

纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶吸附水中亚甲基蓝的研究

胥莉¹, 吴燕^{1*}, 唐沁雯¹, 詹先旭², 孙萌¹, 秦婧荣¹, 许莹¹

(1. 南京林业大学家居与工业设计学院, 南京 210037; 2. 德华兔宝宝装饰新材股份有限公司, 浙江德清 313200)

摘要:以微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)为原料,通过硫酸水解先制得纤维素纳米晶体(nanocrystalline cellulose, CNC),再把CNC和生物质石墨烯(Gr)按一定配比进行超声分散,依次经悬浮滴定、叔丁醇溶液置换法、冷冻干燥技术得到纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶(CGA),以研究CGA对水中亚甲基蓝(MB)的去除率以及CGA剂量、吸附时间、反应温度、pH值对其的影响。研究发现,CGA对MB具有较高的去除率。在吸附反应过程中,吸附剂CGA投加量的最佳浓度为2 g/L,在前10 min内反应速率很快,并约在120 min内达到吸附平衡。去除率的大小随反应温度升高而增大,为吸热反应,pH值越大去除效果越好,吸附动力学符合伪二级动力学模型,通过Langmuir等温吸附方程得到CGA去除率最高达98%,最大吸附量为125 mg/g。

关键词:纳米纤维素;石墨烯;气凝胶;吸附;亚甲基蓝

中图分类号:TS664 文献标识码:A 文章编号:1000-4629(2019)03-0012-06

DOI:10.16610/j.cnki.jiaju.2019.03.003

Research on the Adsorption of Methylene Blue in Water by Cellulose Nanocrystalline/Graphene Composite Aerogel

XU Li¹, WU Yan^{1*}, TANG Qinwen¹, ZHAN Xianxu², SUN Meng¹, QIN Jingrong¹, XU Xuan¹

(1. College of Furnishings and Industrial Design, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Dehua TB New Decoration Material Co., Ltd., Deqing 313200, Zhejiang, China)

Abstract: Cellulose nanocrystalline (CNC) was prepared from microcrystalline cellulose (MCC) by sulfuric acid hydrolysis, and then CNC and biomass graphene (Gr) were dispersed by ultrasonic at a certain ratio, and then were titrated by suspension titration, followed by suspension titration, tert-butanol solution replacement and freeze-drying, and Nano-cellulose graphene aerogel (CGA) was prepared. The effects of dosage, reaction time, temperature and pH on MB removal were discussed. The result showed that (CGA) had a high removal rate of MB. The optimum concentration of adsorbent was $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the reaction rate was very fast in the first 10 min, and the reaction rate was about 120 min. The removal rate increased with the increase of temperature. The larger the pH, the better the removal efficiency. The adsorption kinetics accorded with the pseudo-second-order kinetic model. The removal rate of (CGA) from nano-cellulose graphene composite aerogels was obtained by Langmuir isothermal adsorption equation. The highest removal rate of (CGA) was 98%, and the adsorption capacity was $125 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was endothermic reaction.

基金项目:浙江省重点研发计划项目(2017C01117);浙江省湖州市“南太湖精英计划”项目([2018]2号)。

作者简介:胥莉(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能型家居材料。E-mail:2860047729@qq.com。

通信作者:吴燕(1979-),女,副教授,研究方向为功能型智能木制品水性涂料。E-mail:wuyan@njfu.edu.cn。

引文格式:胥莉,吴燕,唐沁雯,等. 纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. 家具, 2019, 40(3): 12-17.

Key words: Cellulose nanocrystalline (CNC); graphene; aerogel; adsorption; methylene blue

纤维素纳米晶体(CNC)作为一种新型生物质纳米材料,具有比表面积大、力学强度高、热稳定性好的性能优势^[1-2]。CNC通常由酸解法制备,该法制得的纳米纤维素裸露出更多的羟基可以通过物理交联的方式完成凝胶化,纤维素中的无定形区被除去使得CNC具有较高结晶度和较小长径比^[3-4],为安全环保地制备新材料提供了保障^[5]。纳米纤维素气凝胶因孔隙率较高、可降解、可再生等特性^[6]多被用于保温材料、生物制药、吸附剂制备生产等方面,但存有力学性能低的缺点,引入无机相可有效提高其力学性能。

石墨烯作为一种二维碳纳米材料,富含多种官能团。石墨烯气凝胶(Graphene Aerogel,简称GA)密度低、热导率低、孔隙率高、比表面积大、有三维多孔网络状结构的特性,使其在能量储存、吸附和污水处理等领域具有广泛的应用前景^[7-10]。

因此,笔者将石墨烯引入CNC气凝胶体系,其片层边缘的活性基团,如羟基、羧基,可与纤维素的羟基基团发生反应形成氢键,主要研究石墨烯加入后所制得CGA的吸附性能,以及CGA吸附MB时的条件(时间、温度、pH值)对其吸附性能的影响。

1 原料和仪器

1.1 试验原料

98% H_2SO_4 (分析纯,南京化学试剂股份有限公司),MCC(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),生物质源石墨烯由美国密西西比州立大学提供,叔丁醇(分析纯,南京化学试剂股份有限公司), $CaCl_2$ (分析纯,上海久亿化学试剂有限公司),MB(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 试验仪器

恒温磁力搅拌器(DF-101Z型,巩义市英峪高科仪器厂),电子天平(AR224CN,奥豪斯上海仪器有限公司),超声波细胞破碎仪(BILON-500型,上海比朗仪器有限公司),高速台式离心机(TGL-10C型,上海安亭科学仪器厂),四环冷冻干燥机(LGJ-10C型,北京四环科学仪器厂),恒温振荡器(MaxQ4000型,上海纳诺实业有限公司),pH计(FE20K型,上海茸研仪器有限公司),紫外分光光度计(Lambda

950,铂金埃尔默企业管理上海有限公司)。

1.3 纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶的制备

室温下,按照 $m(\text{Gr}):m(\text{CNC})=0.01$ 的比例,分别称取20 g质量分数为3.5%的纤维素水溶液和0.2 g生物质石墨烯,加入三角烧瓶中,超声分散10 min,静置至室温。再用5 mL注射器抽取上述溶液,采用悬浮滴定法,缓慢滴入浓度为0.25 mol/L的 $CaCl_2$ 标准溶液中,静置24 h以上直至凝胶稳定成型。将制得的复合凝胶,按顺序置于浓度为30%、60%、100%的叔丁醇溶液中,以上3种浓度各置换24 h,间隔12 h换一次溶液,叔丁醇溶剂充分替代凝胶中的水溶液后,将制得的纳米纤维素醇凝胶放入恒温 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中,36 h后即得纳米纤维素/石墨烯复合气凝胶(CG A)^[11]。

1.4 亚甲基蓝(MB)溶液标准曲线的绘制

采用双光束紫外可见分光光度计测定其在664 nm波长下的吸光度值,并拟合标准曲线^[12]。X轴:C,代表MB亚甲基蓝溶液浓度,Y轴:A,代表吸光度,得标准方程,见式(1):

$$A = 0.2035 \times C + 0.0012 \quad (1)$$

1.5 CGA对水中亚甲基蓝的吸附试验

(1)CGA添加量

将2、5、10、15、20、25、30 mg CGA分别投入装有10 mL初始浓度为100 mg/L MB溶液的锥形瓶中,置于25 $^\circ\text{C}$ 的摇床,在200 r/min的转速下反应,60 min后终止吸附反应,经0.2 μm 滤膜过滤后,测量反应后的MB溶液在波长664 nm时的吸光度值,并按公式(1)计算出MB溶液浓度。

(2)pH值

将15 mg CGA放进10 mL浓度为100 mg/L的MB溶液锥形瓶中用0.1 mol/L的NaOH或 HNO_3 将MB溶液的pH值分别调节至1、4、7、10、13,置于25 $^\circ\text{C}$ 的摇床,在200 r/min的转速下反应,60 min后终止吸附反应,经0.2 μm 滤膜过滤后,测量反应后的MB溶液在波长664 nm时的吸光度值,并按公式(1)计算出MB溶液浓度。

(3)吸附等温线

吸附等温线试验设定为298、308及323 K这三个温度,配置浓度分别为60、120、180、240、300 mg/L的MB溶液,各取10 mL于锥形瓶中,再称取15 mg

CGA依次放入其中,置于摇床,在200 r/min的转速下反应,60 min后终止吸附反应,经0.2 μm滤膜过滤后,测量反应后的MB溶液在波长664 nm时的吸光度值,并按公式(1)计算出MB溶液浓度。再按照式(2)、式(3)计算:

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (2)$$

$$R(\%) = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: c_0 单位为mg/L,代表MB溶液最开始浓度; c_e 代表CGA吸附了MB溶液后的浓度,单位与 c_0 一致; V 单位为L,代表MB溶液的体积; m 单位为g,代表CGA添加的质量。

(4)CGA的吸附动力学

取浓度是50 mg/L和100 mg/L的MB溶液各10 mL置于锥形瓶中,并分别放入15 mg CGA,置于25 °C的摇床,在200 r/min的转速下分别依次振荡5、10、30、60、120、150、180 min后终止吸附反应,经0.2 μm滤膜过滤后,测量反应后的MB溶液在波长664 nm时的吸光度值,并按公式(1)计算出MB溶液浓度。

2 结果与分析

2.1 CGA添加量对MB去除率的影响

如图1所示,CGA对亚甲基蓝去除率随着添加量的增加呈现先增大后减小的趋势。当添加量在0~10 mg时,随着CGA添加量的增加MB去除率随之增加,去除效果显著增强。当添加量在20~30 mg时,CGA对MB的去除率基本趋于稳定。

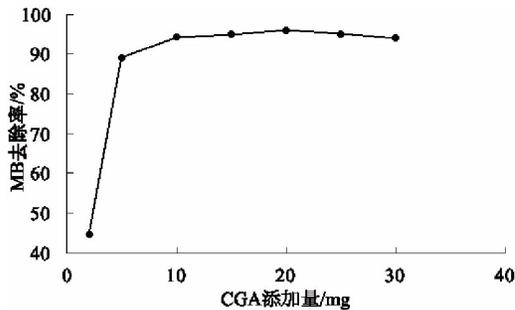


图1 CGA的添加量对去除亚甲基蓝(MB)的影响

Fig. 1 Effect of CGA' addition on removal of methylene blue (MB)

当添加量为20 mg时去除率最大,达到95%以上。吸附量先增大后减小是因为一开始随着CGA添加量的增加,吸附剂比表面积和可吸附位点增

加,而随着CGA含量继续增大,每个单元吸附剂能够吸附MB数量减少。因此,当MB溶液初始浓度为100 mg/L时,可知CGA添加量最佳浓度为2 g/L。

2.2 pH值对CGA去除MB效果影响分析

溶液的pH值是影响吸附剂吸附效果的重要因素之一,不仅关系到吸附剂的去质子化程度,还影响其表面官能团形态进而影响吸附性能^[13-14]。据测试数据分析,CGA吸附亚甲基蓝的最佳pH为13。由图2可知,随着MB溶液pH值增大,亚甲基蓝的去除率也随之增加。当pH值从1上升至7时,去除率呈现递增趋势,增加比例为18%。当pH值继续从7上升至13时,CGA对亚甲基蓝的去除效果增强缓慢,增加比例仅为3%。当MB溶液的pH值为1时,CGA去除亚甲基蓝最少,说明强酸溶液中大量的H⁺与MB所带的正电荷电性一致,导致竞争吸附现象的出现,从而使MB的去除率和吸附量低^[14]。当pH值为13时去除率最大,达到95%以上,说明碱性条件有利于CGA进行吸附作用。因此,当MB溶液初始浓度为100 mg/L时,体系的pH值为13时,CGA吸附亚甲基蓝溶液效果最佳。

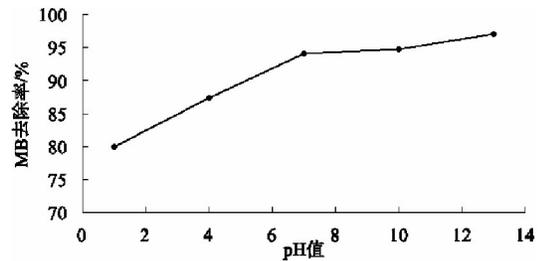


图2 MB溶液pH值对CGA去除亚甲基蓝(MB)的影响
Fig. 2 CGA' removal of methylene blue (MB) on the influence of pH value of MB solution

2.3 吸附时间对CGA去除MB效果的影响

如图3所示,CGA在100 mg/L的MB溶液中,随时间反应的曲线呈现先增加后趋于平缓的趋势。在180 min吸附时间内,总体来说GCA对MB的去除率是随时间的增加而增加的。在反应前10 min内,速率非常快,当吸附时间达到120 min后,CGA对MB的去除率达到最大,但在150和180 min时有所降低,是由于反应前120 min内吸附剂比表面积和可吸附位点随时间增加不断参与反应,后减少是由于随着吸附时间的增加,每个单元吸附剂能够吸附MB数量减少。由此发现,当除时间以外的试验因素一致时,CGA吸附MB最佳吸附时间为120 min。

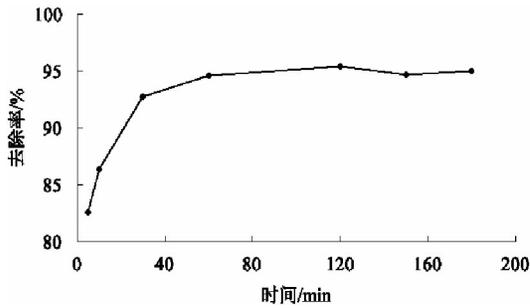


图3 吸附时间对CGA吸附亚甲基蓝(MB)的影响
Fig. 3 CGA' removal of methylene blue(MB) on the influence of reaction time

2.4 反应温度对CGA去除MB效果的影响

如图4所示,随着温度升高,CGA对MB去除效果逐渐增强。这是因为吸附剂与被吸附物之间的碰撞次数是影响吸附效果的重要因素之一。随着温度升高,吸附剂产生了新的吸附位点,加速了污染物进入吸附剂微孔的内扩散传输速率。由此可知,温度越高吸附性能越好,也说明了该吸附过程是吸热过程。

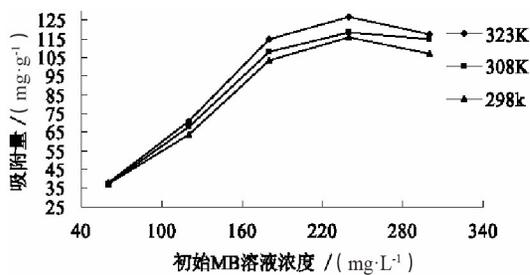


图4 反应温度对CGA去除亚甲基蓝(MB)的影响
Fig. 4 CGA' removal of methylene blue(MB) on the influence of reaction temperature

2.5 CGA去除MB的吸附等温线

Langmuir、Freundlich 方程是吸附试验最频繁使用的两个方程。其中Langmuir模型公式如式(4)所示:

$$c_e/q_e = c_e/q_{max} + 1/q_{max} \cdot k_L \quad (4)$$

式中: c_e 为平衡吸附浓度,单位为mg/L; q_e 为平衡吸附量,单位为mg/g; q_{max} 为最大吸附量,单位为mg/g; k_L 为吸附常数,单位为L/mg。横坐标为 c_e ,纵坐标则是 c_e/q_e ,画出图线后计算得到 q_{max} 和 k_L 。Langmuir吸附等温线的基本特征可以用无量纲的平衡参数 R_L 来表示^[15],如式(5)所示:

$$R_L = 1/(1 + k_L \cdot c_0) \quad (5)$$

式中: c_0 为染液不同初始质量浓度中的最大值,单位

为mg/L。若 $0 < R_L < 1$,表示吸附过程为有利吸附;若 $R_L > 1$,表示该吸附过程为不利吸附;若 $R_L = 1$,则为线性吸附;若 $R_L = 0$,则为不可逆吸附。

对于表面不均一的吸附剂,则采用Freundlich方程进行描述^[16],如式(6)所示:

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \cdot \ln c_e \quad (6)$$

式中: c_e 为平衡吸附浓度,单位为mg/L; q_e 为平衡吸附量,单位为mg/g。 K_F 是与吸附能力有关的常数,代表吸附性能的优劣。 n 为与吸附强度有关的常数,若 $n < 1$,说明吸附难以进行;若 $1 < n < 2$,说明吸附较难进行;若 $2 < n < 10$,则吸附强度大,吸附容易进行。

从图5和图6可知,Langmuir方程的线性优于Freundlich方程,从表1中得出,CGA吸附亚甲基蓝的Langmuir的 R^2 值优于Freundlich方程的 R^2 值,说明CGA吸附水中亚甲基蓝的热力学过程更适合Langmuir模型。从表中可以得出,在不同温度(298 K、308 K、323 K) $1/n$ 值均小于1,表明CGA去除水中亚甲基蓝是可行且容易进行的。

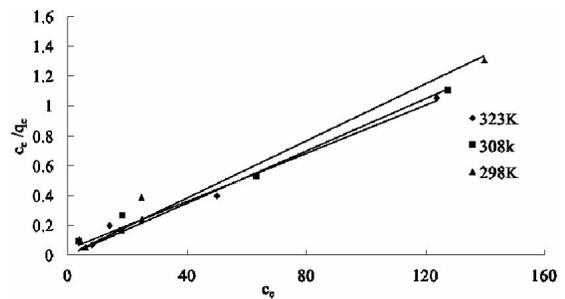


图5 CGA吸附亚甲基蓝(MB)的Langmuir方程拟合
Fig. 5 Langmuir equation fitting for adsorption of methylene blue (MB) by CGA

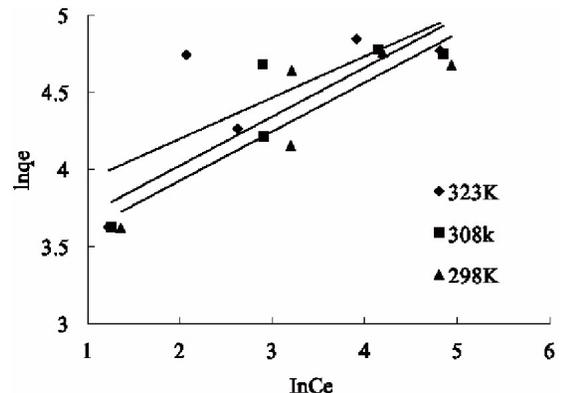


图6 CGA去除亚甲基蓝(MB)的Freundlich方程拟合
Fig. 6 Freundlich equation fitting for methylene blue (MB) removal by CGA

表1 CGA去除亚甲基蓝(MB)的Langmuir方程和Freundlich方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Langmuir equation and Freundlich equation for removal of methylene blue (MB) by CGA

方程	Langmuir方程			Freundlich方程		
	温度 / K	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$1/n$	k_F
298K	111.1	0.149	0.983	0.316	27.031	0.788
308K	123.4	0.131	0.989	0.315	29.838	0.779
323K	125.0	0.200	0.990	0.265	39.310	0.553

2.6 CGA去除MB的吸附动力学

一级吸附速率方程、二级吸附速率方程模型是吸附动力学最常用的拟合模型,可将吸附试验数据进行动力学拟合。本研究中采用伪一级^[17]和伪二级^[18]模型进行拟合,如式(7)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

本试验中,将CGA在平衡时所吸附MB的量记为 q_e ,在时间 t 吸附MB的量记为 q_t 。 k_1 为伪一级动力学模型的速率常数。以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图得到直线,其斜率为 $-k_1$,截距为 $\ln q_e$,由该直线的斜率和截距可得到 k_1 和 q_e 参数值。

伪二级动力学公式如式(8)下:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (8)$$

式中: k_2 为伪二级动力学模型的平衡速率常数。直线的斜率和截距分别为 $1/q_e$ 和 $1/(k_2 q_e^2)$,由此可得 q_e 和 k_2 。

从图7、图8可知,伪二级动力学模型比伪一级动力学模型更适用于CGA吸附亚甲基蓝的动力学分析。从表2中可发现,在CGA吸附亚甲基蓝的动力学模型中, R_2^2 比 R_1^2 更好, R_1^2 与1偏离更远, $q_{e,1}$ 远小于 $q_{e,2}$,因此CGA吸附亚甲基蓝的动力学适合于伪二级动力学模型。由于CGA吸附亚甲基蓝速度缓慢,达至平衡时间较长,说明CGA对MB染料

溶液的吸附是化学吸附^[19]。

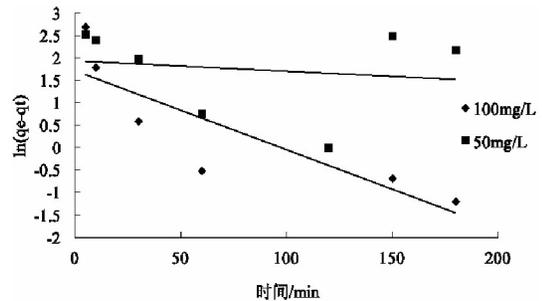


图7 CGA去除亚甲基蓝(MB)伪一级动力学拟合曲线
Fig. 7 Pseudo-first-order kinetic fitting curve for CGA removal of methylene blue (MB)

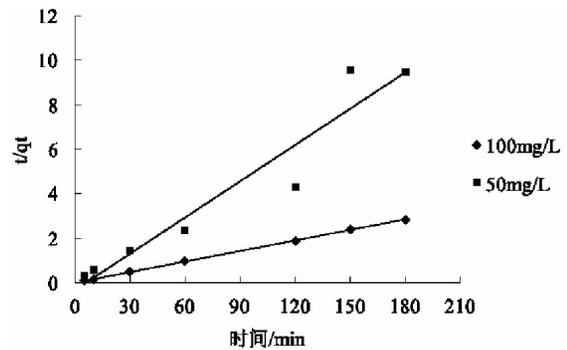


图8 CGA去除亚甲基蓝(MB)伪二级动力学拟合曲线
Fig. 8 Pseudo-second-order kinetic fitting curve for CGA removal of methylene blue (MB)

表2 CGA去除亚甲基蓝(MB)的伪一级及伪二级动力学方程拟合参数

Table 2 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equation fitting parameters for removal of methylene blue (MB) by CGA

拟合参数	伪一级动力学方程拟合参数			伪二级动力学方程拟合参数		
	浓度 $(mg \cdot L^{-1})$	$q_{e,1}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R_1^2	$q_{e,2}/(mg \cdot g^{-1})$	k_2
100	5.613	0.177	0.729	63.694	0.015	0.999
50	7.028	0.002	0.285	18.450	0.010	0.924

3 结 语

MB溶液拟合的标准曲线,线性相关系数 $R^2=0.9982$,可知其关系符合朗伯-比尔定律。在CGA

吸附MB的过程中,CGA投加量的最佳浓度为2 g/L,最适宜吸附反应温度为323 K。前10 min反应速率快,达到吸附平衡的时间为120 min,去除率随反应液的初始pH增大而升高,温度越高去除效果越好,

为吸热反应。

CGA吸附亚甲基蓝的热力学过程适合于Langmuir方程模型。通过 R_L 和 $1/n$ 值分析,表明CGA吸附性是较强的,吸附亚甲基蓝是具有可行性的。

伪二级动力学模型能更好地描述CGA对MB的吸附动力学情况。CGA吸附水体中的MB,具有制备步骤少、成本低、去除效率高等优势,在处理地水中的污染物和家具厂、涂料厂废水方面具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 史甜霖,王汉坤,吴燕,等. 杨絮纳米纤维素气凝胶的制备及表征[J]. 家具,2018,39(4):14-16,25.
- [2] 于成宁,王晓棠,吴燕,等. 纳米纤维素诱导制备硅溶胶及其改性[J]. 家具,2015,36(2):13-16.
- [3] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(24): 5438-5466.
- [4] PAN M, ZHOU X, CHEN M. Cellulose nanowhiskers isolation and properties from acid hydrolysis combined with high pressure homogenization[J]. *Bioresources*, 2013, 8(1): 933-943.
- [5] 姚远,张洋,赵华,等. 酸法制备纳米纤维素特性及其气凝胶的制备[J]. 纤维素科学与技术,2017,25(2):38-44.
- [6] TAN C, FUNG B M, NEWMAN J K, et al. Organic aerogels with very high impact strength[J]. *Advanced Materials*, 2010, 13(9): 644-646.
- [7] 张倩,李可培,张惠云,等. 三维石墨烯气凝胶的制备及对罗丹明B的吸附性能[J]. 印染,2018,44(10):1-7.
- [8] 孙怡然,杨明轩,于飞,等. 石墨烯气凝胶吸附剂的制备及其在水处理中的应用[J]. 化学进展,2015,27(8): 1133-1146.
- [9] 方昕,廉刚,胡亚才,等. 基于石墨烯气凝胶的定形相变材料储热性能研究[J]. 热科学与技术,2016,15(1):13-18.
- [10] 李安,裴春娟,朱照琪,等. 石墨烯气凝胶的研究进展[J]. 现代化工,2013,33(10):20-23.
- [11] 王晓宇,张洋,江华,等. 叔丁醇冷冻干燥法制备纳米纤维素气凝胶[J]. 林业工程学报,2017,2(1):103-107.
- [12] 杨新周,林惠昆,郝志云,等. 甘蔗滤泥吸附亚甲基蓝性能研究[J]. 西南农业学报,2018,31(5):1071-1075.
- [13] LUO S, XU X, ZHOU G, et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(II) from waste water. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274C(12): 145-155.
- [14] 曾伟. 改性氧化石墨烯材料制备及其对水中亚甲基蓝亚甲基蓝的吸附性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2017.
- [15] ZAMANI S, TABRIZI N S. Removal of methylene blue from water by graphene oxide aerogel: thermodynamic, kinetic and equilibrium modeling[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(10): 7945-7963.
- [16] ANG W W, ZENG G M, GONG J L, et al. Simultaneous adsorption of atrazine and Cu(II) from wastewater by magnetic multiwalled carbon nanotube[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211(22): 470-478.
- [17] ALI I. New generation adsorbents for water treatment[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(10): 5073-5091.
- [18] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [19] HO Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods[J]. *Water Research*, 2006, 40(1): 119-125.

(责任编辑 陈英华 吴双双)

欢迎赐稿 / 欢迎订阅 / 欢迎刊登信息、广告