

# 增强型细菌纤维素/聚乙烯醇水凝胶的制备研究

焦彩珍<sup>1</sup>, 丁玲<sup>2</sup>, 陈鑫<sup>1</sup>, 张继<sup>1,2\*</sup>

(1.西北师范大学地理与环境科学学院,兰州 730070;2.甘肃特色植物有效成分  
制品工程技术研究中心,兰州 730070)

**摘要:**基于细菌纤维素的水凝胶,因其疏松多孔和环境友好的特点而被认为在废水处理中具有潜在的应用前景。在本研究中,我们利用氧化石墨烯和凹凸棒土来增强细菌纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的吸附性能,并以染料刚果红(CR)为例进行了测试。FTIR、XRD、SEM、BET 和 TG-DSC 分析结果表明,增强后的水凝胶具有更好的亲水性、更大的比表面积和良好的热稳定性。吸附实验遵循准一级动力学和 Freundlich 等温模型,并且增强后的水凝胶的溶胀性能和吸附能力均显著提高,特别是在酸性条件下。此外,制备的水凝胶显示出有效去除 CR 的可重复使用性。因此,该水凝胶有望用作酸性染料废水处理中的吸附剂。

**关键词:**细菌纤维素; 聚乙烯醇; 氧化石墨烯; 凹凸棒土; 吸附; 刚果红

染料废水是与纺织、造纸、印染、塑料、皮革等工业相关的最严重的水污染源之一,其具有盐和有机物含量高、生物难降解等特点<sup>[1]</sup>。近几十年来,各种水处理技术用于去除废水中的染料,包括吸附、絮凝、膜分离、化学氧化、光催化降解、电化学和好氧以及厌氧微生物降解等<sup>[2~5]</sup>。相比之下,吸附技术因其高效、易操作、低成本和对有毒污染物不敏感等优点,被认为是废水处理技术中最有效和可行的方法之一<sup>[6]</sup>。

近年来,随着对具有可再生和生物降解性材料(如壳聚糖、木质素和纤维素)的需求增加,生物基吸附剂吸引了研究者越来越多的关注<sup>[7~9]</sup>。细菌纤维素(BC)是由微生物代谢而成的聚合物,因其独特的三位网络结构、高比表面积、环保和孔隙率大等特点,而被认为是具有潜在价值的水处理材料之一。许多 BC 基复合材料已被报道如细菌纤维素/氧化石墨烯复合膜、聚乙烯亚胺/细菌纤维素复合生物吸附剂等<sup>[10~15]</sup>。然而,有关 BC 基水凝胶的报道鲜有见到。聚乙烯醇(PVA)是一种半结晶聚合物,不仅具有无毒、高亲水性和生物相容性,还可以通过反复冻融循环形成水凝胶,特别是 PVA 主链上的大量羟基的存在,有助于水凝胶复合物的形成<sup>[16,17]</sup>。最近,在水凝胶中引入填料被认为是一种有效增强水凝胶性质的方法。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯片的氧化形式,在其表面带有许多活性官能团,如羟基和羧基。除这些官能团之外,其它诸如高机械性能、大的比表面积、高亲水性和良好的生物相容性等优异特性赋予其作为增强复合材料填料的良好候选物<sup>[18,19]</sup>。此外,粘土矿物由于其低成本、吸附性能好、无毒和来源丰富而备受欢迎<sup>[20]</sup>。例如,在 Dai & Huang 的研究中<sup>[19,21]</sup>,通过添加高岭土和膨润土,复合吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能显著提高。凹凸棒土(APT, 也称坡缕土)是一种天然的亲水性粘土,由镁铝硅酸盐组成,因其优异的性能(中等的阳离子交换能力和高耐盐性)已被广泛用作废水处理中的吸附剂<sup>[22~25]</sup>。

基于前人的研究,填料的引入被认为是改善水凝胶性能的有效方法。尽管有文献已经报道了将 APT/GO 复合材料用于废水处理,但是将 APT 和 GO 组合引入到 BC/PVA 水凝胶中用以处理废水少报道。由于 APT 和 GO 具有丰富的亲水官能团和独特的结构,可以显著改善水凝胶的性能。此外,经 GO 和 APT 增强的 BC/PVA 水凝胶是通过反复冻融而成的环保型复合水凝胶。选取刚果红(CR)作为检测对象,考察了该复合水凝胶在不同条件下(pH 值、CR 的初始浓度、温度)对 CR 的去除能力,也研究了与该复合水凝胶相关的吸附动力学、等温吸附方程和吸附热力学以及循环使用性能。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.008

收稿:2018-11-09;修回:2018-11-15;

基金项目:国家自然科学基金(51873175);

作者简介:焦彩珍,E-mail: jczenv16@163.com;

\* 通讯联系人: E-mail: zhangj@nwnu.edu.cn.

# 1 材料与方 法

## 1.1 材 料

细菌纤维素(BC)是在葡糖醋酸杆菌(ATCC53582)在 Hestrin 和 Schramm(HS)培养基中静置发酵合成<sup>[26]</sup>。氧化石墨烯(GO)获自中国科学院兰州物理化学研究所。凹凸棒土(APT)由河北省行唐县鑫磊矿物粉体加工厂提供。聚乙烯醇(PVA)购自国药集团试剂有限公司。刚果红(CR)由上海山聚化工有限公司提供。实验中使用的其它化学试剂和药品均为分析纯级,溶液用蒸馏水配置。

## 1.2 方 法

通过简单冻融循环的方法制备水凝胶。以制备水凝胶 BC/PVA/GO/APT 为例(水凝胶 BC/PVA、BC/PVA/GO 和 BC/PVA/APT 的制备方法与 BC/PVA/GO/APT 相同)。首先,在剧烈的磁力搅拌下,将 2.0g BC 粉末逐渐溶入-12℃的 100mL NaOH/尿素/H<sub>2</sub>O(7:12:81, w/w/w)<sup>[27]</sup>溶液中,随后将该 BC 溶液加热至 80℃,再加入 1.0g PVA,待其完全溶解后,将溶液冷却至室温,加入 GO(50mg)和 APT(1.0g),搅拌至形成均匀溶液,用超声波去除溶液中的气泡,然后将均匀的混合溶液倒入圆柱形模具中(12-孔培养板),随后进行 3 次冻融循环(-20℃下冷冻 12h,室温下解冻 4h),形成水凝胶<sup>[19,28]</sup>。为了去除水凝胶中的 NaOH 和尿素,将水凝胶 BC/PVA/GO/APT 在蒸馏水中浸泡并洗涤至 pH 为中性,在-65℃的真空冷冻干燥器中干燥 48h,以待进一步研究。

## 1.3 表 征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Is10, USA),通过标准 KBr 压片法,记录 FTIR 光谱,扫描范围为 4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup>;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, 德国制)表征样品的结晶度;采用热场发射扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱仪(SEM 和 EDS, Zeiss ULTRA Plus)表征样品的微观形貌和化学组成。使用 Tristar 3020 (micromeritics, USA)确定 N<sub>2</sub> 吸附/解吸等温线;通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算特定比表面积;通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算样品的孔径分布;采用同步热分析仪(STA449C, NETZSCH, 德国制)表征样品的热稳定性。

## 1.4 溶胀能力和 pH 敏感性

在蒸馏水和 1%(wt)NaCl 水溶液中通过重量法确定水凝胶的溶胀比。将干燥的水凝胶样品(10mg)在室温下分别浸入到过量的蒸馏水或 1%(wt)NaCl 溶液中。溶胀平衡后,取出水凝胶,并用滤纸轻轻拭去表面多余的溶液,立即称重。每个样品称重 3 次,取平均值。水凝胶样品的平衡溶胀比(ESR)由以下公式确定:

$$ESR(\%) = (W_e - W_d) / W_d \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $W_e$  (mg) 是水凝胶的湿重,  $W_d$  (mg) 水凝胶的干重。为评估水凝胶的 pH 敏感性, ESR 在不同的 pH 值中测定。

## 1.5 吸附动力学

将干燥的水凝胶样品(10mg)在室温下浸入到 10mL CR 溶液(200mg/L)中,然后在一定的时间间隔内,用紫外分光光度计(UV 9100B, 北京)在 495nm 处测定 CR 溶液的当前浓度。水凝胶在 t 时刻的吸附容量( $Q_t$ , mg/g)和吸附平衡容量( $Q_e$ , mg/g)由以下公式计算:

$$Q_t = (C_0 - C_t) V / M \quad (2a)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / M \quad (2b)$$

式中,  $C_0$  和  $C_t$  (mg/L) 分别是 CR 溶液的初始浓度和 t 时刻的当前浓度,  $C_e$  (mg/L) 是吸附平衡浓度。V (L) 是 CR 溶液的体积。M (g) 是干燥水凝胶样品的质量。

## 1.6 pH 值和 CR 溶液浓度对吸附能力的影响

根据 1.5 所述的方法考察 pH 和 CR 溶液浓度对水凝胶吸附能力的影响。使用 0.1mol/L 的 HCl 或

0.1mol/L 的 NaOH 调节 pH(3,5,7,9 和 11),CR 溶液的浓度范围为 50~250mg/L。

### 1.7 水凝胶的重复使用性

将吸附了 CR 的水凝胶用 50mL HCl(0.1mol/L)搅拌解吸 4h,随后用蒸馏水洗涤该水凝胶,然后再用于吸附过程。同样的过程重复进行 3 次吸附/解吸循环。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

复合水凝胶(BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA)及其初始组分(BC、PVA、GO 和 APT)的 FTIR 光谱图如图 1(a)和(b)所示。

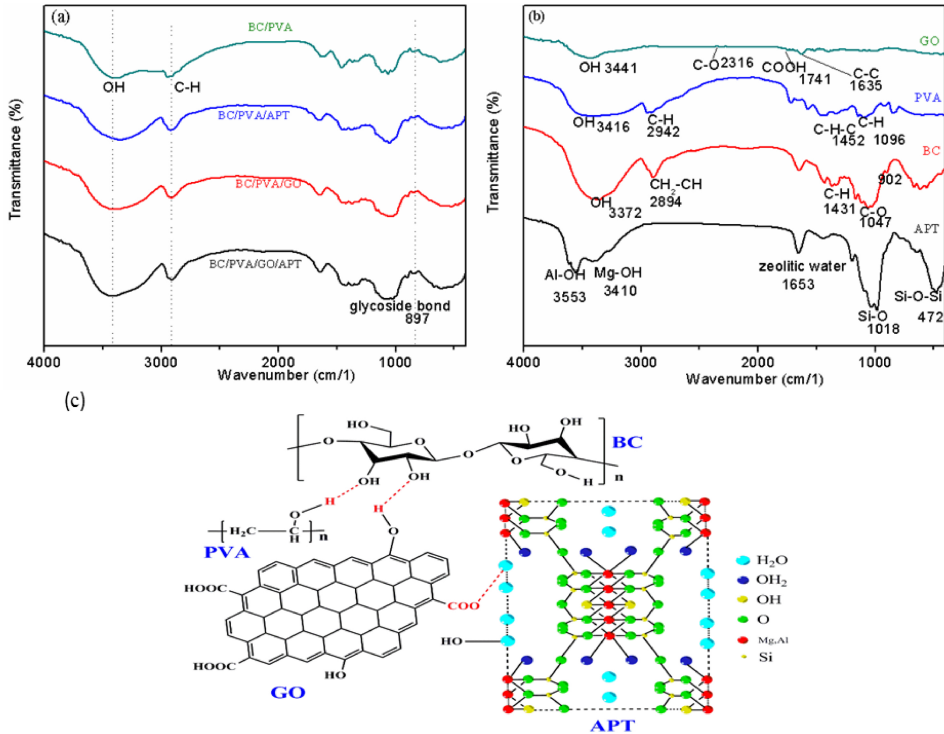


图 1 (a)和(b)分别是制备的水凝胶(BC/PVA、BC/PVA/APT、BC/PVA/GO 和 BC/PVA/GO/APT)和其初始组分(BC、PVA、GO 和 APT)的红外光谱图;(c)是 BC、PVA、GO 和 APT 之间形成氢键的示意图  
Figure 1 FT-IR spectra (a) of the prepared hydrogels (BC/PVA, BC/PVA/APT, BC/PVA/GO, BC/PVA/GO/APT) and (b) of their initial components; (c) schematic of formation hydrogen bond between the BC, PVA, GO and APT

GO 的 FTIR 光谱显示的特征峰有 OH(3420~3606 $\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{—C}=\text{O—}$ (1750~1850 $\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{—COOH}$ (1650~1750 $\text{cm}^{-1}$ )和  $\text{C}=\text{C}$ (1500~1600)<sup>[29]</sup>。对于 PVA 的 FTIR 光谱,3416 $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰归因于 O—H 伸缩振动。2942、1452 和 1096 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应 C—H、C—O—C 的伸缩和 C—H 的弯曲振动<sup>[30]</sup>。对于 BC,3373 $\text{cm}^{-1}$ 处的一宽峰归因于分子间和分子内基团的拉伸振动。2894、1047 和 1431 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应  $\text{CH}_2\text{—CH}$ 、C—O 的伸缩和 C—H 的弯曲振动,902 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰是糖苷键的特征峰<sup>[31]</sup>。对于 APT,3555 $\text{cm}^{-1}$ 和 3453 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应 Al—OH 和 Mg—OH 的拉伸振动,1018 $\text{cm}^{-1}$ 和 472 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰对应 Si—O 和 Si—O—Si 键<sup>[29]</sup>。对于 BC/PVA,3365 $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰对应 BC 和 PVA 中 OH 基团之间的分子间和分子内氢键的伸缩振动。与初始组分和 BC/PVA 的光谱相比,在 GO 或 APT 引入之后,复合凝胶的 FTIR 光谱中没有新特征峰出现。然而,BC 中的特征峰  $\text{CH}_2\text{—CH}$ (2894 $\text{cm}^{-1}$ )和 PVA 中的 C—H 峰重叠。GO 和 APT 引入后,OH 峰变宽,并且略微向较低波数移动,这

些结果表明聚合物之间形成了氢键(如图 1c 所示)以及四种聚合物之间更好的相互作用<sup>[32]</sup>。

## 2.2 XRD 分析

图 2 显示的是复合水凝胶(BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA)和初始组分(BC、PVA、GO 和 APT)的 XRD 光谱图。如 2(b)所示,BC 的特征峰在  $2\theta=14.30^\circ$  和  $22.66^\circ$  出现,表明 BC 具有典型的纤维素 I 结晶形式<sup>[33]</sup>。

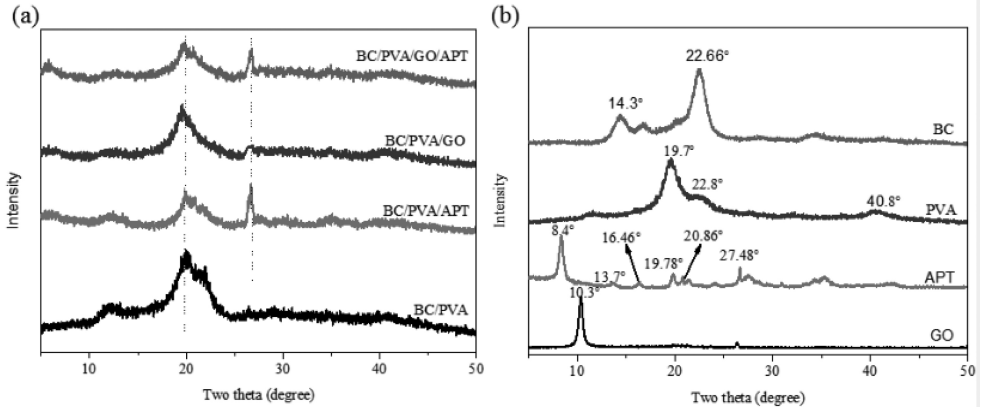


图 2 (a)和(b)是复合水凝胶(BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA)和初始组分(BC、PVA、GO 和 APT)的 XRD 光谱图

Figure 2 X-ray diffraction patterns of the prepared hydrogels (BC/PVA/GO/APT, BC/PVA/GO, BC/PVA/APT and BC/PVA) and their initial components (BC, PVA, APT and GO)

PVA 在  $2\theta=19.7^\circ$  处显示出强烈的衍射峰,这归因于分子间和分子内氢键的存在,并且伴随着  $2\theta=22.8^\circ$  处和  $2\theta=40.8^\circ$  处的弱峰,对应于 PVA 的特征结晶峰<sup>[34,35]</sup>。APT 的特征结晶峰在  $2\theta=8.4^\circ$ 、 $16.46^\circ$ 、 $19.78^\circ$ 、 $20.86^\circ$  和  $27.48^\circ$  处显示,对应的晶面分别是(110)、(130)、(040)、(121)和(311)<sup>[36]</sup>。GO 在  $2\theta=10.3^\circ$  处显示出强烈而尖锐的衍射峰,归因于  $\pi-\pi$  相互作用和氢键的不规则堆积<sup>[29]</sup>。水凝胶 BC/PVA/GO/APT 和 BC/PVA/GO 形成后,GO 的特征峰消失,这归因于 GO 在复合水凝胶中规则和周期性的结构的消失。这些结果与 Zhang 和 Usman 等<sup>[19,32]</sup>报道的结果一致。与 APT 的 XRD 谱图相比,水凝胶 BC/PVA/GO/APT 和 BC/PVA/APT 在  $2\theta=27.48^\circ$  处显示出弱的衍射峰,对应 APT 的特征峰,表明水凝胶形成后,APT 在聚合物基质中被良好地剥离和分散<sup>[19,29]</sup>。如图 2(a)所示,所有制备的水凝胶在  $2\theta=19.95^\circ$  出现主衍射峰,BC/PVA 相比,增强后的水凝胶衍射峰强度降低,特别是 BC/PVA/GO/APT。结合 FTIR 分析,推断出 BC、PVA、GO 和 APT 之间形成了氢键和相互作用<sup>[29,37]</sup>。

## 2.3 SEM 和 BET 分析

图 3 显示的是复合水凝胶 BC/PVA/GO/APT 和 BC/PVA 的微观表面形态。如 3(a)所示,BC/PVA 表面疏松孔分布不均匀,并伴有聚集体和簇<sup>[38]</sup>,而 3(b)中 BC/PVA/GO/APT 的表面呈现出相对规则的孔状结构,孔周围被纤维丝缠绕。显然,GO 和 APT 的引入使得水凝胶复合物的交联密度增加,在冷冻干燥过程中,游离水在间隙中冻结,干燥后,冰粒被较大的孔代替。这与 Diun 等<sup>[39]</sup>的报道类似。

如图 3(c)和(d)所示,制备的水凝胶 BC/PVA/GO/APT 和 BC/PVA 的 BET 表面积通过 BJH 模型的  $N_2$  吸附/解吸方法确定。根据 IUPAC 的分类<sup>[40]</sup>,所有样品都具有  $H_1$  型迟滞回线的典型 II 型等温线。II 型等温线是大孔和无孔吸附剂的表现。对于这样的吸附剂,吸附取决于吸附剂表面和孔中的双分子层。此外,基于  $N_2$  吸附的水凝胶 BC/PVA/GO/APT 和 BC/PVA 的 BET 表面积分别为  $47.34\text{m}^2/\text{g}$  和  $34.07\text{m}^2/\text{g}$ 。与 BC/PVA 相比,GO 和 APT 引入后形成的水凝胶的比表面积增加<sup>[41]</sup>。

## 2.4 热稳定性(TG 和 DSC)分析

图 4(a)和(b)显示的是水凝胶的 TG 和 DSC 曲线。如图 4(a)所示,水凝胶的降解可大致分为三个阶

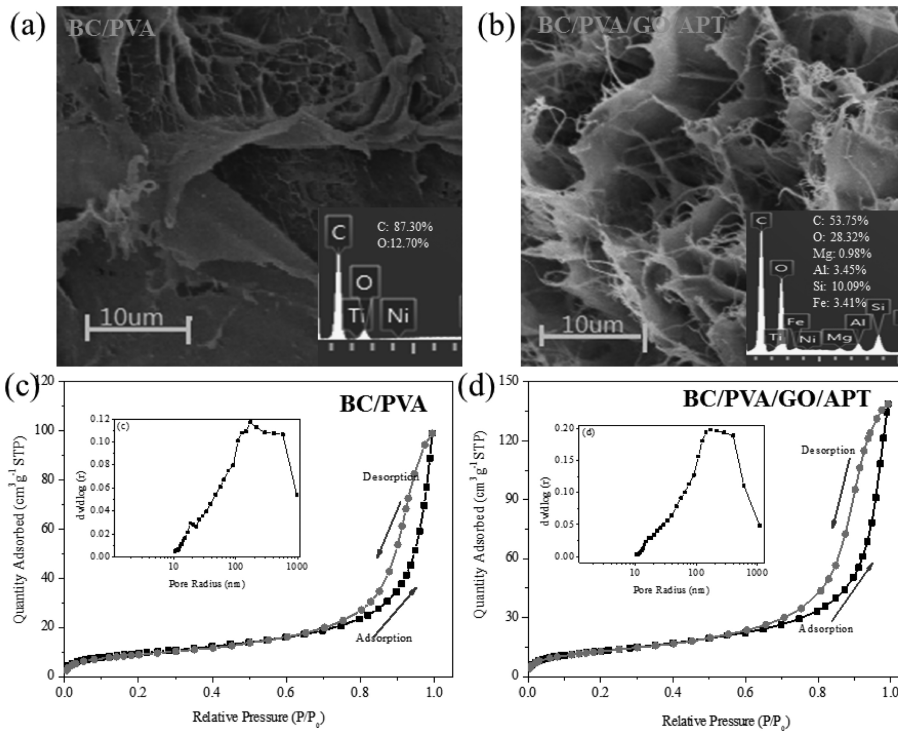


图 3 水凝胶 BC/PVA(a)和 BC/PVA/GO/APT(b)的 SEM 图(插图是 EDS 光谱图,比例尺  $5\mu\text{m}$ ); (c)和(d)分别是水凝胶 BC/PVA 和 BC/PVA/GO/APT 的  $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线(插图是相应的孔径分布)

Figure 3 SEM for prepared hydrogels BC/PVA (a) and BC/PVA/GO/APT (b).

(The inset is the EDS spectrums, scale bar is  $5\mu\text{m}$ ).  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of the prepared hydrogels BC/PVA (c) and BC/PVA/GO/APT (d). (The inset is the corresponding pore size distributions)

段。低于  $100^\circ\text{C}$  的重量损失,归因于样品中游离水的蒸发。 $200\sim 275^\circ\text{C}$  的主要重量损失和超过  $375^\circ\text{C}$  的进一步重量损失对应于含氧官能团的分解,如羧基和羟基<sup>[42]</sup>。例如,水凝胶 BC/PVA/GO/APT 在  $200^\circ\text{C}$  的重量损失为  $9.26\%$ ,随着温度逐渐接近  $375^\circ\text{C}$ ,其初始重量仅保持在  $32.04\%$ ,在温度达到  $500^\circ\text{C}$  后,水凝胶 BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA 的重量分别保持在  $18.24\%$ 、 $4.35\%$ 、 $14.65\%$  和  $4.72\%$ ,对应的初始分解温度分别为  $262.0$ 、 $265.9$ 、 $316.3$  和  $280.4^\circ\text{C}$ 。如图 4(b)所示,水凝胶约在  $65^\circ\text{C}$  呈现较强的吸热峰,与 TG 曲线上第一阶段的重量损失对应。随着温度升高至  $220^\circ\text{C}$ ,水凝胶显示出尖锐的吸热峰,在温度高于  $330^\circ\text{C}$ ,水凝胶显示出宽而大的吸热峰,与 TG 曲线上含氧官能团的分解对应。这些结果表明,GO 和 APT 的引入,增强了混合体系的物理结合点,并提高了水凝胶的热稳定性<sup>[42]</sup>。

## 2.5 溶胀性和 pH 敏感性

水凝胶在蒸馏水和  $1\%$ (wt)NaCl 水溶液中的平衡溶胀比如图 4(c)所示。BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA 在蒸馏水的溶胀比分别为  $18.7\text{ mg/g}$ 、 $12.7\text{ mg/g}$ 、 $14.3\text{ mg/g}$  和  $11.1\text{ mg/g}$ ,高于  $1\%$ (wt)NaCl 水溶液中的平衡溶胀比( $14.3\text{ mg/g}$ 、 $9.6\text{ mg/g}$ 、 $11.2\text{ mg/g}$  和  $8.4\text{ mg/g}$ )。与 BC/PVA 相比,BC/PVA/GO/APT 的溶胀比增加,这归因于 GO 和 APT 中的亲水基团进一步促进了水的扩散以及比表面积的增加<sup>[19]</sup>。图 4(d)显示的是水凝胶的溶胀比对 pH 值的响应。水凝胶的溶胀比在 pH 为 3 时,表现出最大的溶胀比,随着 pH 从 3 增加到 6,其溶胀比迅速下降,之后 pH 从 6 增加到 11,水凝胶的溶胀比显示出缓慢变化。在酸性介质中, $-\text{COO}^-$  和  $\text{H}^+$  离子结合形成  $\text{COOH}$ ,使得水凝胶更亲水,因此具有更大的溶胀比。当外部介质呈碱性, $\text{Na}^+$  的电荷屏蔽效应将产生并随后阻碍溶胀。与 BC/PVA 相比,引入 GO 和 APT 后,形成的水凝胶 BC/PVA/GO/APT 的溶胀比增加,表明 GO 和

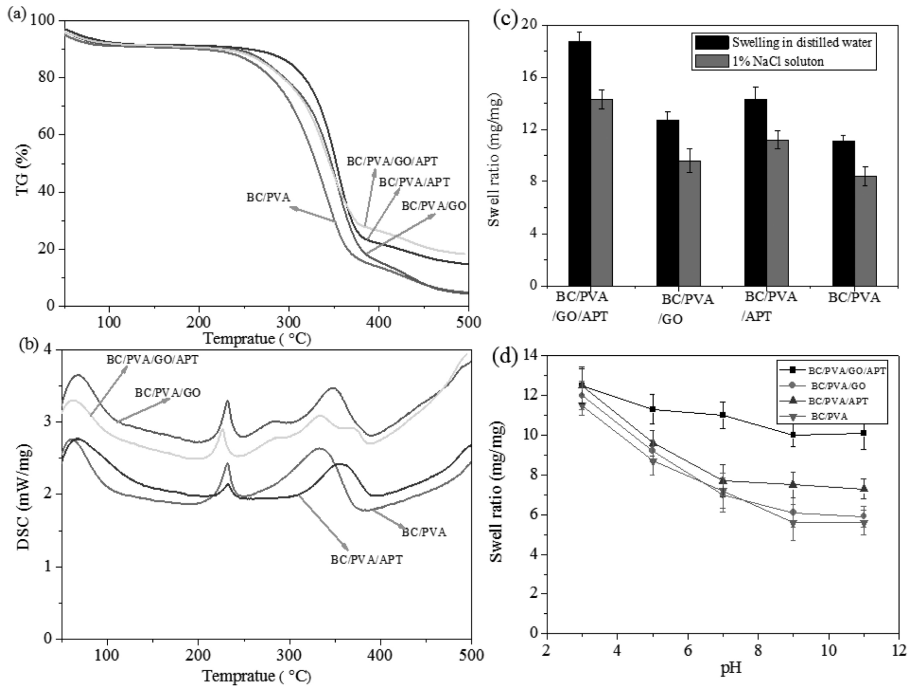


图 4 制备的水凝胶(BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA)的热特性图(a)和(b)；  
 (c)和(d)是在蒸馏水/1%NaCl 溶液和 pH 值(d)影响下水凝胶的溶胀性能  
 Figure 4 Thermal characteristics and swelling ratio of the prepared hydrogels BC/PVA/GO/APT, BC/PVA/GO, BC/PVA/APT and BC/PVA based (a) TG, (b) DSC, in distilled water and 1% NaCl solution (c) and the effect of pH on the swelling ratio of the prepared hydrogels

APT 有助于增强复合水凝胶对 pH 的敏感响应性。

### 2.6 复合水凝胶对 CR 的吸附性能研究

2.6.1 吸附动力学是解释吸附机理的重要方法之一。在我们的实验中,考察了 CR 溶液在 30℃、40℃ 和 50℃ 下的吸附动力学。如图 5(a)~(c)所示,复合水凝胶对 CR 的去除能力在最初迅速增加,之后逐渐减缓,直到吸附平衡。这归因于吸附初始阶段水凝胶中存在大量的吸附位点<sup>[19]</sup>,随着时间的推移,主要的吸附位点被占据,水凝胶不再吸附 CR,因此吸附达到平衡。此外,所有制备的水凝胶的吸附容量随着温度的升高而降低,这归因于高温增加了染料离子的迁移速率,从而导致吸附能力降低。有报道,在聚乙烯醇/羧甲基纤维素吸附材料中出现了类似的现象<sup>[19]</sup>。与其它水凝胶相比,BC/PVA/GO/APT 显示出最高的 CR 去除能力,在 30℃ 时达到最佳(173.27mg/g)。

吸附动力学由准一级和准二级动力模型计算,其方程的线性形式如下:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t / 2.303 \tag{3a}$$

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \tag{3b}$$

式中, $Q_e$  (mg/g) 和  $Q_t$  (mg/g) 分别是水凝胶吸附平衡后和时间 t 时的吸附容量; $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 分别是准一级和准二级动力模型的速率常数。两种动力模型的拟合图见图 5 (d)–(f) 和 (h)–(j) 所示,其拟合结果见表 1。准一级动力学的  $R^2$  值高于准二级动力学的  $R^2$  值,这表明准一级动力学模型更适合描述吸附过程,复合水凝胶对 CR 的吸附过程主要是物理吸附。

2.6.2 CR 溶液的 pH 和初始浓度对水凝胶吸附性能的影响。研究表明,吸附剂的吸附能力表现出对 pH 的依赖性<sup>[43]</sup>。因此,在 200mg/L 的 CR 溶液中,考察了 pH(3~11) 对水凝胶吸附性能的影响。如图 6(a) 所示,对于水凝胶 BC/PVA/GO,在较小的 pH 下,GO 表面上的羧基质子化,带正电荷,这有利于 CR 的吸附;在较高的 pH 下,GO 表面的羧基去质子化,带负电荷,并且 BC/PVA/GO 和 CR 之间的静电

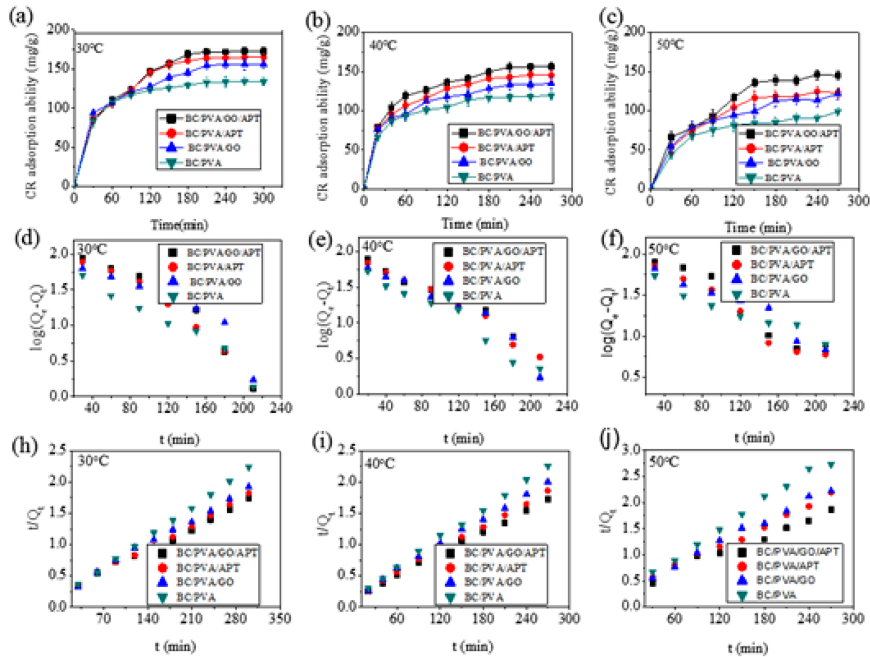


图 5 30°C (a)、40°C (b) 和 50°C (c) 下 CR 被吸附在水凝胶上的吸附动力学；(d-f) 和 (h-j) 是准一级和准二级动力学模型分别在 30°C、40°C 和 50°C 下的拟合图

Figure 5 Adsorption kinetic of CR onto the prepared hydrogels at 30°C (a), 40°C (b) and 50°C (c); the corresponding kinetic plots of Pseudo-first-order (d-f) and pseudo-second-order (h-j) models for the adsorption of CR at 30, 40 and 50°C

斥力强于它们之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。因此,BC/PVA/GO 的吸附能力随 pH 值的增加而降低。对于 BC/PVA/APT 和 BC/PVA/GO/APT, APT 的零点电荷约为 2.5, 当外部介质的 pH 接近 APT 的零点电荷时,带正电荷,水凝胶和 CR 之间存在强烈的静电吸引。随着 pH 变为碱性,作为路易斯碱的石墨烯层的离域  $\pi$  电子系统可以与  $\text{MgOH}^+$  形成电子供体-受体络合物,当 pH 达到 9 时,  $\text{Mg}^{2+}$  形成  $(\text{MgOH})_2$  沉淀导致水凝胶的吸附能力降低<sup>[29]</sup>。图 6(b) 显示, CR 溶液的初始浓度对水凝胶吸附能力的影响。随着 CR 溶液的初始浓度从 50mg/L 增加到 250mg/L, 水凝胶 BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA 的吸附容量分别从 46.42mg/g、45.82mg/g、45.68mg/g 和 46.53mg/g 增加到 204.71mg/g、190.45mg/g、196.28mg/g 和 181.53mg/g。这种趋势的合理解释是较低的初始浓度下存在更多的活性位点,并且吸附能力与 MB 的初始浓度成正比。此外,当 CR 的初始浓度较高时,主要的吸附位点被占据,水凝胶不再吸附,吸附达到平衡。与其它水凝胶相比,水凝胶 BC/PVA/GO/APT 表现出更好的吸附能力,这归因于 GO 和 APT 的引入提供了更多的亲水基团,促进了水凝胶对 CR 吸附能力的提高<sup>[19]</sup>。图 6(c) 显示的是冷冻干燥前后水凝胶 BC/PVA 和 BC/PVA/GO/APT 的图片,图 6(d) 显示的是在磁力搅拌下水凝胶对 150mg/L 的 CR 溶液吸附前后的图片,从图中可以清楚地观察到被 BC/PVA/GO/APT 吸附后的溶液明显变得更透明。

2.6.3 理想的吸附剂不仅具有高的吸附能力,还具有良好的可重复使用性。这样既可提高效率,也能降低成本。因此,解吸和可重复使用对于复合吸附剂的商业应用非常重要。如图 6(e) 所示,经过 3 次解吸-吸附循环后,制备的水凝胶 BC/PVA/GO/APT 仍然保持较高的吸附容量。此外,与其它水凝胶 (BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA) 相比,水凝胶 BC/PVA/GO/APT 显示出良好的可重复使用性和稳定性。因此,水凝胶 BC/PVA/GO/APT 可用作稳定、环保、高效的吸附剂。

2.6.4 吸附等温线在描述溶质如何与吸附剂相互作用,优化吸附过程和分析吸附剂分子如何在液相和

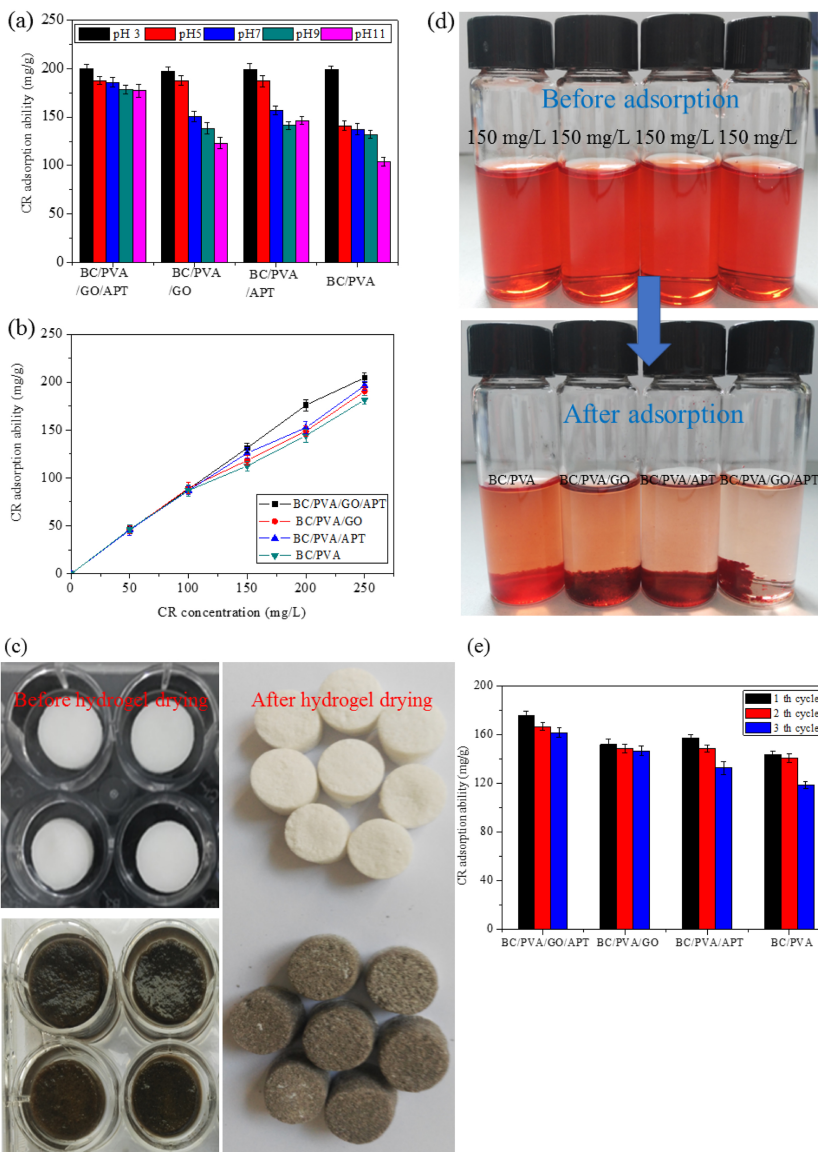


图 6 (a)和(b)分别是 pH 和初始浓度对制备的复合水凝胶吸附能力的影响;(c)水凝胶在干燥前和干燥后的图;  
(d)制备的复合水凝胶在 150mg/L 的 CR 溶液中吸附前和吸附后的图片;(e)水凝胶对 CR 吸附的可重复使用性  
Figure 6 The effect of pH (a) and initial concentration (b) on the CR adsorption ability of the prepared hydrogels;  
preparation of hydrogels before drying and after drying image (c); the images of 150mg/L CR solution before and after  
adsorption by the prepared different hydrogels (d) and the reusability of the prepared hydrogels for CR adsorption (e)

固相之间分布直至吸附达到平衡非常重要<sup>[44]</sup>。因此,选取了 Freundlich、Temin 和 Langmuir 模型<sup>[45,46]</sup>。其方程式如下:

$$\text{Log}Q_e = \text{log}K_F + 1/n\text{log}C_e \tag{4a}$$

$$Q_e = RT/b_T(\text{log}K_T + \text{log}C_e) \tag{4b}$$

$$C_e/Q_e = C_e/Q_{\text{max}} + 1/K_L Q_{\text{max}} \tag{4c}$$

式中,  $C_e$  (mg/L) 和  $Q_e$  (mg/g) 分别是吸附平衡后 CR 溶液的浓度和平衡吸附容量;  $K_F$  ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>) 和 1/n 是与结合能和吸附强度相关的 Freundlich 常数;  $R$  是气体常数[8. 314J/(mol·K)],  $K_T$  (L/g) 是平衡结合常数,  $b_T$  (J/mol) 与吸附热有关;  $Q_{\text{max}}$  (mg/g) 是单层最大覆盖容量;  $K_L$  (L/g) 是通过计算获得的与结合位点相关的 Langmuir 常数。Langmuir 等温模型的一个重要特征是通过无量纲常数霍

表 1 制备的复合水凝胶对 CR 吸附的准一级和准二级动力学模型的拟合参数

Table 1 Kinetic parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for CR adsorption of the prepared composite hydrogels

复合水凝胶	$Q_{e,exp}/$ (mg/g)	准一级动力学			准二级动力学		
		$R^2$	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$ )
30°C							
BC/PVA/GO/APT	173.2694	0.9970	176.3430	0.0458	0.5293	176.8760	$2.27 \times 10^{-4}$
BC/PVA/GO	156.8662	0.9958	152.7185	0.0450	0.5944	159.3673	$2.88 \times 10^{-4}$
BC/PVA/APT	164.8274	0.9832	159.5576	0.0503	0.6815	168.4197	$2.69 \times 10^{-4}$
BC/PVA	134.2569	0.9922	137.1053	0.0481	0.7167	133.7701	$6.35 \times 10^{-4}$
40°C							
BC/PVA/GO/APT	156.2286	0.9909	154.6977	0.0509	0.7622	156.6718	$3.66 \times 10^{-4}$
BC/PVA/GO	134.1664	0.9708	136.5702	0.0453	0.8073	135.0382	$4.35 \times 10^{-4}$
BC/PVA/APT	146.0714	0.9905	150.6001	0.0418	0.7819	145.8364	$3.94 \times 10^{-4}$
BC/PVA	119.9827	0.9849	125.0292	0.0449	0.8011	119.9357	$5.84 \times 10^{-4}$
50°C							
BC/PVA/GO/APT	146.2309	0.9921	143.4340	0.0348	0.6557	147.5301	$2.06 \times 10^{-4}$
BC/PVA/GO	121.4055	0.9980	121.3622	0.0325	0.8330	119.9200	$2.91 \times 10^{-4}$
BC/PVA/APT	124.6023	0.9917	124.3468	0.0362	0.7229	123.4603	$3.04 \times 10^{-4}$
BC/PVA	95.6	0.9937	99.1184	0.0329	0.9328	94.0492	$4.72 \times 10^{-4}$

尔分离因子( $R_L$ )来描述,其方程式如下:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \tag{4d}$$

式中  $C_0$  (mg/g) 是 CR 溶液的初始浓度;  $R_L$  是与吸附是否有利的指标。如果  $0 < R_L < 1$ , 则吸附有利;  $R_L = 1$ , 线性吸附;  $R_L > 1$ , 不利吸附;  $R_L = 0$ , 吸附是不可逆的<sup>[43]</sup>。如表 2 所示, 以初始浓度 250mg/g 为例, 水凝胶 BC/PVA/GO/APT、BC/PVA/GO、BC/PVA/APT 和 BC/PVA 的  $R_L$  值分别为 0.1036、0.0797、0.0881 和 0.0742, 这表明吸附是有利的。Temkin 模型的相关指数  $R^2 > 0.96$ , 表明热量在吸附过程中起着重要作用<sup>[43]</sup>。Freundlich 模型的  $R^2$  高于 Temkin 和 Langmuir 的  $R^2$  值, 因此 Freundlich 等温模型能更合理地描述吸附过程。此外, Freundlich 常数  $1/n < 0.6$ , 这表明吸附容易进行。

表 2 CR 被吸附在复合水凝胶上的拟合吸附等温参数

Table 2 Adsorption isotherm fitting parameters for the adsorption of CR on the prepared composite hydrogels

复合水凝胶	BC/PVA/GO/APT	BC/PVA/GO	BC/PVA/APT	BC/PVA
Langmuir model				
$Q_{max}$ (mg/g)	301.6548	218.5548	254.1735	205.7963
$K_L$ (L/mg)	0.0346	0.0462	0.0414	0.0499
$R^2$	0.9784	0.9913	0.9768	0.9709
Freundlich model				
$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	21.2168	23.7289	19.8219	25.9676
$1/n$	0.5676	0.4665	0.5622	0.4351
$R^2$	0.9993	0.9999	0.9992	0.9993
Temkin model				
$B_T$ (J/mol)	44.1532	56.7432	45.3034	61.5191
$K_T$ (L/g)	0.4877	0.5621	0.4377	0.6901
$R^2$	0.9747	0.9919	0.9733	0.9685

2.6.5 为了研究温度对吸附过程的影响,考察了由热力学分配系数  $K_d$  所确定的吉布斯自由能( $\Delta G^0$ )、焓( $\Delta H^0$ )和熵( $\Delta S^0$ )的变化,其方程式如下:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (5a)$$

$$\Delta G^0 = -RT \log K_d \quad (5b)$$

$$\log K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (5c)$$

式中,  $C_e$  (mg/L) 和  $Q_e$  (mg/g) 分别是吸附平衡后 CR 溶液的浓度和平衡吸附容量;  $R$  是气体常数 [8.314J/(mol·K)];  $T$  (K) 是绝对温度。计算获得的热力学参数见表 3。负的  $\Delta H^0$  表明吸附过程是放热的,而负的  $\Delta S^0$  表明吸附导致吸附剂和 CR 溶液之间界面处的随机性降低。负的  $\Delta G^0$  表明,该过程放热所引起的熵增加要比吸附自身导致的熵减少更大,即包括反应环境在内的整个系统的总熵仍在增加。这一结果符合热力学第二定律。此外,随着温度从 303K 增加到 323K,  $\Delta G^0$  由较高的负值向较低的负值变化,这表明在较低的温度下,吸附更快速,并且自发性更强<sup>[47,48]</sup>。这些结果与吸附动力学分析结果一致。

表 3 CR 被吸附在复合水凝胶上的拟合热力学参数

Table 3 Thermodynamic fitting parameters of the prepared composite hydrogels for CR adsorption process

复合水凝胶	$\Delta G^0$ (kJ/mol)			$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol)	$R^2$
	303k	313k	323k			
BC/PVA/GO/APT	-4710.7089	-3312.5764	-2687.9807	-35498.9602	-101.9595	0.9976
BC/PVA/GO	-3254.0398	-1853.5814	-1168.2535	-34988.3728	-105.0502	0.9947
BC/PVA/APT	-3893.0680	-2594.2438	-1349.6473	-42453.9936	-127.2287	0.9999
BC/PVA	-1799.5611	-1054.7035	-236.5796	-32571.4175	-101.2256	0.9892

### 3 结论

通过简单的冻融循环方法制备了复合水凝胶 BC/PVA/GO/APT。该复合水凝胶可有效去除刚果红染料(204.71mg/g)。FTIR 和 XRD 的分析表明,BC、PVA、GO 和 APT 之间形成了氢键以及强相互作用。SEM、BET、TG 和 DSC 的结果表明,GO 和 APT 的引入不仅增加了水凝胶的比表面积,还提高了水凝胶的热稳定性。吸附动力学和吸附等温线表明,吸附过程遵循准一级动力模型( $R^2 > 0.98$ )和 Freundlich( $R^2 > 0.99$ )等温模型。热力学结果显示,吸附过程是自发的、放热的有利吸附。水凝胶对 CR 的去除能力受初始浓度、pH 和温度的影响,其吸附机制主要是物理吸附。此外,制备的水凝胶经 3 次解吸-吸附循环后,仍表现出良好的 CR 去除能力。因此,复合水凝胶 BC/PVA/GO/APT 有望用作酸性染料废水处理中环保、低成本的吸附剂。

### 参考文献:

- [1] Sanjay K. Sharma. Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater: Research Trends and Applications. USA: Scrivener Publishing Wiley, 2015: 1~459.
- [2] Wang C Y, Zeng W J, Jiang T T, et al. Separation & Purification Technology, 2018(Available online 30 April 2018).
- [3] Wang F, Pan Y, Cai P, et al. Bioresource Technol, 2017, 241:482~490.
- [4] Jin X, Xiang Z, Liu Q, et al. Bioresource Technol, 2017, 244(Pt 1):844.
- [5] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Nat Rev Mater, 2016, 1(5):16018.
- [6] Yakout A A, Elsokkary R H, Shreadah M A, et al. Carbohydr Polym, 2017, 172:20.
- [7] Ramteke L P, Gogate P R. Sep Purif Technol, 2016, 163:215~227.
- [8] Ran Y, Li H, Mu H, et al. Water Res, 2016, 95:59~89.
- [9] Tao X, Li K, Yan H, et al. Environm Pollut, 2015, 209:21~29.
- [10] Sun X, Yang L, Li Q, et al. Chem Eng J, 2014, 241(1):175~183.

- [11] Chen S, Huang Y. *Mater Lett*, 2015, 142:235~237.
- [12] Shen W, Chen S, Shi S, et al. *Carbohydr Polym*, 2009, 75(1):110~114.
- [13] Ion V A, Părvulescu O C, Dobre T. *Appl Surface Sci*, 2015, 335:137~146.
- [14] Li G, Sun K, Li D, et al. *Colloids & Surfaces A Physicochem Eng Asp*, 2016, 509:408~414.
- [15] Stoicaguzun A, Stroescu M, Jinga S I, et al. *Int J Biol Macromol*, 2016, 91:1062~1072.
- [16] Kim T H, An D B, Oh S H, et al. *Biomaterials*, 2015, 40:51~60.
- [17] Deshmukh K, Ahamed M B, Deshmukh R R, et al. *Polym-Plast Technol Eng*, 2015, 223(8):913~923.
- [18] Guo Y, Duan B, Cui L, et al. *Cellulose*, 2015, 22(3):2035~2043.
- [19] Dai H, Huang Y, Huang H. *Carbohydr Polym*, 2017, 185:1~11.
- [20] Pourjavadi A, Nazari M, Kabiri B, et al. *Rsc Adv*, 2016, 6(13):10430~10437.
- [21] Dai H, Huang H. *Cellulose*, 2016, 24(1):1~16.
- [22] Haden W L, Schwint I A. *Ind Eng Chem*, 1967, 59(9):58~69.
- [23] Mu B, Wang A. *Journal of Environ Chem Eng*, 2016, 4(1):1274~1294.
- [24] Xing R, Pan F, Zhao J, et al. *Rsc Adv*, 2016, 6(17):14381~14392.
- [25] Yi L, Kang Y, Mu B, et al. *Chem Eng J*, 2014, 237(2):403~410.
- [26] Hestrin S, Schramm M. *Biochem J*, 1954, 58(2):345.
- [27] Huang X, Zhan X, Wen C, et al. *J Mater Sci Technol*, 2018, 34(5):855~863.
- [28] Gan L, Shang S, Hu E, et al. *Appl Surface Sci*, 2015, 357:866~872.
- [29] Xia Liu, Xuetao Xu, Sun Ju, et al. *Chem Eng J*, 2018, 343:217~224.
- [30] Dai H, Ou S, Liu Z, et al. *Carbohydr Polym*, 2017, 169:504~514.
- [31] Wang X, Guo C, Hao W, et al. *Int J Biol Macromol*, 2018, 118(Part A):722~730.
- [32] Liu D, Bian Q, Li Y, et al. *Compos Sci Technol*, 2016, 129:146~152.
- [33] Du R, Zhao F, Peng Q, et al. *Carbohydr Polym*, 2018, 194:200~207.
- [34] Islam M S, Rahaman M S, Yeum J H. *Carbohydr Polym*, 2015, 115:69~78.
- [35] Guan Y, Bian J, Peng F, et al. *Carbohydr Polym*, 2014, 101(1):272~280.
- [36] Pan D, Fan Q, Fan F, et al. *Sep Purif Technol*, 2017, 177:86~93.
- [37] Huang W, Shen J, Li N, et al. *Polym Eng Sci*, 2015, 55(6):1361~1366.
- [38] Qiao K, Zheng Y, Guo S, et al. *Compos Sci Technol*, 2015, 118:47~54.
- [39] Dinu M V, Prádný M, Drăgan E S, et al. *J Polym Res*, 2013, 20(11):1~10.
- [40] And M K, Jaroniec M. *Chem Mater*, 2001, 13(10):3169~3183.
- [41] Yong K, Jia Y, Wang Z L, et al. *Appl Clay Sci*, 2009, 46(4):358~362.
- [42] Usman A, Hussain Z, Riaz A, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 153:592~599.
- [43] Chahkandi M. *Materials Chem Phys*, 2017, 202:340~351.
- [44] Buckley C A. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 1992, 25(10):203~209.
- [45] Freundlich H. *J Phys Chem*, 1906, 57:385~470.
- [46] Langmuir I. *J Chem Phys*, 1918, 40(9):1361~1403.
- [47] Alkan, Demirbas, Dogan. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 101(3):388~396.
- [48] Vimonses V, Lei S, Jin B, et al. *Appl Clay Sci*, 2009, 43(3):465~472.

# Studies on Preparation of Enhanced Bacterial Cellulose/Polyvinyl Alcohol Hydrogels

JIAO Cai-zhen<sup>1</sup>, DING Ling<sup>2</sup>, CHEN Xin<sup>1</sup>, ZHANG Ji<sup>1, 2\*</sup>

(1. *College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;*

2. *Bioactive Products Engineering Research Center for Gansu Distinctive Plants, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

**Abstract:** Bacterial cellulose-based hydrogels are considered to have potential applications in wastewater treatment owing to their loose porous and environmental friendliness. In this research, we utilize the graphene oxide and the attapulgite to enhance the adsorption performance of bacterial cellulose/polyvinyl alcohol composite hydrogel, and have tested it with the dye congo red (CR) as an example. The FTIR, XRD, SEM, BET and TG-DSC analysis results indicate that after the enhanced hydrogel has better hydrophilicity, larger specific surface area and good thermal stability. In the adsorption tests, we find the adsorption exhibited a pseudo-first-order kinetics and Freundlich isothermal. The enhanced hydrogel has a better swelling property and thus higher adsorption capacity, especially under acidic conditions. In addition, the prepared hydrogels show reusability for the efficient removal of CR. Consequently, our hydrogels are expected to be used as adsorbents in acid dye wastewater treatment.

**Key words:** Bacterial cellulose; Polyvinyl alcohol; Graphite oxide; Attapulgite; Adsorption; Congo red