель будет эффективно сорбировать и удерживать лекарство, скоростью десорбции которого можно будет управлять при помощи локального изменения температуры, используя местный нагрев пораженных тканей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены аэрогели на основе чистого оксида графита и наноккомпозитов GO с суперпарамагнитными наночастицами оксидов железа. Показано, что аэрогель, состоящий из чистого оксида графита, демонстрирует более эффективную сорбцию доксорубицина по сравнению с магнитным аэрогелем. Однако сорбент из чистого GO сложно удалить из реакционной среды после завершения процесса сорбции. Этих недостатков лишен магнитный аэрогель, который может быть легко извлечен из отработанного раствора при помощи внешнего магнитного поля. Процесс сорбции магнитным аэрогелем является экзотермическим: максимальная эффективность сорбции при 25°C составила 95%, при 40°C – 60%.

Установлено, что кинетическая кривая сорбции аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ выходит на насыщение и хорошо описывается уравнением кинетики псевдопервого порядка

$$W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau}),$$

где k – эффективная константа скорости; для чистого GO $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$, а для композита GO/Fe₃O₄ $k = 0.083 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$.

Полученные магнитные аэрогели могут быть использованы в качестве как сорбентов доксорубицина из водных растворов, так и контейнеров для загрузки и доставки доксорубицина в опухолевые ткани.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда РФФ 22-29-00544.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petukhov D.I., Kapitanova O.O., Eremina E.A., Goodilin E.A.* Preparation, Chemical Features, Structure and Applications of Membrane Materials Based on Graphene Oxide // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.001>
2. *Brodie B.C.* On the Atomic Weight of Graphite // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1859. V. 149. P. 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
3. *Hongcai Gao, Hongwei Duan.* 2D and 3D Graphene Materials: Preparation and Bioelectrochemical Applications // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 65 P. 404–419. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.10.067>
4. *Hummers W.S., Offeman R.E.* Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
5. *Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A. et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide // *ACS Nano.* 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
6. *Xu Jiang, Wenyue Pan, Zhili Xiong, Yixuan Zhang, Longshan Zhao.* Facile Synthesis of Layer-by-Layer Decorated Graphene Oxide Based Magnetic Nanocomposites for β -Agonists/dyes Adsorption Removal and Bacterial Inactivation in Wastewater // *J. Alloys Compd.* 2021. № 870. P. 1–12.
7. *Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V.* Two-Stage Preparation of Magnetic Sorbent Based on Exfoliated Graphite with Ferrite Phases for Sorption of Oil and Liquid Hydrocarbons from the Water Surface // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. № 116. P. 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.044>
8. *Xiaowen Wang, Yuyuan Zhang, Rui Shan, Huawen Hu.* Polydopamine Interface Encapsulating Graphene and Immobilizing Ultra-small, Active Fe₃O₄ Nanoparticles for Organic Dye Adsorption // *Ceram. Int.* 2021. № 47. P. 3219–3231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.160>
9. *Limei Cui, Xiaoyao Guo, Qin Wei, Yaoguang Wang, Liang Gao, Liangguo Yan, Tao Yan, Bin Du.* Removal of Mercury and Methylene Blue from Aqueous Solution by Xanthate Functionalized Magnetic Graphene Oxide: Sorption Kinetic and Uptake Mechanism // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 439. P. 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.019>
10. *Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhaob, Erzhuang Pana, Mengqiu Jia.* Fe₃O₄ Nanoparticle/Graphene Aerogel Composite with Enhanced Lithium Storage Performance // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 1035–1042. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.127>
11. *Fierascua I., Fistosa T., Baroia A.M., Brazdis R.I.* Application of Magnetic Composites for the Removal of Organic Pollutants from Wastewaters // *Mater. Today: Proc.* 2019. V. 19. № 3. P. 910–916. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.001>
12. *Еремина Е.А., Каплин А.В., Елисеев А.А., Сидоров А.В., Раджабзода Ш.С., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.* Многофункциональные композиты на основе оксида графита, доксорубицина и магнитных наночастиц для адресной доставки лекарств // *Рос. нанотехнологии.* 2018. Т. 13. № 3–4. С. 49–56.
13. *Zonghua Wang, Chengfeng Zhou, Jianfei Xia, Brian Via, Yanzhi Xia, Feifei Zhang, Yanhui Li, Linhua Xia.* Fabrication and Characterization of a Triple Functionalization of Graphene Oxide with Fe₃O₄, Folic Acid and Doxorubicin as Dual-Targeted Drug Nanocarrier // *Colloids Surf., B.* 2013. V. 106. P. 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.032>
14. *Meng-Meng Song, Huai-Liang Xu, Jun-Xing Liang, Hui-Hui Xiang, Rui Liu, Yu-Xian Shen.* Lactoferrin Modified Graphene Oxide Iron Oxide Nanocomposite for Glioma-Targeted Drug Delivery // *Mater. Sci. Eng., C.* 2017. V. 77. P. 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.309>
15. *Yue Yang, Yanrong Zhao, Shihan Sun, Xueyu Zhang et al.* Self-Assembled Three-Dimensional Graphene/Fe₃O₄ Hydrogel for Efficient Pollutant Adsorption and Electromagnetic Wave Absorption // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 73. P. 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.09.032>
16. *Manman Ren, Mingzhi Yang, Weiliang Liu, Mei Li et al.* Ultra-Small Fe₃O₄ Nanocrystals Decorated on 2D Graphene Nanosheets with Excellent Cycling Stability as Anode Materials for Lithium Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 194. P. 219–226. <https://doi.org/10.1039/c3nr01826a>
17. *Jie-Ping Fana, Bing Zhenga, Yu Qina, Dan Yanga et al.* A Superparamagnetic Fe₃O₄-Graphene Oxide Nanocomposite for Enrichment of Nuciferine in the Extract of *Nelumbinis Folium* (Lotus leaf) // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 364. P. 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.160>
18. *Yong Li, Ruofang Zhang, Xike Tian, Chao Yang et al.* Facile Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles Decorated on 3D Graphene Aerogels as Broad-Spectrum Sorbents for Water Treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 369. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.019>
19. *Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhao, Erzhuang Pan et al.* Fe₃O₄ Nanoparticle/Graphene Aerogel Composite with Enhanced Lithium Storage Performance // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 1035–1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.127>
20. *Nur Hidayati Othman, Nur Hashimah Alias, Munawar Zaman Shahrudin, Noor Fitrah Abu Bakar et al.* Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dyes onto Magnetic Graphene Oxide // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 2803–2811. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024>
21. *Azizian S.* Kinetic Models of Sorption. A Theoretical Analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 276. № 1. P. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>