

Dye Decolorization and Dissolved Oxygen Properties of Sodium Alginate/Carbon Nanotubes Microsphere to Methyl Orange[#]

Tian Liu¹, Fangchang Tsai^{1*}, Ning Ma¹, Chi Zhang¹, Weiping Liao¹, Wei Zhou¹, Sheng Wen², Hanwen Xiao¹, Tao Jiang¹

¹Ministry of Education, Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Faculty of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan

²Faculty of Chemistry and Material Science, Xiaogan University, Xiaogan
Email: 961873647@qq.com; tfc0323@gmail.com

Received: Aug. 30th, 2011; revised Oct. 3rd, 2011; accepted Oct. 9th, 2011.

Abstract: In this thesis, the author prepare SA-Ca and SA/ MWNTs-Ca by dispersing MWNTs into aqueous solution of SA to calcification and test their adsorption ability to methyl orange(the azo dye), in order to study the adsorption ability about SA-Ca with different content of MWNTs and the perfect mix of MWNTs. The experiment results show that the adsorption ability of SA-Ca to MO is low, but when the concentration of MWNTs is 0.18 percent, the adsorption ability is eight times higher than before and the pH values and electric conductivity of MO change as well.

Keywords: Sodium Alginate; Multi-Wall Carbon Nanotube (MWNTs); Methyl Orange; Adsorption

包埋碳纳米管海藻酸钠凝胶球的制备及对甲基橙吸附性能研究[#]

刘甜¹, 蔡芳昌^{1*}, 马宁¹, 张驰¹, 廖伟平¹, 周威¹, 文胜², 肖汉文¹, 蒋涛¹

¹功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉

²孝感学院化学与材料科学学院, 孝感

Email: 961873647@qq.com; tfc0323@gmail.com

收稿日期: 2011年8月30日; 修回日期: 2011年10月3日; 录用日期: 2011年10月9日

摘要: 本文将碳纳米管(MWNTs)分散到海藻酸钠(SA)水溶液中钙化制得复合凝胶球, 对偶氮染料甲基橙进行吸附试验, 研究了包埋不同含量 MWNTs 的凝胶球的吸附特点及最佳配比。试验结果表明: SA-Ca 凝胶球对甲基橙去除率较低, 当 MWNTs 的浓度为 0.18%时凝胶球的吸附性能提高了近 8 倍; MO 溶液的 pH、电导率也发生了变化。

关键词: 海藻酸钠; 多壁碳纳米管; 甲基橙; 吸附

1. 引言

随着染料工业的发展, 其生产废水已成为主要的水体污染源。印染废水具有溶解度高、色度高、毒性大、难降解^[1], 组成复杂多变, 分布面广等特点^[2]。因

此, 染料废水的高效处理对环境保护具有重要的意义。吸附法^[3], 由于其处理后水质好且稳定, 没有二次污染, 在染料废水处理中具有重要的地位。

自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima^[4]发现碳纳米管 (CNT) 并能够批量生产以来^[5], CNT 这种新型材料在性能和应用方面得到了广泛的研究, 如: 力学^[6]、电^[7]、光^[8]等都有显著的提升。近年来, 由于多壁碳纳米管

[#]基金项目: 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室开放基金(430-046028), 湖北省高等学校青年教师深入企业行动计划项目(XD20100572), 湖北大学校自然科学基金(430-2091400)。

(MWNTs)有很大的比表面积($150\sim 3000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[9])和不同层次的孔径结构,其内孔和外壁都具有吸附作用^[10],近年来已有人将碳纳米管应用于环境保护领域,周庆祥等^[11]综述了碳纳米管对多种环境污染化合物有较高的回收率。

研究表明,碳纳米管对有机体与人体具有一定毒性^[12];碳纳米管与有机物之间的相互作用力会极大地影响有机物在环境中的迁移、生物可利用性和环境危害性^[13]。我们前期的研究表明,MWNTs对甲基橙具有高效的吸附性,6小时有色甲基橙溶液就已澄清透明,但MWNTs存在容易分散、损失及过滤操作复杂等缺点。

海藻酸钠(SA)是良好的高分子絮凝剂,具有较好的吸附性能,被广泛用于污水处理方面。利用SA对MWNTs良好的分散固定作用,本文制备了一种可回收、重复使用、无毒环保的SA/MWNTs-Ca复合凝胶球,研究了复合凝胶球对甲基橙(MO)溶液的吸附性能,对处理印染废水具有一定的指导意义。

2. 方法

2.1. 仪器和试剂

主要仪器设备:超声波清洗器(KQ-50B型,昆山舒美超声仪器有限公司);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器;真空干燥箱(DZF-6020型,上海索谱仪器有限公司);HZY-A200电子天平、紫外可见分光光度计(UV762,上海精密科学仪器有限公司);电导率仪(DPS-12A,上海理达仪器厂);pH计(上海宇隆仪器有限公司);pH电极(E-201-9)。

主要试剂:海藻酸钠(AR,天津市福晨试剂有限公司);无水氯化钙(AR,成都市科龙化工有限公司);甲基橙(AR,天津市福晨试剂有限公司);多壁碳纳米

管。注:实验用水均为去离子水。

2.2. 微球的制备

取五个同规格的250 mL烧杯,分别准确量取150 mL的去离子水,再分别将3 g海藻酸钠溶解于150 mL水中,配制出同样的5份2%(w/v)的SA水溶液。分别往混合溶液里加入0 g、0.09 g、0.18 g、0.27 g、0.36 g的MWNTs,配比方案和标识如表1所示,应用超声辅助振荡的方法将其混合均匀,从而制备出不同配比的SA/MWNTs溶液。用注射器取上述溶液滴入适量的10%CaCl₂溶液中固化为钙凝胶球(SA/MWNTs-Ca),待固化完全后取出置于烧杯中,加入过量蒸馏水浸泡,同时进行磁力搅拌24 h,然后用去离子水反复冲洗,脱盐2 h,去除表面残留的无机盐和其它杂质,在真空干燥箱中设置温度为50℃干燥24 h,最终得到直径约为1.0~3.0 mm的SA-Ca和SA/MWNTs-Ca凝胶球备用。

2.3. 实验方法

配制20 mg/L的MO溶液作为储备液备用,探讨SA和MWNTs的不同配比、吸附时间等对MO去除率的影响。

2.3.1. 微球吸水率

从脱盐后的微球中任意挑出20颗,用滤纸擦干表面的水分,用电子天平准确称量出微球的重量,分别于50℃真空干燥箱中干燥直至恒重,并称出微球干燥后的质量,含水率计算如下:

$$\text{Moisture content (\%)} = \left(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}} \right) / W_{\text{wet}} \times 100\%$$

式中, W_{wet} 为微球干燥前质量, W_{dry} 为微球干燥后质量。

Table 1. The composites of SA/MWNTs-Ca
表 1. 不同配比的 SA/MWNTs-Ca 凝胶球

序号	标识	Sodium alginate (% w/v)	MWNTs (% w/v)	CaCl ₂ (% w/v)
1	SA ₂ /MWNTs ₀	2	0	10
2	SA ₂ /MWNTs _{0.06}	2	0.06	10
3	SA ₂ /MWNTs _{0.12}	2	0.12	10
4	SA ₂ /MWNTs _{0.18}	2	0.18	10
5	SA ₂ /MWNTs _{0.24}	2	0.24	10

2.3.2. 测定甲基橙溶液最大吸收波长

采用分光光度法在分光光度计上测定好 MO 浓度，以及对该甲基橙溶液进行紫外 - 可见光全波长光谱扫描，获得最大吸收波长。并在试验前绘制吸光度与 MO 浓度的标准曲线。

2.3.3. 包埋碳纳米管海藻酸钠凝胶球对甲基橙的吸附

在一定温度下，准确称取 0.60 g 的 SA-Ca 和 SA/MWNTs-Ca 凝胶球，分别加入到 15 mL 的甲基橙溶液中，取上层澄清液测吸光度。根据吸附前后溶液中甲基橙浓度的变化，计算脱色率。MO 脱色率计算公式如下：

$$\text{Decoloration percentage (\%)} = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中， A_0 为最初测定的 MO 溶液的吸光度， A 为不同时间下测定的 MO 溶液的吸光度。

2.3.4. pH 的测定

先用标准液对 pH 计进行校准，然后在室温条件下，用注射器小心取出上层清液用 pH 计测定溶液的 pH。

2.3.5. 不同投射比电导率的测定

在室温条件下，用注射器小心取出上层清液用电导率仪测定不同投射比电导率。

3. 结果与讨论

3.1. 凝胶微球的形成

在形成 SA/MWNTs 复合凝胶球的过程中， Ca^{2+} 作为交联剂与海藻酸钠分子中的 -COO- 结合，使 SA/MWNTs 复合液的液滴交联成空间网状结构，进而固化成球，将 MWNTs 粉末分散固定于其中，形成 SA/MWNTs 复合凝胶球，如图 1 所示。

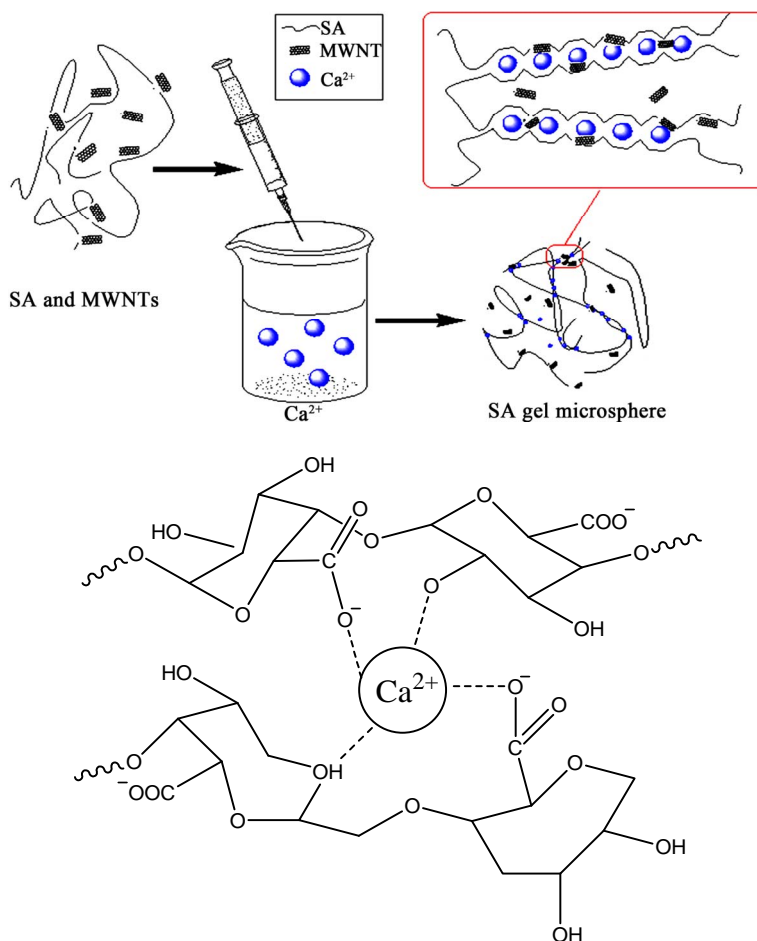


Figure 1. Schematic evolution of the SA and MWNTs of microsphere as a function of the calcium chloride
图 1. 海藻酸钠/碳纳米管与 CaCl_2 的交联

3.2. 吸水率

如表 2 所示, $SA_2/MWNTs_0$ 的吸水率达 95.04%, 加入碳纳米管后, 吸水率在 $SA_2/MWNTs_{0.12}$ 处出现峰值, 为 94.97%。说明海藻酸钠本身就是很好的吸水材料, 而碳纳米管虽然有很大的比表面积和较多的亲水基团, 可以增加微球的吸水能力, 但它阻碍了海藻酸钠的吸胀吸水性能, 最终 $SA/MWNTs-Ca$ 凝胶球的吸水率都略有降低。可推断碳纳米管的含量为 0.12% 时, 它在海藻酸钠中的分散相对均匀, 对凝胶球有效比表面积的增加趋于饱和。

3.3. 最大吸收波长

图 2 为采用分光光度法在分光光度计上测定 MO 浓度, 对该甲基橙溶液进行紫外 - 可见光全波长光谱扫描测, 得最大吸收波长为 460 nm, 并绘制吸光度与 MO 浓度的标准曲线。

Table 2. Water absorption of the composites of SA/MWNTs
表 2. 不同含量 SA/MWNTs-Ca 凝胶球的吸水率

序号	m(SA)/m(MWNTs)	moisture content(%)
1	$SA_2/MWNTs_0$	95.04%
2	$SA_2/MWNTs_{0.06}$	94.75%
3	$SA_2/MWNTs_{0.12}$	94.97%
4	$SA_2/MWNTs_{0.18}$	94.68%
5	$SA_2/MWNTs_{0.24}$	94.41%

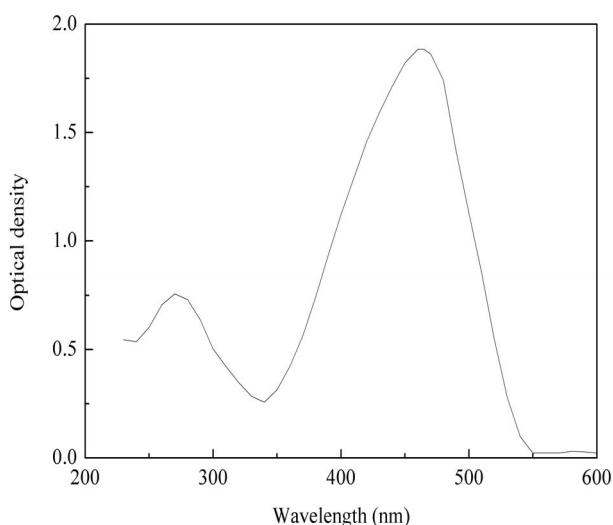


Figure 2. UV-vis spectra of methyl orange solution
图 2. 甲基橙溶液的紫外可见光谱

3.4. 包埋碳纳米管海藻酸钠凝胶球对甲基橙的吸附

从图 3 中可以看出, 海藻酸钠凝胶球对甲基橙有吸附作用, 但吸附不稳定, 受外界环境影响较大, 添加了 MWNTs 的凝胶球的吸附脱色性能显著提高, 原因是 MWNTs 有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 有利于对有机物分子的吸附; 此外 MWNTs 表面的含氧官能团有利于对极性有机物甲基橙的吸附。在 120 小时内 $SA_2/MWNTs_{0.12}$, $SA_2/MWNTs_{0.18}$ 的吸附随时间呈稳定的增长, 分别达 95.6% 和 91.6%, 且都高于 $SA_2/MWNTs_{0.06}$, 之后 $SA_2/MWNTs_{0.18}$ 的脱色率略有降低, $SA_2/MWNTs_{0.12}$ 的脱色率略有升高。 $SA_2/MWNTs_{0.24}$ 快速脱色能力强, 在 48 小时脱色率达 96.4%, 随时间延长, 吸附作用出现明显的波动, 脱色率低于 $SA_2/MWNTs_{0.12}$ 。出现上述现象的可能原因有: MWNTs 含量较低时, 海藻酸钠的相对含量较大, 增加了其吸附在 MWNTs 表面活性点位的机会, 减少了 MWNTs 的有效吸附活性点位; MWNTs 含量过高时, 由于表面官能团的存在会增大扩散阻力, 增加了有机物吸附到 MWNTs 上的难度, 另外 MWNTs 的含量过高、超过海藻酸钠的分散能力时, MWNTs 会发生团聚, 导致形成大量的堆积孔结构, 引发强烈的毛细凝聚, 即物理吸附。所以 $SA_2/MWNTs_{0.24}$ 在开始有强烈的吸附, 但吸附极不稳定, 且最终的吸附效果不是最好, 而 MWNTs 在 0.12%~0.18% 的范围内有利于吸附。

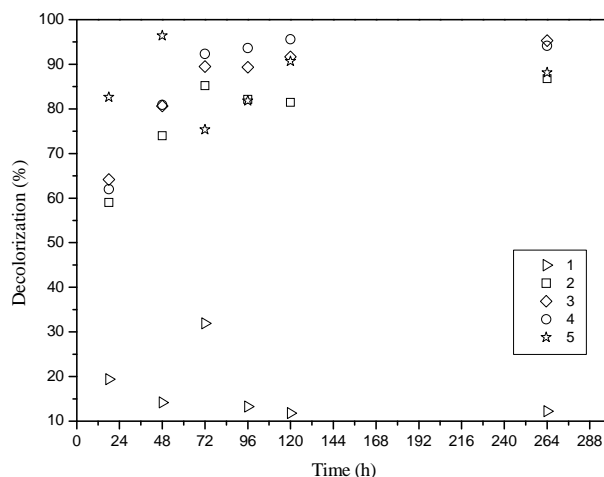


Figure 3. Adsorption decolorization rate of methyl orange
图 3. 甲基橙的脱色率

3.5. 上层清液的 pH

图 4 显示出各阶段溶液的 pH 从高到低, MWNTs 的含量依次为 0.24%、0、0.12%、0.06%、0.18%。可能的原因是海藻酸钠上的酚羟基和 MWNTs 表面含有的大量羧基使溶液的 pH 降低。由于碳纳米管的含量和分散状况的差异, 有效羧基和酚羟基的含量不同, 由图可以看出 MWNTs 含量为 0.18% 时溶液的 pH 最小且较稳定, 可见其有效羧基和酚羟基的含量最大, 吸附效果最稳定。

3.6. 电导率

由图 5 可观察到在进行吸附前, 甲基橙溶液的电导率为 0.015 ms/cm, 在吸附进行的 18 小时内, 电

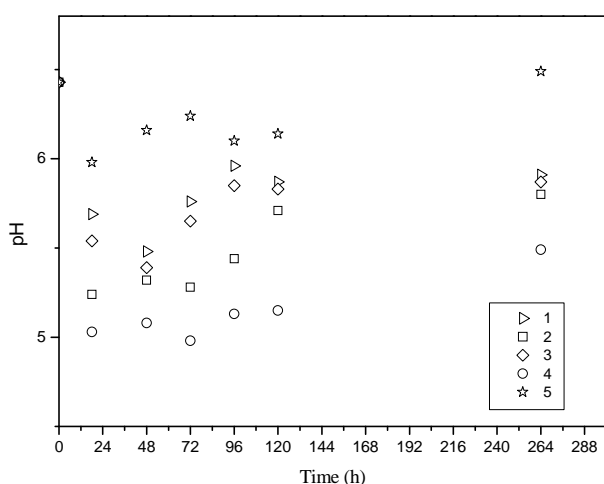


Figure 4. The pH of the adsorption process
图 4. 吸附过程中的 pH

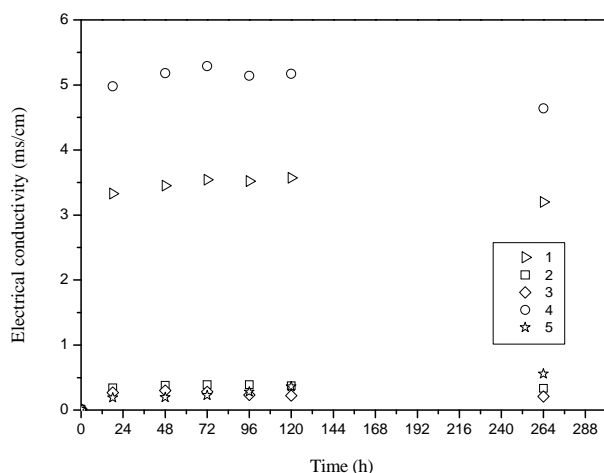


Figure 5. The conductivity of the adsorption process
图 5. 吸附过程中的电导率

导率相对有非常明显的变化, 之后电导率的变化较微弱。而 MWNTs 含量为 0.18% 时电导率最大, 其次是不含 MWNTs 时的电导率, 在 72 小时分别为 5.29 ms/cm, 3.54 ms/cm。另外三种凝胶球脱色后溶液的电导率都相近且都很小, 在 0.5 ms/cm 以下。可能的原因: 一是如上所述, MWNTs 表面的基团与甲基橙反应生成小分子而电离; 二是海藻酸钠分子中, 未被 Ca^{2+} 固化交联的 -COONa 电离, 所以溶液的电导率会增加。而 MWNTs 含量为 0.06%, 0.12%, 0.24% 的凝胶球自身对离子有较好的吸附性能, 所以溶液的电导率不高。

4. 结论

用 2% 的 SA 水溶液分散不同含量的 MWNTs, 在 CaCl_2 水溶液中固化成凝胶球, 对浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液进行吸附脱色试验, 并对吸附过程进行了表征, 探讨了凝胶球吸附的机理。研究表明, 加入了 MWNTs 的凝胶球的吸附能力显著升高, 且具有稳定性; 当 MWNTs 含量为 0.18% 时, 凝胶球吸附甲基橙的效果最好, 在 72 小时达到较高的值, 72 小时后随时间变化不大。以此为参考可以得到凝胶球吸附甲基橙的最佳条件, 对污水处理的环境保护有重要意义。

参考文献 (References)

- [1] 杨帆, 宋小杰, 韦文美. 新型材料应用于染料废水吸附[J]. 科技性息, 2009, 26(19): 13-14.
- [2] 梁生荣, 张君涛, 丁丽芹等. 润滑油金属清净剂合成机理的剖析[J]. 石油炼制与化工, 2005, 25(7): 50-53.
- [3] 陆朝阳, 沈莉莉, 张全兴. 吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(3): 12-16.
- [4] Sumiojijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [5] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, 1992, 358(6383): 220-222.
- [6] S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park and D. A. Schiraldi. Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites. Polymer, 2002, 43(5): 1701-1703.
- [7] F. C. Tsai, C. M. Shu, L. C. Tsai, et al. Carbon nanotube industrial applications, carbon nanotubes applications on electron devices. In: J. M. Marulanda (Ed.), Carbon nanotubes/book 2. Rijeka: InTech-Open Access Publisher, 2011, 17: 387-404.
- [8] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, et al. Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites. Advanced Materials, 1999, 11(15): 1281-1285.
- [9] X. Y. Zhu, S. M. Lee, Y. H. Lee, et al. Adsorption and desorption of an O_2 molecule on carbon nanotubes. Physical Review Letters, 2000, 85: 2757-2760.
- [10] 王环颖, 李文军, 庄媛等. 碳纳米管吸附去除工业废水中亚甲基蓝的研究[J]. 2009, 26(6): 1665-1667.
- [11] 周庆祥, 肖军平, 汪卫东等. 碳纳米管应用研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 750-754.

- [12] A. Helland, P. Wick, A. Koehler, et al. Reviewing the environmental and humanhealth knowledge base of carbon nanotubes. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115(8): 1125-1131.
- [13] K. Yang, B. S. Xing. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2): 529-537.