

# 氧化石墨烯/海藻酸钙复合薄膜对亚甲基蓝的吸附性能研究

李华杰<sup>1</sup>, 金永辉<sup>2</sup>, 陈兵<sup>2</sup>, 杜秋菊<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>青岛大学纺织服装学院, 山东 青岛

<sup>2</sup>青岛大学生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛

收稿日期: 2022年6月30日; 录用日期: 2022年7月20日; 发布日期: 2022年7月29日

## 摘要

利用冷冻干燥法制备了纯海藻酸钙(CA)和氧化石墨烯/海藻酸钙(GO/CA)复合薄膜材料。采用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对材料的表面形貌和化学特性进行表征。研究了GO与CA重量百分比、接触时间、吸附剂加入量、温度和溶液pH等实验参数对GO/CA薄膜吸附亚甲基蓝(MB)的影响。实验结果表明: GO的加入有助于提高复合材料的吸附容量, GO的重量百分比为20%时, 复合薄膜对MB的吸附容量达到187.5 mg/g, 吸附平衡时间大约为600 min, 随着吸附剂加入量从5增加到35 mg, MB的去除率由87.1%增至99.1%, 说明GO/CA薄膜是一种良好的MB吸附材料。

## 关键词

氧化石墨烯, 海藻酸钙, 薄膜, 吸附

# Studies of the Adsorption Properties of Methylene Blue on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composite Membranes

Huajie Li<sup>1</sup>, Yonghui Jin<sup>2</sup>, Bing Chen<sup>2</sup>, Qiuju Du<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao Shandong

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao Shandong

Received: Jun. 30<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jul. 20<sup>th</sup>, 2022; published: Jul. 29<sup>th</sup>, 2022

\*通讯作者。

文章引用: 李华杰, 金永辉, 陈兵, 杜秋菊. 氧化石墨烯/海藻酸钙复合薄膜对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(7): 693-700. DOI: 10.12677/ms.2022.127076

## Abstract

Pure calcium alginate (CA) and graphene oxide/calcium alginate (GO/CA) composite membranes were prepared by a freeze-drying method. Their surface morphology and chemical properties were characterized by scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectroscopy. The effects of experimental parameters, such as weight percentage of GO and CA, contact time, adsorbent dosage, temperature, and solution pH on the adsorption methylene blue (MB) onto GO/CA membranes were studied. The experimental results showed that the adsorption capacity of the composite was improved by adding GO. When the weight percentage of GO was 20%, the adsorption capacity of the composite membrane to MB was 187.5 mg/g, the adsorption equilibrium time was about 600 min, and the dye removal rate increased from 87.1% to 99.1% with increasing of the amount of adsorbent dosage from 5 to 35 mg, indicating that the GO/CA membrane is a good MB adsorption material.

## Keywords

Graphene Oxide, Calcium Alginate, Membrane, Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着工业化进程的加速,染料在印染造纸、纺织、电镀、制革等行业中的使用量不断增加[1]。染料已被确定为水体中的主要污染物和毒性物质之一,如果过量的染料不从水体中去除,会对生态环境造成严重的影响[2]。MB是一种偶氮染料,被广泛应用于化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等[3],长期接触这种染料,会严重影响人体健康,引起恶心、呕吐和呼吸困难等症状[4],甚至会导致癌变或基因突变[5],因此必须采取有效措施将MB从水体中去除。

目前,吸附、絮凝、混凝、膜分离、好氧或厌氧处理等方法被广泛用来去除水体的MB[6]。其中,吸附法由于吸附剂来源广泛、吸附效率高、环境污染小、成本低等优点而被广泛应用。GO是一种二维纳米材料,由于其大的比表面积、丰富的官能团、表面易功能化改性等优点而被广泛用作MB吸附材料[7][8][9],但其微小的尺寸导致其吸附后难以用传统分离方法从水体中分离去除,从而大大限制了GO的实际应用。

海藻酸钠是一种带有大量含氧官能团的阴离子型电解质材料,其分子内均聚的聚古罗糖醛酸嵌段通过协同作用聚集成双重链结构,这种聚集的链易与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等二价阳离子结合,从而形成三维网络凝胶结构,是一种良好的易成形材料[10]。本文利用海藻酸钠作为载体,制备了GO/CA薄膜,对其表面形态和化学性能进行了表征,研究了接触时间、吸附剂加入量、染料初始浓度、温度和溶液pH等实验因素对GO/CA薄膜吸附MB的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 主要原料与仪器

膨胀石墨:青岛岩海碳材料有限公司;高锰酸钾、浓硫酸(98 wt%)、盐酸(36%):莱阳经济技术开发

区精细化工厂；硝酸钠(99.0%)、氢氧化钠(96.0%)、过氧化氢(30 wt%)：国药集团化学试剂有限；海藻酸钠(99%)：阿里巴巴；氯化钙(96%)、MB ( $\geq 98\%$ )：天津市广成化学试剂有限公司。

水浴恒温振荡器(SHZ-82A)：上海双捷实验设备有限公司；紫外可见分光光度计(TU-1810aspc)：北京普析通用仪器有限公司；磁力搅拌器(85-2)：上海双捷实验设备有限公司；电子天平(BSM224.4)：上海卓京实验设备有限公司；真空冷冻干燥机(FD-1B-50)：北京博医康实验仪器有限公司；电热鼓风干燥箱(101-1)：龙口市电炉制造厂；PH 计(PHS-3C)：上海仪电科学仪器股份有限公司；冰箱(BCD-215KAW)：青岛海尔；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)：Nicolet5700；扫描电子显微镜(SEM)：TM-3000。

## 2.2. 材料制备

称取一定量的 GO，使其与海藻酸钠配置成溶液，搅拌均匀后超声 30 分钟，使混合均匀，制成 GO 重量百分比为 0%、5%、10%、15%、20%和 30%的 GO 与海藻酸钠的混合溶液。将混合溶液倒入培养皿中静置去泡，然后将混合溶液冷冻后用真空冷冻干燥机冻干。将冻干后的薄膜放入质量分数为 5%的  $\text{CaCl}_2$  溶液中，待充分交联固化后，制得 GO/CA 复合薄膜。将复合薄膜进行多次水洗，去除残余的氯化钙离子，自然干燥后得到 GO/CA 薄膜。

## 2.3. 吸附实验

分别取 10 mg 不同 GO 重量百分比的薄膜置于 20 mL 浓度 100 mg/L 的 MB 溶液中，然后在 293 K 的恒温水浴振荡器下震荡足够的时间到吸附达到平衡，然后采用紫外分光光度计测量剩余的溶液的浓度。并通过比较不同 GO 重量百分比的成形性及吸附剂的吸附容量，从而得到利用率最优的吸附剂。

称取 175 mg GO/CA 薄膜，然后将材料置于 350 mL 浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液中，并将振荡瓶置于 298 K 温度下固定转速的振荡器中振荡。在不同的时间间隔对振荡瓶中的溶液进行采集，并用紫外可见分光光度计测量其浓度。

分别称取 5、10、15、20、25、30、35 mg 的 GO/CA 薄膜加入含有 20 mL 浓度 200 mg/L 的 MB 溶液的振荡瓶中，并置于固定 298 K 温度下进行振荡，直至达到吸附平衡测其浓度。

称取多份 10 mg 的 GO/CA 薄膜分别加入到 20 mL 不同浓度的 MB 溶液中，分别为 100、200、300、400、500、600、700 和 800 mg/L。然后将三组试样分别置于 288、298、308 K 的恒温水浴振荡器中振荡至平衡。

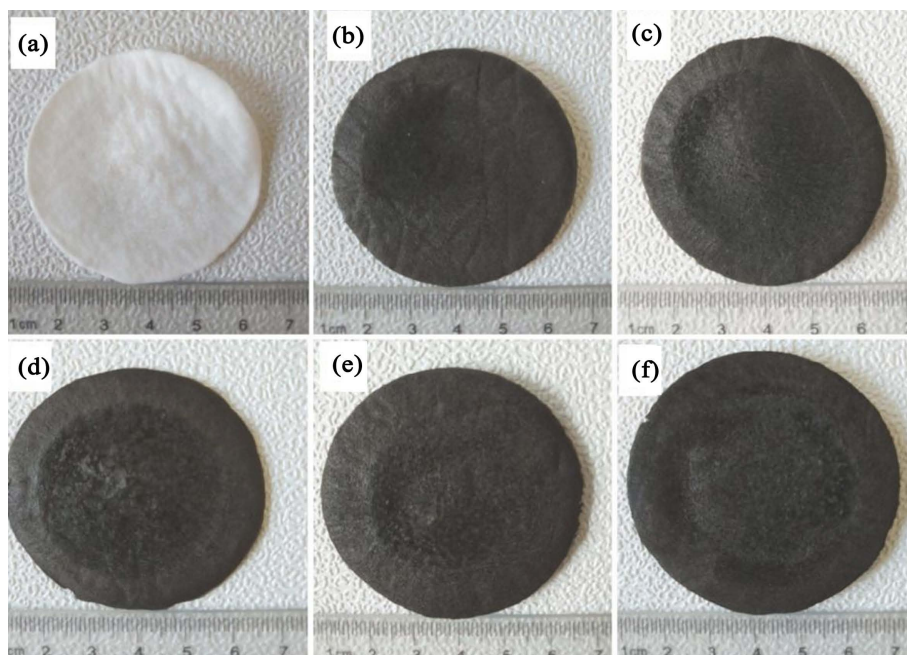
将 10 mg 的 GO/CA 薄膜分别放入 20 mL，100 mg/LMB 溶液中，调解溶液 pH 值从 3.5 至 11.5，研究溶液 pH 值对吸附性能的影响。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸附剂的表征

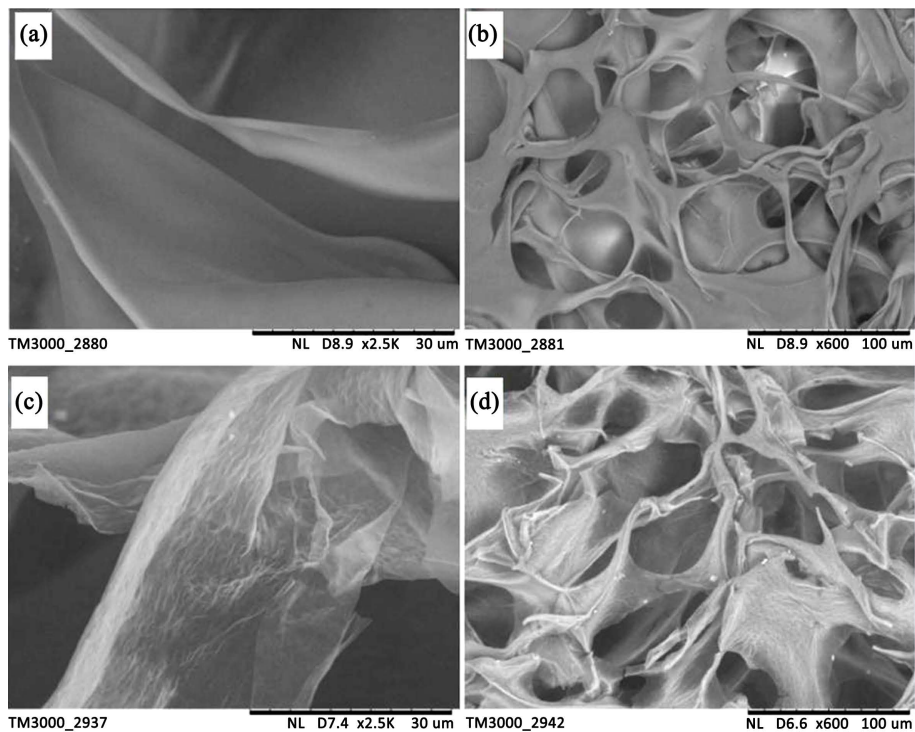
图 1 为不同 GO 重量百分比的 GO/CA 薄膜的光学照片。由图 1 可知，随着 GO 量的增加，膜的颜色逐渐变深。纯 CA 薄膜具有良好的成形性(图 1(a))，随着 GO 重量百分比由 1%增加到 30% (图 1(b)-(f))，复合薄膜的成形性逐渐变差。当 GO 重量百分比达到 30%时(图 1(f))，复合薄膜成形性变差，强度变低，实验使用过程中易破损。

由 SEM 图片可以看出，低倍纯 CA 薄膜(图 2(a))表面非常光滑，高倍纯 CA 薄膜(图 2(b))表面拥有较多的孔洞结构。加入 GO 后，低倍 GO/CA 薄膜(图 2(c))表面褶皱增多，高倍 GO/CA 薄膜(图 2(d))表面出现了明显的粗糙的片层结构，说明 GO 和 CA 成功地结合在了一起，大量的褶皱和沟壑使复合薄膜的比表面积和吸附位点增加，有利于吸附的进行。



**Figure 1.** Optical pictures of GO/CA membrane with different weight percentage of GO; (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%; (f) 30%

**图 1.** 不同 GO 重量百分比 GO/CA 薄膜的光学照片; (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%; (f) 30%



**Figure 2.** SEM images of (a) low magnification CA membrane; (b) high magnification CA membrane; (c) low magnification GO/CA membrane; (d) high magnification GO/CA membrane

**图 2.** 扫描电镜图; (a) 低倍纯 CA 薄膜; (b) 高倍纯 CA 薄膜; (c) 低倍 GO/CA 薄膜; (d) 高倍 GO/CA 薄膜

图 3 为三种材料的红外光谱图。GO 红外光谱图(图 3(a))显示在 3216, 1716, 1619, 1251 和 1049  $\text{cm}^{-1}$  的峰分别为-OH 的伸缩振动, -COOH 基团上 C=O 的伸缩振动,  $\text{sp}^2$  杂化碳链上的 C=C 伸缩振动, C-O-C 的伸缩振动和 C-O 伸缩振动。CA 红外光谱图(图 3(b))在 3440, 1612, 1410 和 1036  $\text{cm}^{-1}$  的峰分别为-OH 的伸缩振动,  $\text{sp}^2$  杂化碳链上的 C=C 伸缩振动, -COOH 基团上的 C-OH 伸缩振动和 C-O 伸缩振动。GO/CA 薄膜红外光谱图(图 3(c))显示, 在 3211 和 1596  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别对应着-OH 的伸缩振动和羧酸阴离子的伸缩振动。在 1412 和 1030  $\text{cm}^{-1}$  的峰分别是-COOH 基团上的 C-OH 伸缩振动和 C-O 伸缩振动。

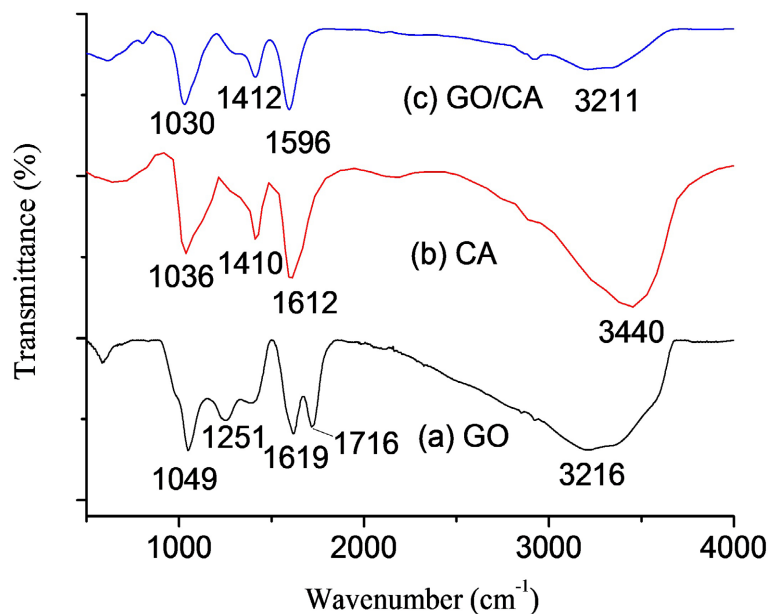


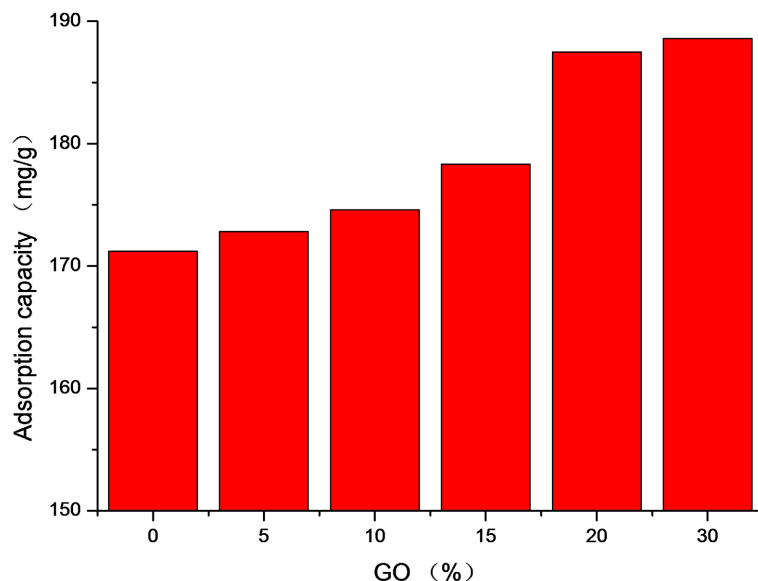
Figure 3. FTIR spectra of (a) GO; (b) CA; (c) GO/CA membrane  
图 3. 红外光谱图: (a) 氧化石墨烯; (b) 海藻酸钙; (c) 氧化石墨烯/海藻酸钙薄膜

### 3.2. 不同 GO 重量百分比对 GO/CA 薄膜吸附 MB 的影响

图 4 为不同 GO 重量百分比的 GO/CA 薄膜的吸附容量比较。从图中可以看出, 纯 CA 薄膜对于 MB 的吸附容量为 171.2 mg/g, 表明所制备的纯 CA 薄膜是一种较好的吸附剂。随着 GO 重量百分比的增加, 吸附容量逐渐增加, 在重量百分比由 5%到 30%时, GO/CA 薄膜的吸附容量逐渐增加, 从 172.8 mg/g 增加到 186.6 mg/g, 吸附容量的逐渐增加主要归因于 GO 含量的增加, 然而随着 GO 含量增加到 30%, 其成膜性逐渐变差, 且吸附容量只比 20%时(187.5 mg/g)有略微提高。通过综合考虑所以在接下的吸附实验都选择重量百分比为 20%的复合薄膜作为吸附剂, 来讨论其吸附性能。

### 3.3. 接触时间对吸附性能的影响

图 5(a)展示了 GO/CA 薄膜对 MB 的吸附容量随接触时间的变化曲线。从图中看出在最初的 100 min 内吸附容量随接触时间的增大迅速增加, 随后逐渐减慢, 直到平衡。这可能是由于在初始阶段有大量可达到的活跃的吸附位点[11]。然后随着吸附时间的增加, 吸附速率逐渐降低, 吸附容量变化逐渐减慢, 直到 600 min 左右达到吸附平衡其吸附容量是 188.4 mg/g, 这是因为随着时间的增加, 吸附剂上的吸附位点逐渐趋向于饱和, 这一进程主要由于染料分子在粒子内部扩散吸附耗费了较多的时间。



**Figure 4.** Comparison of adsorption capacity of GO/CA membrane with different weight percentage of GO (initial MB concentration: 100 mg/L, dosage: 10 mg, temperature: 293 K, pH: 6)

**图4.** 不同GO重量百分比GO/CA薄膜的吸附容量比较(初始MB的浓度: 100 mg/L, 吸附剂量: 10 mg, 温度: 293 K, pH: 6)

### 3.4. 吸附剂加入量对吸附性能的影响

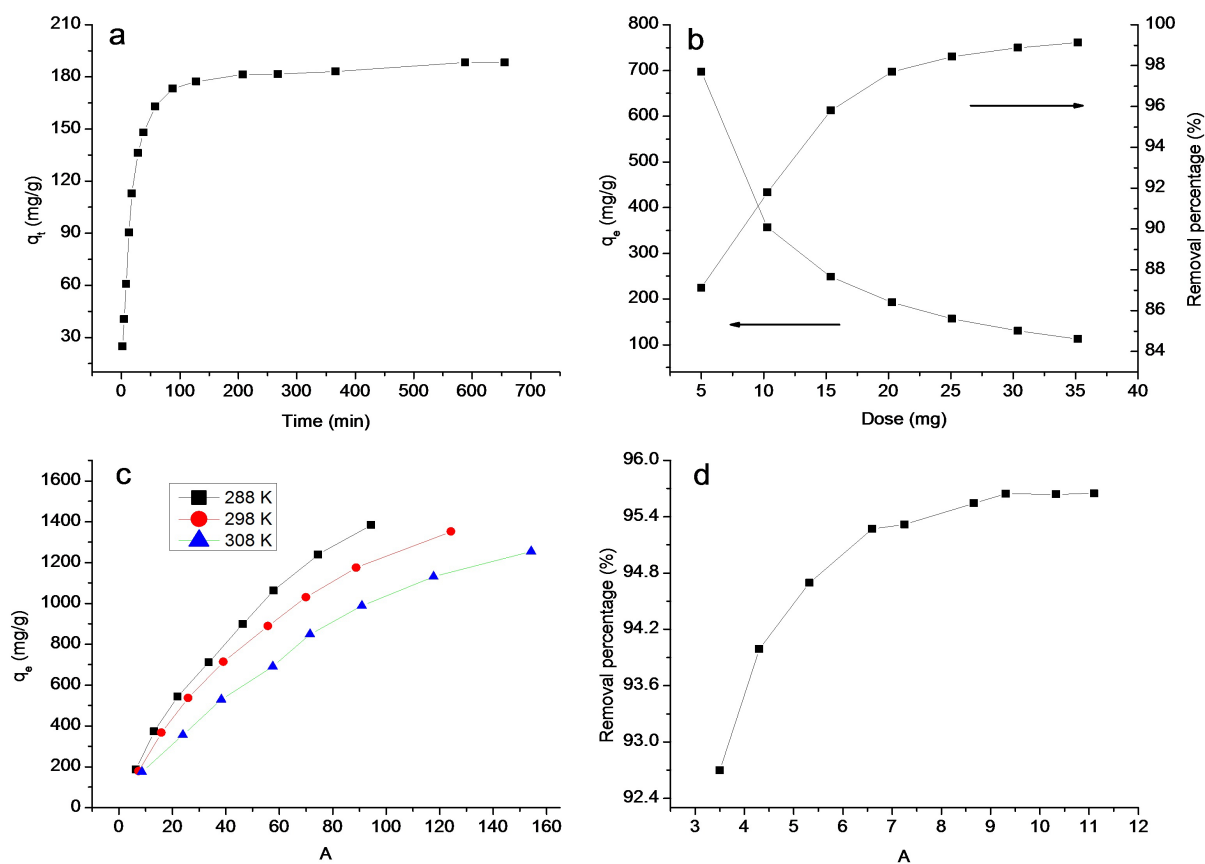
如图 5(b)所示, 随着吸附剂用量从 5 mg 增加到 35 mg, MB 的去除百分比由 87.1%增至 99.1%, 这是由于随着吸附剂用量的增加, 表面积和孔体积随着增加提供了更多的可用的吸附位点。同时从图中可以看出, 随着吸附剂用量的不断增加, 吸附容量不断降低, 这是由于随着 MB 浓度的降低, 不能使所有的吸附剂上的吸附位点都吸附达到饱和的缘故[12]。

### 3.5. 初始 MB 的浓度和温度对吸附性能的影响

初始溶液的浓度和温度对染料的吸附都是重要的影响因素。图 5(c)展示了在不同温度下对不同 MB 初始浓度进行的吸附性能研究。从图中看出, 随着 MB 浓度的增加, 吸附容量也随之增加, 这是由于提高 MB 浓度梯度使吸附驱动力提高造成的。在 288 K, 溶液平衡浓度为 60 mg/L 时, 吸附容量可以达到 1086.8 mg/g, 温度升高至 308 K 时, 吸附容量急剧下降至 719.6 mg/g, 这可能是由于过高的温度会削弱 GO/CA 薄膜和 MB 分子之间的静电相互作用力导致的。

### 3.6. 溶液 pH 对吸附性能的影响

由图 5(d)可知, 随着 pH 值由 3.5 到 7.0 不断增加, GO/CA 对 MB 的去除百分率有明显的增加, 去除率从 92.7%增加到 95.3%, 这是因为在较低 pH 的条件下, 高浓度的  $H^+$  会与含正电荷的季铵基团 ( $=N^+(CH_3)_2Cl^-$ ) 的 MB 阳离子竞争吸附剂上的吸附位点, 使吸附剂表面的羟基和羧基发生质子化作用, 形成  $-OH^{2+}$  的形式, 导致 MB 阳离子和吸附剂之间降低静电力作用, 从而使其去除率降低。当溶液 pH 值到达 8.0 时, 随着 pH 升高, GO/CA 对 MB 的去除百分率迅速提高随后趋于平衡, 这是因为在碱性环境下, 随着氢氧根离子的增加, 钙离子从复合薄膜中分离出来, 产生水解作用导致溶液 pH 的改变[13]。除了 MB 阳离子与吸附剂上官能团的静电作用相互吸引发生作用, 含有苯环结构的 MB 也会与复合薄膜上的 GO 之间发生  $\pi-\pi$  键堆积的相互作用[14], 从而使去除效率进一步提高。



**Figure 5.** The influence of different factors on the adsorption of MB onto GO/CA membrane (a) time; (b) dosage; (c) initial MB concentration and temperature; (d) pH

**图 5.** 不同因素对 GO/CA 薄膜吸附 MB 的影响; (a) 接触时间; (b) 吸附剂量; (c) 初始溶液浓度和温度; (d) pH 影响

#### 4. 结论

利用海藻酸钠作为载体,  $\text{CaCl}_2$  作为交联剂, 采用冷冻干燥法制备了 GO/CA 薄膜纳米复合材料。吸附实验结果表明: GO 的重量百分比为 20% 时, 复合薄膜对 MB 的吸附容量可达 187.5 mg/g, 吸附剂加入量为 35 mg, MB 的去除率可达 99.1%, pH 值 7.0 时, MB 的去除率达到 95.3%。GO/CA 薄膜吸附后易从水体中分离去除, 防止了微小尺寸的 GO 对水体造成二次污染, 是一种有良好应用前景的染料吸附材料。

#### 基金项目

国家自然科学基金(51672140)和山东省泰山学者特聘专家(ts201511029)项目资助。

#### 参考文献

- [1] Yang, X., Li, Y., Du, Q., *et al.* (2015) Highly Effective Removal of Basic Fuchsin from Aqueous Solutions by Anionic Polyacrylamide/Graphene Oxide Aerogels. *Journal of Colloid & Interface Science*, **453**, 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.042>
- [2] Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., *et al.* (2020) A Critical Review on Advances in the Practices and Perspectives for the Treatment of Dye Industry Wastewater. *Bioengineered*, **12**, 70-87. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>
- [3] 张昭, 李延辉, 李奇, 等. 氧化石墨烯/豆腐复合材料吸附亚甲基蓝的研究[J]. *材料科学*, 2018, 8(2): 111-121. <https://doi.org/10.12677/MS.2018.82014>

- [4] 张璐璐, 王清艺. 低成本吸附剂去除水体中亚甲基蓝的研究综述[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 920-925. <https://doi.org/10.12677/AEP.2021.115111>
- [5] Liu, X.J., Li, M.F. and Singh, S.K. (2021) Manganese-Modified Lignin Biochar as Adsorbent for Removal of Methylene Blue Author Links Open Overlay Panel. *Journal of Materials Research and Technology*, **12**, 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.076>
- [6] 李佳彬, 李延辉, 李奇, 等. 海藻酸钠对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 106-113. <http://dx.doi.org/10.12677/MS.2017.71014>
- [7] Chen, L., Li, Y., Du, Q., et al. (2017) High Performance Agar/Graphene Oxide Composite Aerogel for Methylene Blue Removal. *Carbohydrate Polymers*, **155**, 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.047>
- [8] Chen, L., Li, Y., Hu, S., et al. (2016) Removal of Methylene Blue from Water by Cellulose/Graphene Oxide Fibres. *Journal of Experimental Nanoscience*, **11**, 1156-1170. <https://doi.org/10.1080/17458080.2016.1198499>
- [9] Li, Y., Du, Q., Liu, T., et al. (2013) Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Research & Design*, **91**, 361-368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>
- [10] Li, Q., Li, Y., Ma, X., et al. (2017) Filtration and Adsorption Properties of Porous Calcium Alginate Membrane for Methylene Blue Removal from Water. *Chemical Engineering Journal*, **316**, 623-630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.098>
- [11] Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and Fouda, M.M.G. (2014) Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, **102**, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104>
- [12] Zhang, X., Li, Y., Li, M., et al. (2021) Removal Behavior of Methylene Blue from Graphene Oxide/Gluten Composite Material: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *International Journal of Clothing Science & Technology*, **33**, 590-605. <https://doi.org/10.1108/IJCST-04-2020-0056>
- [13] Vu, H.C., Dwivedi, A.D., Le, T.T., et al. (2016) Magnetite Graphene Oxide Encapsulated in Alginate Beads for Enhanced Adsorption of Cr(VI) and As(V) from Aqueous Solutions: Role of Crosslinking Metal Cations in pH Control. *Chemical Engineering Journal*, **307**, 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.058>
- [14] Zhao, J., Wang, Z.Y., White, J.C., et al. (2014) Graphene in the Aquatic Environment: Adsorption, Dispersion, Toxicity and Transformation. *Environmental Science & Technology*, **48**, 9995-10009. <https://doi.org/10.1021/es5022679>