

GO/GA-g-PAMPS 复合水凝胶的制备及其对 阳离子染料的吸附性能

何梦奇, 徐继红*, 段贤扬, 甘颖
(安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 以自制氧化石墨烯 (GO)、阿拉伯胶 (GA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为原料, 采用一步水热法制备了 GO/GA-g-PAMPS 复合水凝胶, 利用 FTIR、XRD、SEM 对复合水凝胶结构进行了表征。考察了水凝胶对阳离子染料亚甲基蓝 (MB) 和结晶紫 (CV) 的吸附性能。结果显示: 在 GO 质量浓度为 0.3 g/L、凝胶用量为 0.05 g、溶液 pH 为 7、温度为 50 °C、染料初始质量浓度为 200 mg/L 时, 凝胶对 MB 和 CV 的吸附量和吸附率分别为 395.68、381.70 mg/g 和 98%、96%。经 5 次循环后, 凝胶对 MB 和 CV 的吸附率仍能达到 82.6% 和 81.2%。吸附等温线和动力学研究表明, 凝胶对 MB 吸附更符合 Freundlich 模型, 对 CV 的吸附更符合 Langmuir 模型, 准二级动力学模型能更好地描述两种阳离子染料的吸附过程。热力学研究表明, 水凝胶对两种染料吸附是自发、吸热和混乱度增加的过程。

关键词: 氧化石墨烯; 阿拉伯胶; 吸附; 复合水凝胶; 阳离子染料; 功能材料

中图分类号: TQ424.3; O647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-0924-09

Preparation of GO/GA-g-PAMPS composite hydrogels and its adsorption properties for cationic dyes

HE Mengqi, XU Jihong*, DUAN Xianyang, GAN Ying

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: GO/GA-g-PAMPS composite hydrogels were prepared by one-step hydrothermal reaction using self-made graphene oxide (GO), gum arabic (GA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as raw materials. The structure of composite hydrogels was characterized by FTIR, XRD and SEM. The adsorption properties of the hydrogel for cationic dyes, methylene blue (MB) and crystal violet (CV) were investigated. The results showed that when the mass concentration of GO was 0.3 g/L, the dosage of the hydrogel was 0.05 g, pH of the solution was 7, temperature was 50 °C, and initial concentration of dyes was 200 mg/L, the adsorption capacity of the hydrogel for MB and CV were 395.68 and 381.70 mg/g, and the corresponding adsorption rates were 98% and 96%. After 5 cycles, the adsorption rates of MB and CV were still up to 82.6% and 81.2%. The adsorption isotherms and kinetics revealed that the adsorption of the hydrogel for MB was more consistent with Freundlich model, while that for CV was more consistent with Langmuir model. The quasi-second-order kinetic model could better describe the adsorption process of the hydrogel for two cationic dyes. Thermodynamic studies indicated that the adsorption process was spontaneous, endothermic and chaotic.

Key words: graphene oxide; gum arabic; adsorption; composite hydrogel; cationic dyes; functional materials

氧化石墨烯(GO)是一种二维层状结构的碳纳米材料,具有比表面积大、力学性能高和生物毒性低等特点^[1-3]。其表面或边缘含有环氧基、羟基、羰基及羧基等亲水含氧官能团,对废水处理和净化方面具有优异的性能,是一种高效吸附材料^[4-5]。由于GO在水中有很好的分散性以及具有纳米尺寸的特性,吸附后不容易与污染物分离,在实际应用中常常是通过采用化学改性或与其他物质制备复合材料等方法来实现对GO的分离和重复使用^[6]。

水凝胶是一种在水中能够吸收大量水分而不被溶解的高分子聚合物,其三维空间网状结构的聚合物骨架上存在多种活性功能性基团。由于这些特殊性能,水凝胶已经被广泛地应用于农业卫生、环境保护和药物缓释等领域^[7-9]。生物高分子水凝胶因具有生物相容性好、环境友好、价格低廉等优势,已成为水凝胶研究的新热点^[10-11]。阿拉伯胶(GA)是半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖和葡萄糖醛酸的分支聚合物,具有生物相容性好、可生物降解、在较大pH值范围内溶液稳定性好等优点^[12],GA作为一种天然大分子多糖,主要应用于食品、医药、化妆品等行业^[13]。近年来,GA也逐渐被用于通过接枝共聚反应合成高分子水凝胶,并表现出一些新颖的特性^[14-15]。

目前,氧化石墨烯/生物高分子复合水凝胶已经成为水凝胶设计的一个新方向,GO表面的含氧官能团可以通过化学键或氢键与生物高分子形成良好的界面相互作用,从而制备出力学性能及生物相容性得到有效提高的高吸附性水凝胶^[16],氧化石墨烯/生物高分子水凝胶在废水污染物处理中表现出良好的吸附性能^[17-19],然而氧化石墨烯/阿拉伯胶(GO/GA)复合水凝胶却鲜有报道。基于此,本研究拟采用改进的Hummers法来制备GO,以GA为生物高分子添加物,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为有机单体,通过一步水热法来制备GO/GA-g-PAMPS复合水凝胶。考察复合水凝胶对亚甲基蓝(MB)和结晶紫(CV)阳离子染料的吸附行为和重复使用性能,并对水凝胶的吸附动力学和热力学行为进行研究,为氧化石墨烯/生物高分子水凝胶在染料废水处理等领域提供理论基础和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

天然鳞片石墨(325目),青岛华泰润滑密封科技有限责任公司;阿拉伯胶(GA),工业品,山东

优索化工科技有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业品,山东联盟化工集团有限公司;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),AR,上海国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),AR,上海沃凯生物技术有限公司;亚甲基蓝(MB),AR,河南三顺教学仪器有限公司;结晶紫(CV),AR,天津市光复精细化工研究所;浓硫酸(质量分数98%)、 H_3PO_4 、NaOH、乙醇(C_2H_5OH)、HCl(质量分数36%),AR,汕头市西陇化工有限公司;高锰酸钾、双氧水(质量分数30%),AR,江苏强盛功能化学股份有限公司。

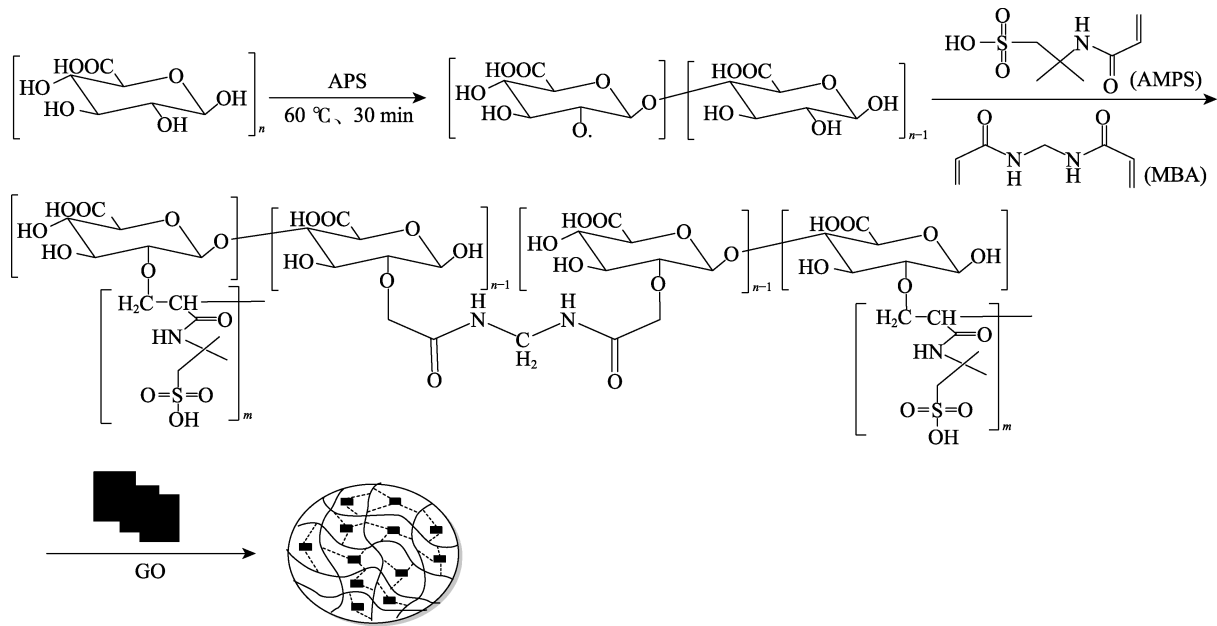
JK-5200DB型数控超声仪,合肥金尼克机械制造有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;UV-2550型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;Nicolet-380红外光谱仪,美国Thermo公司;XD-3型多晶X射线粉末衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司;Nicolet-380傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo公司;S-3000N扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO)^[20]。将360 mL浓硫酸和40 mL浓磷酸依次加入烧杯中,将其放入恒温加热磁力搅拌器的水浴锅中,加入3.0 g石墨粉,搅拌均匀,再将18.0 g高锰酸钾缓慢加入,将反应物加热到50℃,持续搅拌12 h。反应结束后,将反应物冷却至室温,将产物倒入400 mL冰中,在常温下搅拌,加入质量分数30%的双氧水直至反应液呈亮黄色。将反应液进行抽滤,用质量分数5%的盐酸溶液洗涤至不含硫酸根离子,用去离子水洗涤至中性,最后在真空干燥箱60℃下干燥48 h得到氧化石墨烯。称取1.0 g氧化石墨烯溶解于1000 mL蒸馏水中,置于150 W的超声反应装置中超声1 h,得到1 g/L的GO溶液。

1.3 GO/GA-g-PAMPS复合水凝胶的制备

称取2.0 g AMPS加入10 mol/L的NaOH调节中和度。放入恒温加热磁力搅拌器搅拌均匀后加入0.3 g的GA使溶液完全混合,再加入不同用量的GO溶液,加入0.01 g交联剂NMBA和0.07 g引发剂APS。升温至60℃搅拌30 min,在60℃静置反应1 h分别制得GO- ρ (GO-0、GO-0.1、GO-0.2、GO-0.3、GO-0.4、GO-0.5)的GO/GA-g-PAMPS复合水凝胶。 ρ 表示GO的质量浓度。将制备的水凝胶放入去离子水中浸泡48 h去除未反应物,然后放入60℃的干燥箱干燥至恒重以待备用。合成路线如下所示:



1.4 复合水凝胶料吸附性能的测定

1.4.1 吸附实验的测定

用去离子水配制数份 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 的 MB 和 CV 溶液。用 pH=2 的 HCl 溶液和 pH=13 的 NaOH 溶液混合调节溶液的 pH 为 7。准确称取 0.05 g 干凝胶浸入上述溶液，在 50 °C 下对其进行静态吸附。待吸附平衡后，取上清液 1 mL，经适当稀释后，用紫外-分光光度计在 MB 和 CV 最大吸收波长 664 和 580 nm 处测定吸光度，利用公式 (1) 和 (2) 计算吸附量和吸附率。

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R/\% = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： Q_e 为染料的平衡吸附量，mg/g； ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附前后染料溶液的质量浓度，mg/L； V 为 MB 溶液的体积，L； m 为水凝胶的质量，g； R 为染料吸附率，%。

1.4.2 溶液 pH 对吸附率的影响

准确称取 0.05 g 干凝胶加入到不同 pH 的染料溶液中，50 °C 下对其进行静态吸附。吸附平衡后，测定吸光度，计算吸附量和吸附率。

1.4.3 时间对吸附率的影响

50 °C 下静态吸附，每隔一定时间取样，测定吸光度，计算吸附量。

1.4.4 温度对吸附率的影响

分别在 30、40 和 50 °C 下静态吸附，吸附平衡后，测定吸光度，计算吸附量和吸附率。

1.4.5 水凝胶对染料的反复吸附性能

把吸附平衡后的复合水凝胶放入 0.05 mol/L 的

盐酸解吸液里再生，解吸平衡后洗涤至中性，取出水凝胶在 60 °C 的干燥箱里干燥至恒重。将该干凝胶再次吸附 MB 和 CV 溶液，重复吸附解吸 5 次，测定水凝胶的反复吸附性能。利用公式 (1) 计算吸附量。

1.5 高吸水性树脂的结构表征

使用红外光谱测试 (FTIR) 对样品结构进行表征，样品经 KBr 压片处理，扫描波长范围 4000~500 cm^{-1} ，分辨率 2 cm^{-1} ；使用多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 对水凝胶粉末结构进行表征以考察 GA、GO 及水凝胶的晶体结构变化，测试条件：Cu K_α 射线，管电压 36 kV，管电流 30 mA，步宽 0.04。波长为 0.15406 nm，扫描范围为 5°~65°；利用扫描电子显微镜 (SEM) 对水凝胶进行形貌表征，测试电压：20 kV。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶样品表征

2.1.1 FTIR 分析

GO、GA 和 GO/GA-g-PAMPS 水凝胶的 FTIR 曲线如图 1 所示。

图 1a 曲线中，3420 cm^{-1} 是—OH 伸缩振动峰；1733 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动峰；1625 cm^{-1} 是 C=C 的伸缩振动峰；1404 cm^{-1} 附近的峰归属于—OH 弯曲振动峰^[21]；1100 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰；1074 cm^{-1} 是环氧基的 C—O 单键伸缩振动吸收峰。这些峰证明了 GO 表面含有羧基、环氧基、羰基和羟基等官能团，这是石墨氧化的直接体现^[22]。图 1b 曲线中，1070，1413 cm^{-1} 为 C—OH 的弯曲振动峰；1630 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动峰^[23]。图 1c 曲

线中, 3444 cm^{-1} 为 —OH 伸缩振动峰和 N—H 伸缩振动峰; 1642 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动峰和 N—H 的弯曲振动峰; 1416 cm^{-1} 是 C—O 的伸缩振动峰; 1046 cm^{-1} 为 S=O 伸缩振动峰; 625 cm^{-1} 是 C—S 伸缩吸收峰; 在复合水凝胶里, 3420 cm^{-1} 处的 —OH 伸缩振动峰在图 1c 曲线中出现并向右移动到 3462 cm^{-1} ; 1625 cm^{-1} 是 C=C 的伸缩振动峰出现并向右移动至 1643 cm^{-1} ; GO 的 1733 cm^{-1} 处的 C=O 基本消失, 这些变化表明 GO 表面的羧基基团可能与高分子链上的基团发生了化学反应。GA 在 1630 cm^{-1} C=O 特征峰与 AMPS 中 1642 cm^{-1} C=O 重叠, 说明 GA 和 AMPS 之间发生了接枝聚合反应。FTIR 表征结果表明, 通过一步水热法制备了 GO/GA-g-PAMPS 复合水凝胶。

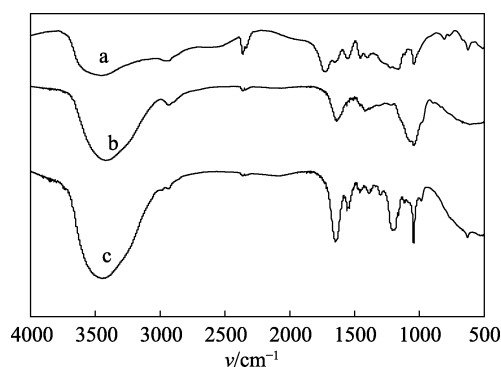


图 1 GO (a)、GA (b) 和 GO/GA-g-PAMPS (c) 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of GO (a), GA (b) and GO/GA-g-PAMPS (c)

2.1.2 XRD 分析

GO 和 GO/GA-g-PAMPS 水凝胶的 XRD 衍射曲

线如图 2 所示。

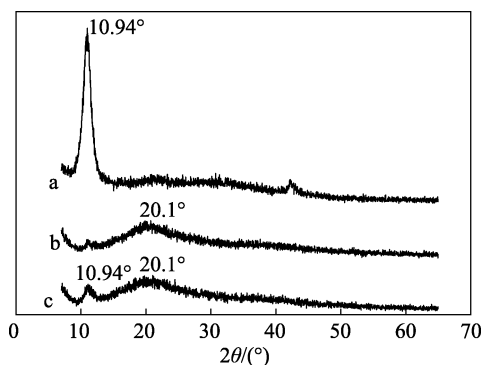


图 2 GO(a)、GO-0.3/GA-g-PAMPS (b) 和 GO-0.5/GA-g-PAMPS (c) 的 XRD 图

Fig. 2 XRD curves of GO (a), GO-0.3/GA-g-PAMPS (b) and GO-0.5/GA-g-PAMPS (c)

由图 2a 可以看出, 自制的 GO 的 XRD 谱图中, 在 $2\theta=10.94^\circ$ 处有强的衍射峰对应标准 GO 纳米薄片 (002) 平面, 经过布拉格公式计算得晶面间距为 0.81 nm 。在 $2\theta=42.36^\circ$ 有个相对弱峰, 以前研究 GO 的 XRD 图谱的论文中也出现过类似的结果^[24]。图 2b、c 曲线中, $2\theta=20^\circ$ 左右有个很宽的衍射峰, 说明复合水凝胶是无定形的结构。复合水凝胶的 GO 衍射峰明显变弱, 并随着水凝胶内 GO 浓度的减少峰值不断变弱。说明 GO 结构发生了明显的变化, 从有序变成排列无序, 同时说明了 GO 在聚合物体系中有部分团聚现象, 基本上是均匀的分散。

2.1.3 SEM 分析

GA-g-PAMPS、GO-0.3/GA-g-PAMPS 和 GO-0.5/GA-g-PAMPS 水凝胶的 SEM 照片如图 3 所示。

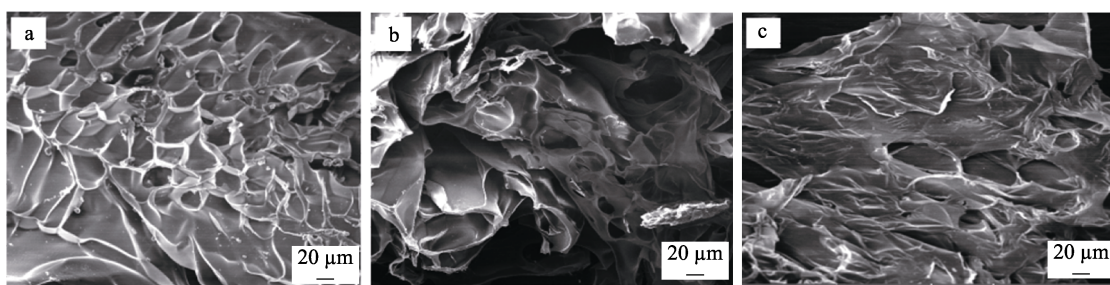


图 3 GA-g-PAMPS (a)、GO-0.3/GA-g-PAMPS (b) 和 GO-0.5/GA-g-PAMPS (c) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of GA-g-PAMPS (a), GO-0.3/GA-g-PAMPS (b) and GO-0.5/GA-g-PAMPS (c)

由图 3a 可以看出, GA-g-PAMPS 水凝胶的 SEM 图呈现典型的蜂窝状结构, 孔隙相互连通, 孔径均匀, 大约为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。添加 GO 后, 复合水凝胶网络结构变得孔径大小不一, 凝胶表面呈现出平滑的片层结构, 说明 GO 和 GA-g-PAMPS 具有较好的相容性。此外, 由图 3b、c 可以看出, GO 浓度较低时, 复合水凝胶的孔径较大, 平均大约为 $70\text{ }\mu\text{m}$, 片层

结构明显, 说明 GO 片在聚合物基体中分布均匀, GO 与基体之间存在界面相互作用, GO 的存在增加了亲水基团的数量, 增强了液体在凝胶体内的扩散, 因此孔径增大。与图 3b 相比, 图 3c 复合凝胶的孔道结构减小, 平均大约为 $60\text{ }\mu\text{m}$, 表面平滑度增大, 片层结构不很明显, 这可能是随着 GO 添加量的增加, 有部分 GO 发生了团聚, 这和 XRD 表征结果基

本一致。

2.2 复合水凝胶力学性能测试

水凝胶因机械强度差等因素而限制了它在实际的应用。在水凝胶中加入 GO 可有效地改善水凝胶的力学性能。GO-0.3/GA-g-PAMPS 水凝胶在不同受力下的变化照片如图 4 所示。

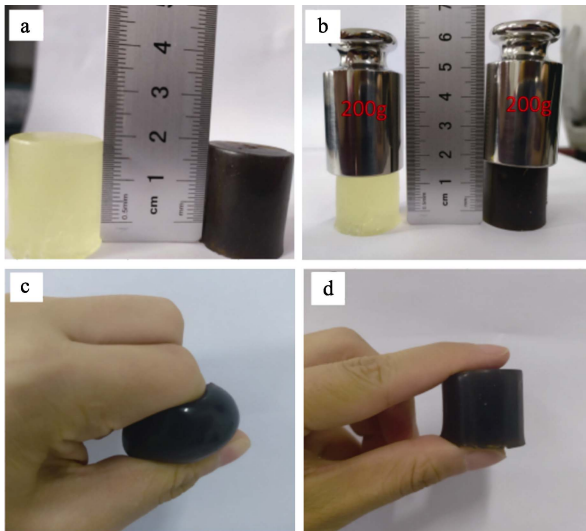


图 4 GO-0.3/GA-g-PAMPS 水凝胶受力作用的变化
Fig. 4 Changes in the stress of GO-0.3/GA-g-PAMPS hydrogel

由图 4a 可知, 左边是 GA-g-PAMPS 水凝胶, 右边黑色的是 GO-0.3/GA-g-PAMPS 水凝胶, 可以看到制备的两种水凝胶都呈现固体柱状, 长度大约为 1.9 cm。在水凝胶受到 200 g 的压力时, 从图 4b 可以发现, GO-0.3/GA-g-PAMPS 相比 GA-g-PAMPS 无明显的变形, GA-g-PAMPS 受压后的长度约为 1.5 cm, 而 GO-0.3/GA-g-PAMPS 在受压后的长度仍能保持在约 1.8 cm, 说明添加 GO 后水凝胶的抗压性较强。从 4c、d 图可以看出, 当复合水凝胶在较大外力挤压下发生变形后, 一旦外力消失, 水凝胶就会恢复原状, 也无破碎现象发生。这说明所制备的水凝胶在形变特性和机械强度方面都得到了改善。

2.3 复合水凝胶对染料吸附性能的测定

2.3.1 GO 用量的影响

不同 GO 用量水凝胶对染料吸附性能的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着 GO 用量的增加, 水凝胶对 MB 和 CV 的吸附率和吸附量先增加后逐渐减小。在 GO 质量浓度为 0.3 g/L 时, 吸附量和吸附率达到最大分别为 395.68、381.7 mg/g 和 98%、96%。GA-g-PAMPS 水凝胶对 MB 和 CV 的吸附量和吸附率分别为 370.78、361.10 mg/g 和 93%、91%, 说明适量加入 GO 有利于提高凝胶的吸附性能。GO 水凝胶的吸附性能主要是通过静电相互作用、氢键和 π - π

相互作用来实现的^[25]。由于 GO 中含有含氧官能团, 其加入可以降低表面疏水性, 增加静电相互作用。GO 加入量较少, 增加的静电相互作用较弱, GO 加入量过多, 含氧官能团会结合表面的水团簇, 减少吸附位点, 进而抑制染料的吸附。与文献[26]相比, 制备的复合水凝胶对 MB 和 CV 的吸附率更高, 去除染料能力更强。

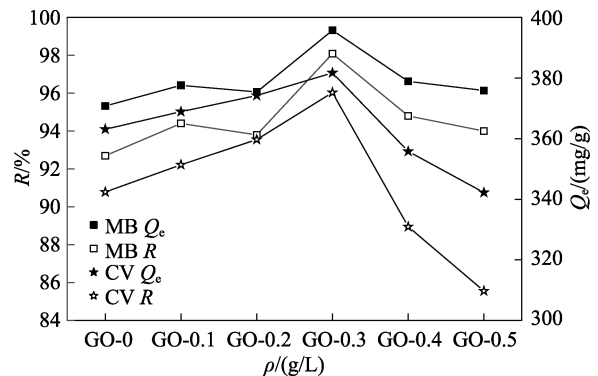


图 5 不同用量 GO 水凝胶对吸附 MB 和 CV 的影响
Fig. 5 Effects of hydrogels with different GO dosages on the adsorption of MB and CV

2.3.2 溶液 pH 值的影响

投加 GO-0.3/GA-g-PAMPS 干凝胶 0.05 g 到不同 pH 的 MB 溶液和 CV 溶液中, 在 50 °C 下进行静态吸附, 吸附平衡后, pH 对水凝胶吸附性能的影响如图 6 所示。

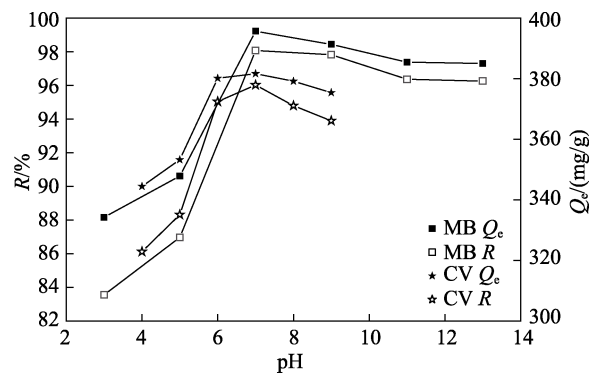


图 6 不同 pH 对吸附 MB 和 CV 的影响
Fig. 6 Effects of different pH values on the adsorption of MB and CV

由图 6 可知, 随着染料溶液 pH 的增大, 复合水凝胶对 MB 和 CV 的吸附量和吸附率逐渐增大, 而后略有减少的趋势。当 pH 达到 7 时, MB 和 CV 吸附率和吸附量达到最高, 分别为 98%、96% 和 395.7、381.7 mg/g。溶液在低 pH 下存在大量的 H^+ , 水凝胶聚合物网络中 $-SO_3^-$ 和 $-COO^-$ 易被质子化, 被质子化的基团与 $-OH$ 之间氢键作用增强, 导致与阳离子染料间斥力作用增强, 同时溶液中的 H^+ 会与阳离子染料分子竞争水凝胶的活性位点, 导致

凝胶吸附能力降低。当 pH 较高时, —SO₃H 和 —COOH 全部电离为 —SO₃⁻和 —COO⁻, 这些阴离子通过离子键对阳离子染料进行吸附^[27], 吸附能力得到提高。实验过程中, 在高浓度碱性条件下, CV 溶液中会出现乳白色的沉淀, 故不利于吸附的进行, 因而对 CV 的吸附只取 pH 范围为 3~9。

2.3.3 吸附动力学

吸附时间对水凝胶吸附性能的影响如图 7 所示。

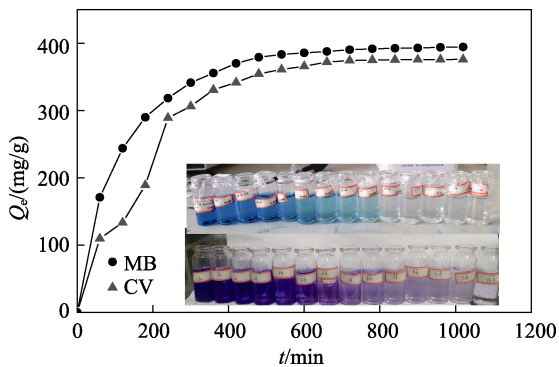


图 7 吸附时间对吸附量的影响

Fig. 7 Effect of contact time on the adsorption capacity

由图 7 可知, 水凝胶对 MB 和 CV 的吸附量都随着时间的增加而逐渐增加, 后吸附量随时间延长逐渐至平衡, 吸附 MB 和 CV 达到平衡所需的时间分别大约为 540 和 600 min, 凝胶对 MB 和 CV 的吸附量分别为 394.56、376.08 mg/g。

为进一步揭示复合水凝胶对 MB 和 CV 吸附过程, 采用准一级动力学和准二级动力学来描述复合水凝胶的吸附行为。准一级动力学模型是基于假设吸附为物理吸附过程, 方程式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

式中: K_1 为准一级模型的吸附速率常数, min^{-1} ; Q_t 为吸附时间 t 时的吸附量, mg/g ; Q_e 为平衡吸附

量, mg/g 。

准二级动力学模型是基于假设吸附为化学吸附过程, 方程式如下:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: K_2 为准二级模型的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; Q_t 为吸附时间 t 时的吸附量, mg/g ; Q_e 为平衡吸附量, mg/g 。

对图 7 实验所得数据进行拟合, 拟合结果如图 8 和表 1 所示。

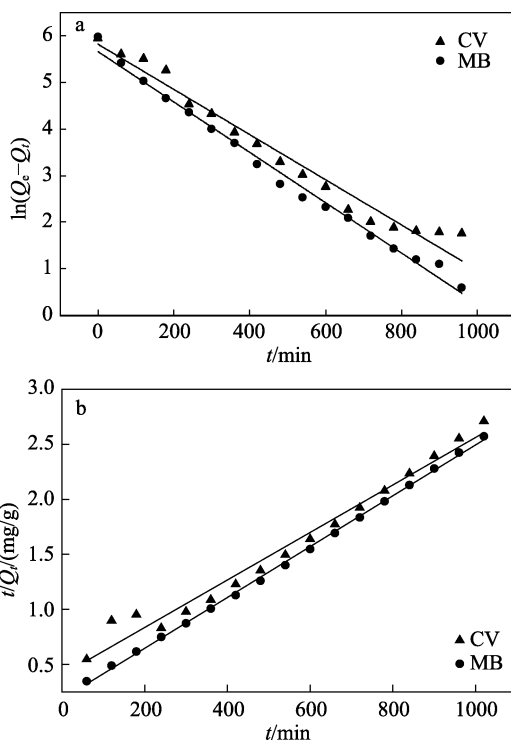


图 8 吸附准一级动力学 (a) 和准二级动力学 (b) 拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of pseudo-first-order kinetic(a) and pseudo-second-order kinetic(b) for adsorption

表 1 准一级和准二级动力学参数

Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order parameters for the adsorption

$Q_{e,exp}/(\text{mg/g})$	准一级动力学			准二级动力学			
	$Q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	$K_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R^2	
MB	395.91	287.67	5.40×10^{-3}	0.991	431.03	2.88×10^{-5}	0.999
CV	381.70	336.99	4.85×10^{-3}	0.970	465.12	1.13×10^{-5}	0.978

从表 1 和图 8 可知, 对于 MB 染料吸附, 准二级方程拟合数据比准一级方程拟合更为准确, 相关系数 R^2 (0.999) 明显高于准一级方程的 R^2 (0.991), 且用准二级方程计算的平衡吸附量更接近实际平衡吸附量。而对于 CV 染料吸附, 两种动力学模型的 R^2 很接近, 且都大于 0.970, 说明两种模型方程都能很好地描述 CV 吸附过程, 准二级方程计算的平衡

吸附量更接近实际平衡吸附量。实验数据表明, 准二级动力学模型更能很好地描述复合水凝胶对两种阳离子染料的吸附过程, 凝胶对染料的吸附主要是化学吸附。

2.3.4 吸附等温线

分别在 30、40 和 50 °C 下, 阳离子染料浓度对吸附影响如图 9 所示。

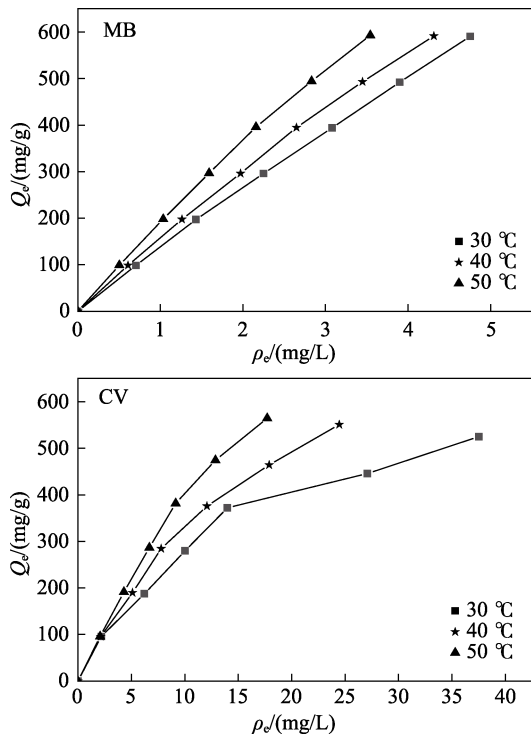


图 9 不同温度下初始浓度对吸附的影响

Fig. 9 Effect of initial concentration on the adsorption at different temperatures

吸附现象常用吸附等温线来描述。为了研究吸附阳离子染料 MB 和 CV 的吸附等温线，通常采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程来研究吸附过程。其中 Langmuir 等温吸附方程为：

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L} \quad (5)$$

式中： Q_0 为单层最大吸附量，mg/g； K_L 为 Langmuir 常数，L/mg。

Freundlich 等温吸附方程可表述为：

$$\lg Q_e = \lg K_F + 1/n \lg \rho_e \quad (6)$$

式中： K_F 为吸附能力常数，mg/g； n 为吸附剂的吸附强度；其中 $n > 1$ 表示吸附易于发生， $n < 1$ 表示吸附进行较慢。

对图 9 实验所得数据进行线性拟合，拟合结果如表 2 所示。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters

温度/°C	Langmuir parameters		Freundlich parameters			
	K_L /(L/mg)	R^2	K_F /(mg/g)	n	R^2	
MB	30	0.034	0.963	138.522	1.072	0.997
	40	0.049	0.982	158.027	1.089	0.994
	50	0.059	0.983	190.099	1.084	0.988
CV	30	0.063	0.983	63.907	1.651	0.975
	40	0.048	0.991	59.363	1.375	0.977
	50	0.032	0.954	55.064	1.180	0.976

从表 2 中可知，不同温度下的 MB 和 CV 的 Langmuir 和 Freundlich 的相关系数 R^2 都大于 0.950，Langmuir 和 Freundlich 模型均可描述水凝胶对 MB 和 CV 的吸附，但是对于 CV，Langmuir 等温方程的 R^2 大于 Freundlich 等温方程的 R^2 ，说明 Langmuir 等温方程更符合本实验吸附过程，复合水凝胶对 CV 的吸附过程是单分子层吸附。而对于 MB，Freundlich 等温方程的 R^2 大于 Langmuir 等温方程的 R^2 ，说明对于 MB 吸附过程更符合 Freundlich 等温方程，复合水凝胶对 MB 的吸附过程以多分子层吸附为主。

2.3.5 吸附热力学

温度对吸附过程有较大影响。改变温度会改变吸附剂对特定吸附剂的平衡容量。由图 9 可知，复合水凝胶对染料的吸附量随着染料初始浓度的增加而增加。同时随着吸附温度的升高，两种染料的吸附量逐渐增大，可以推断吸附过程可能是吸热过程。

为更好地了解温度对染料吸附的影响，通过研究吸附热力学参数来研究其吸附过程，热力学参数主要包括自由能 (ΔG^0)、焓 (ΔH^0) 和熵 (ΔS^0) 等。公式如下：

$$K_d = \frac{Q_e}{\rho_e} \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (9)$$

式中： Q_e 为吸附量，mg/g； ρ_e 为吸附平衡后溶液浓度，mg/L； Q 为吸附量，mg/g； ρ_0 为溶液初始质量浓度，mg/L； K_d 为平衡分配系数常数，L/g； T 是绝对温度，K； R 是理想气体常数，8.314 J/(mol·K)。

对图 9 数据进行拟合得到图 10，热力学参数结果见表 3。

由图 10 和表 3 可以看出，不同浓度下的 MB 和 CV 拟合曲线的 R^2 都大于 0.95，说明实验计算所得热力学参数比较符合实际过程。两种染料在不同浓度下计算的 ΔH^0 均大于 0， ΔH^0 平均值分别为 13.708 和 20.020 kJ/mol，表明水凝胶对 MB 和 CV 的吸附均为吸热过程。在 3 个不同温度下， ΔG^0 计算结果都小于 0，且随着温度的升高， ΔG^0 值越小，30、40、50 °C 吸附 MB 和 CV 的平均值分别为 -12.285、-13.030、-13.991 和 -8.077、-9.033、-9.930 kJ/mol，说明在实验温度范围内，复合水凝胶对 MB 和 CV 染料吸附是能自发进行的，且升温有利于吸附进行。 ΔS^0 大于 0，平均值分别为 85.651 和 92.706 kJ/mol/K，表明吸附过程属自发的不可逆过程，水凝胶对染料分子的吸附是无序和随机的，吸附后混乱度增加。

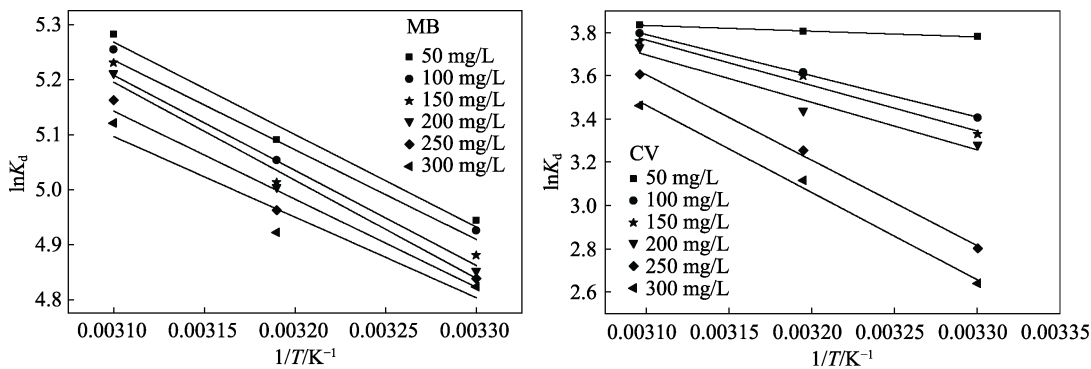


图 10 吸附过程的 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 的关系

Fig. 10 Relationship between $\ln K_d$ and $1/T$ in the adsorption process

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption

ρ_0 (mg/L)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol/K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2	
			30 °C	40 °C	50 °C		
MB	50	13.973	87.120	-12.453	-13.247	-14.185	0.991
	100	13.557	85.551	-12.406	-13.149	-14.110	0.983
	150	14.379	87.872	-12.292	-13.043	-14.043	0.981
	200	14.830	89.164	-12.222	-13.023	-13.995	0.990
	250	13.322	84.054	-12.188	-12.914	-13.863	0.982
	300	12.185	80.145	-12.149	-12.806	-13.749	0.969
	平均值	13.708	85.651	-12.285	-13.030	-13.991	
CV	50	2.193	38.665	-9.526	-9.903	-10.299	0.994
	100	15.852	80.656	-8.581	-9.406	-10.193	0.995
	150	17.476	85.482	-8.386	-9.362	-10.091	0.984
	200	18.224	87.226	-8.266	-8.948	-10.019	0.982
	250	32.830	131.740	-7.056	-8.472	-9.686	0.997
	300	33.547	132.792	-6.647	-8.106	-9.297	0.995
	平均值	20.020	92.760	-8.077	-9.033	-9.930	

2.3.6 水凝胶对阳离子染料的反复吸附性能

水凝胶对阳离子染料 MB 和 CV 的反复吸附性能如图 11 所示。

吸附剂重复利用对降低吸附剂的使用成本, 减少二次污染具有很重要的实际应用意义。如图 11 所示, 随着吸附-脱附次数增加, 水凝胶对染料的吸附能力逐渐降低, 但 MB 前 3 次下降较快, 而后变化

较小, CV 每次下降程度基本相同, 这可能与不同阳离子染料的结构有关。在经过 5 次吸附-脱附循环之后, 水凝胶对 MB 和 CV 的吸附量和吸附率 330.22、324.90 mg/g 和 82.6%、81.2%。结果表明, 制备的复合水凝胶对阳离子染料具有较好的可重复利用性能, 能够多次回收使用。

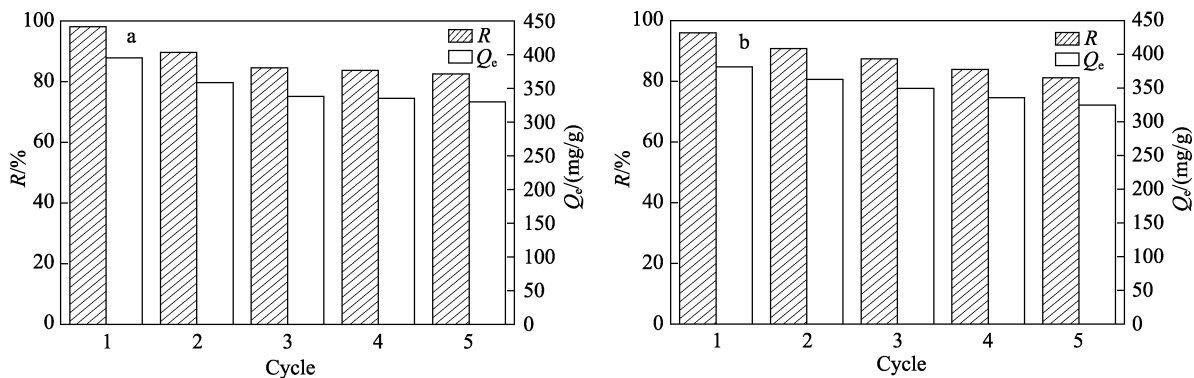


图 11 水凝胶对 MB (a)和 CV (b)反复吸附行为

Fig. 11 Repeated adsorption of MB (a) and CV (b) by the hydrogel

3 结论

(1) 利用一步水热反应法成功合成了 GO/GA-g-PAMPS 复合水凝胶, FTIR、XRD、SEM 表征显示复合水凝胶具有均匀的三维交联网状结构, GO 在凝胶中具有较好的相容性。

(2) 水凝胶对阳离子染料有较好的吸附效果, 在 GO 质量浓度为 0.3 g/L、凝胶用量为 0.05 g、溶液 pH 为 7、温度为 50 °C、染料初始浓度为 200 mg/L 时, 凝胶对 MB 和 CV 的吸附量和吸附率分别为 395.68、381.70 mg/g 和 98%、96%。吸附等温线和吸附动力学表明, 水凝胶对 CV 的吸附符合 Langmuir 模型, 对 MB 的吸附更符合 Freundlich 模型。准二级动力学模型更符合水凝胶对 MB 和 CV 的吸附过程。吸附热力学表明, 水凝胶对 MB 和 CV 染料分子的吸附是无序且随机的, 吸附后混乱度增加, 吸附过程属自发的不可逆过程。

(3) 复合水凝胶加入 GO 能明显提高凝胶的力学性能。经过 5 次吸附解吸循环后, 复合水凝胶对两种染料的吸附率仍然达到 80%以上, 可以多次重复使用, 具有较好的使用价值。

参考文献:

- [1] YANG J Y, YUE B Y, TENG J, *et al.* Aqueous metal ions adsorption by poly (ethylene glycol) modified graphene oxide: Surface area and surface chemistry effects[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 138: 147-158.
- [2] WEI J Z (魏金枝), CHEN F N (陈芳妮), SUN X J (孙晓君), *et al.* Adsorption performance of amino functionalized magnetic graphene oxide composite to ionic dyes[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2016, 36(7): 2020-2026.
- [3] ZHANG Y Y, GONG S S, ZHANG Q, *et al.* Graphene-based artificial nacre nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(9): 2378-2395.
- [4] KUILLA T, BHADRA S, YAO D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [5] SHEN Y, FANG Q, CHEN B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: Adsorption, transformation, and detection[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 67-84.
- [6] SHAN G R (单国荣), ZHANG N (张宁). Research progress on graphene oxide composite hydrogels[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2018, 69(2): 535-545.
- [7] BAO Y, MA J, SUN Y. Swelling behaviors of organic/inorganic composites based on various cellulose derivatives and inorganic particles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2): 589-595.
- [8] WANG Y Z, SHI X N, WANG W B, *et al.* Synthesis, characterization, and swelling behaviors of a pH-responsive CMC-g-poly (AA-co-AMPS) superabsorbent hydrogel[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2013, 37(1): 149-159.
- [9] ZHAO Y S (赵彦生), LI Q (李琼), HU D (胡灯). Synthesis and responsive properties of modified poly (aspartic acid)/ poly (acrylic acid) composite absorbent resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6): 620-627.
- [10] YANG Y, CHEN F, CHEN Q, *et al.* Synthesis and characterization of grafting polystyrene from guar gum using atom transfer radical addition[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 266-272.
- [11] BHULLAR N, KUMARI K, SUD D. A biopolymer-based composite hydrogel for rhodamine 6G dye removal: Its synthesis, adsorption isotherms and kinetics[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27: 527-535.
- [12] KONG H L, YANG J X, ZHANG Y F, *et al.* Synthesis and antioxidant properties of gum arabic-stabilized selenium nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 65: 155-162.
- [13] HUANG M H (黄敏慧), BAO Z B (鲍宗必), DUAN Shuran (段舒然), *et al.* Optimization of acid hydrolysis for preparing larabinose from gum arabic[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2015, 66(7): 2528-2533.
- [14] WANG X N (王雪妮), XU J H (徐继红), HE M Q (何梦奇), *et al.* Synthesis and characterization of a GA-g-PAA/ST composite hydrogel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 633-638.
- [15] SHARMA G, KUMAR A, NAUSHAD M, *et al.* Fabrication and characterization of gum arabic-cl-poly(acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 444-453.
- [16] ZHANG T L (张田林), WANG J J (王佳佳), ZHU C Y (朱彩艳), *et al.* Synthesis of quaternary ammonium salt chelating resin and its adsorption of lead ion[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2013, (9): 1219-1225.
- [17] SAHRAEI R, GHAEMY M. Synthesis of modified gum tragacanth/graphene oxide composite hydrogel for heavy metal ions removal and preparation of silver nanocomposite for antibacterial activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 823-833.
- [18] LEI B (雷蓓), HE A (何蕊), CHENG C (程冲), *et al.* Adsorption of cationic dyes by biopolymers mediated graphene oxide gels[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2014, (3): 341-349.
- [19] SONG X, HUANG X H, LI Z X, *et al.* Construction of blood compatible chitin/graphene oxide composite aerogel beads for the adsorption of bilirubin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207: 704-712.
- [20] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [21] HUANG Q (黄桥), SUN H J (孙红娟), YANG Y H (杨勇辉). Spectroscopic characterization and analysis of graphite oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(9): 1721-1726.
- [22] XIE Y Z (谢元仲), XU S Y (徐淑艳), ZHANG W L (张维丽), *et al.* Preparation and properties of graphene and polylactic acid composites[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2016, 37(9): 7-11.
- [23] XU J H (徐继红), XU S W (许少薇), ZHOU J S (周加深), *et al.* Synthesis and swelling behaviors of GA-g-PAMPS/APT superabsorbent resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(7): 753-760.
- [24] ZHAO G X, JIANG L, HE Y D, *et al.* Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (34): 3959-3963.
- [25] MINITHA C R, LALITHA M, JEYACHANDRAN Y L, *et al.* Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π - π interactions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 194: 243-252.
- [26] MENG Q R (孟倩茹), WU C Y (吴称意), LENG S (冷珊), *et al.* Preparation of carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel and its adsorption performance for cationic dyes[J]. *Environmental Pollution & Control (环境污染与防治)*, 2015, 37 (8): 58-63.
- [27] CRINI G, PEINDY H N, GIMBERT F, *et al.* Removal of C.I. basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Separation & Purification Technology*, 2007, 53(1): 97-110.