

# Studies of the Adsorption Properties of Methylene Blue onto GO/Soybean Curd Composites

Zhao Zhang<sup>1</sup>, Yanhui Li<sup>1,2\*</sup>, Qi Li<sup>1</sup>, Qiuju Du<sup>1</sup>, Kunyan Sui<sup>1</sup>, Dechang Wang<sup>2</sup>, Cuiping Wang<sup>2</sup>, Hongliang Li<sup>1</sup>, Yanzhi Xia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, The Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao Shandong

<sup>2</sup>College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: \*liyanhui@qdu.edu.cn

Received: Feb. 7<sup>th</sup>, 2018; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2018; published: Feb. 28<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Graphene oxide (GO) was prepared by the method of hummers, which was mixed with hot soybean milk according to a certain proportion, then adding an appropriate amount of curing agent (gluconolactone) into the mixture to form the graphene oxide/tofu. After freeze-drying, the loose and porous graphene oxide/tofu complex (GOT) was prepared. The morphology and physicochemical properties of GOT were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). A series of experiments were carried out to research the effects of the content of GO, pH, amount of adsorbent, contact time and temperature on the adsorption of methylene blue (MB) on GOT. The experimental results showed that GOT can effectively adsorb MB in solution and the equilibrium adsorption data were well fitted to the Langmuir model. The adsorption kinetic study revealed that the pseudo-second-order model can accurately describe the adsorption data of GOT to MB better and the thermodynamic parameters indicated that the adsorption was an endothermic and spontaneous process.

## Keywords

Graphene Oxide, Soybean Curd, Adsorption, Methylene Blue

# 氧化石墨烯/豆腐复合材料吸附亚甲基蓝的研究

张 昭<sup>1</sup>, 李延辉<sup>1,2\*</sup>, 李 奇<sup>1</sup>, 杜秋菊<sup>1</sup>, 隋坤艳<sup>1</sup>, 王德昌<sup>2</sup>, 王翠苹<sup>2</sup>, 李洪亮<sup>1</sup>, 夏延致<sup>1</sup>

<sup>1</sup>青岛大学纤维新材料国家重点实验室培育基地, 山东 青岛

<sup>2</sup>青岛大学机电工程学院, 山东 青岛

\*通讯作者。

文章引用: 张昭, 李延辉, 李奇, 杜秋菊, 隋坤艳, 王德昌, 王翠苹, 李洪亮, 夏延致. 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. DOI: 10.12677/ms.2018.82014

Email: \*liyanhui@qdu.edu.cn

收稿日期: 2018年2月7日; 录用日期: 2018年2月20日; 发布日期: 2018年2月28日

## 摘要

利用改性hummers法制备了氧化石墨烯(GO), 然后将其与热豆浆按一定比例混合, 并加入适量固化剂(葡萄糖酸内酯)形成氧化石墨烯/豆腐, 再通过冷冻干燥制成了疏松多孔的氧化石墨烯/豆腐复合物(GOT)。采用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对GOT的形态和物理化学性质进行了表征, 并通过一系列实验研究了GO含量、溶液pH、吸附剂加入量、接触时间和温度等因素对GOT吸附亚甲基蓝(MB)的影响。实验结果表明, GOT能够有效吸附溶液中的MB, 平衡吸附数据符合Langmuir模型; 吸附动力学研究显示准二级动力学模型能更准确的描述GOT对MB的吸附数据; 热力学参数则说明该吸附是一个吸热和自发的过程。

## 关键词

氧化石墨烯, 豆腐, 吸附, 亚甲基蓝

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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

Open Access

## 1. 引言

随着现代工业文明的快速发展, 染料被越来越广泛地应用于生产中, 例如皮革、化妆品、造纸、印刷、电镀和医药等各行各业[1], 然而由此而产生的染料污染却给人类社会和自然界造成了极大的危害。染料废水色度深, 有机污染物含量高, 生物毒性大, 而且染料大多抗光解、抗氧化性强, 难以自然降解, 因此对自然环境的危害非常大[2]。此外, 染料对于人身体的血液系统以及肝脏和骨髓造血等, 都是有损害的[3]。其中, 亚甲基蓝(MB)作为一种有机物, 被广泛应用于化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等方面, 有毒性。因此去除水中过量的 MB 是非常必要的。目前用于去除水生环境中的染料的方法有很多, 例如吸附、化学凝聚、膜分离和生物处理等方法。在这些方法中, 吸附由于其具有的高效率, 低成本和操作简单等优点而备受推崇。常用作吸附水溶液中染料的吸附剂有稻壳[4]、椰壳炭[5]、碳纳米管[6]、活性炭[7]等。

氧化石墨烯(GO)是一种新型的碳纳米材料, 其在拥有良好机械强度的同时, 还具有丰富的含氧官能团和巨大的比表面积[8], 并且它可以相对容易的通过天然石墨的化学剥离工艺实现批量生产。有文献报道 GO 已经被用于废水处理, 并表现出了优良的吸附能力。然而从溶液中分离出 GO 却是十分困难, 因而直接用 GO 作为吸附剂会有造成水环境二次污染的风险。为了解决这一问题, 新型氧化石墨烯基材料开始被研究并受到关注。

用含有丰富蛋白质的黄豆制作成的豆腐, 同样拥有丰富的含氧官能团, 且易于成型, 不溶于水, 可沉淀分离。因此我们选择用豆腐作为载体来固定由改性 hummers 法制备的 GO, 利用传统的豆腐制作工艺制备了氧化石墨烯/豆腐复合材料(GOT), 并通过冷冻干燥进一步增大了材料的比表面积。本实验采用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对 GOT 的形态和物理化学性质进行了表征, 并通

过一系列实验系统地研究了溶液 pH、吸附剂加入量、接触时间和温度等因素对 GOT 吸附 MB 的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 主要原料与仪器

膨胀石墨：山东省青岛市恒胜石墨有限公司；高锰酸钾(分析纯)、硝酸钠(分析纯)、浓硫酸(98 wt%)、盐酸、过氧化氢(30 wt%)：中国国药集团化学试剂有限公司；生黄豆、食品级葡萄糖酸内酯：山东省青岛市麦岛农贸市场；亚甲基蓝( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ，纯度 > 98.5%)：天津化学试剂制造有限公司。所有溶液都是用去离子水配制的。

双杰 JJ-BC 电子天平，上海吉昌/上仪 HWY-2 恒温油浴箱，光和智慧 TG-16B 台式离心机，九阳豆浆机，85-2 数显恒温磁力搅拌器，THZ-82A 数显水浴恒温振荡器，TU-1810 紫外可见分光光度计，PHS-3C 型精密 pH 计等。

### 2.2. GO 的制备

GO 是利用膨胀石墨通过改性 hummers 法[9]制备而成的。将膨胀石墨(2.5 克)加入冰浴中的  $KMnO_4$  (15 g)、 $NaNO_3$  (2.5 g)与  $H_2SO_4$  (115 mL, 98 wt%)的混合物中，混合均匀后保持 273 K 放置 24 小时。然后在 308 K 下持续搅拌混合物 30 分钟，并加入去离子水缓慢稀释混合物，反应温度迅速上升到 371 K 并保持 15 分钟。当加入适量 30%的  $H_2O_2$  后，混合液的颜色变成黄色。将混合物用 HCl (5%)和去离子水多次洗涤以去除金属离子，然后将混合物离心，同时用去离子水漂洗，反复数次，直到液体的 pH 为中性，最后在室内干燥后，即得所需 GO。

### 2.3. GOT 的制备

GOT 是通过传统的豆腐制作工艺制备而成的。将一定量的生黄豆在去离子水中浸泡一段时间后，用豆浆机将其打成豆浆，去除沉积物后取其浊液，加入适量 GO 与固化剂(葡萄糖酸内酯)，搅拌均匀后加热至约 353 K，液体凝固形成絮状物，此时停止加热并冷却至室温，然后用滤网包裹凝固物压出水分后，形成块状的氧化石墨烯/豆腐，再通过冷冻干燥形成疏松多孔的氧化石墨烯/豆腐复合材料(GOT)。制备 GO 含量为 0 wt%，5 wt%，10 wt%，15 wt%和 20 wt%的 GOT。

### 2.4. 样品的表征

利用扫描电子显微镜(JEOL JSM-7800F)对 GOT 以及不含 GO 的冷冻干燥豆腐的表面形貌进行了表征，通过傅里叶变换红外光谱仪(AVATAR360)对 GOT 的表面官能团进行了分析。波数范围在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  之间。

### 2.5. 吸附实验

先配制 1000 mg/L 的 MB 原始溶液，通过适当稀释制备具有不同初始浓度的 MB 溶液。吸附实验在 50 mL 的锥形瓶中进行，里面加入 20 mg 吸附剂(GOT)和 20 mL 不同初始浓度的 MB 溶液，然后将锥形瓶放置在水浴恒温振荡器中，温度保持在 298 K，持续振荡 24 小时以使其达到吸附平衡。为确保实验所得数据的准确性，所有实验至少重复 3 次。吸附平衡后，用紫外可见分光光度计测定溶液中剩余 MB 的浓度，GOT 的吸附容量用下面的公式计算：

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (1)$$

其中， $C_0$ 和  $C_e$ 分别是 MB 的初始浓度(mg/L)和平衡浓度(mg/L)， $m$  吸附剂的质量(g)， $V$  是溶液的体积(mL)。

为比较不同 GO 含量的 GOT 的吸附效果, 取 GO 含量为 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% 和 20 wt% 的 GOT 各 20 mg, 分别加入 5 个装有 20 mL MB 溶液(初始浓度为 60 mg/L)的锥形瓶中进行吸附实验。通过将相同质量(20 mg)的吸附剂(GOT)加入初始浓度相同但溶液的初始 pH 不同(调节溶液的初始 pH 从 2 到 11)的 MB 溶液中探究 pH 值对 MB 吸附影响。研究吸附剂加入量对吸附效果的影响则通过分别用不同质量的吸附剂(10~50 mg)吸附 20 mL 初始浓度为 150 mg/L 的 MB 溶液来进行。研究接触时间的影响时, 在 400 mL 的烧杯中加入 300 mL 初始浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液, 然后加入 300 mg 吸附剂(这样做的目的是为了减少测量过程中的误差), 密封好后放置在水浴恒温振荡器中振荡, 温度保持在 298 K, 每隔预定的时间间隔(加入吸附剂后即开始计时), 取适量溶液样品测试溶液中 MB 的浓度, 在时间  $t$ , GOT 的吸附容量  $q_t$  (mg/g)用以下公式计算:

$$q_t = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times V \quad (2)$$

其中,  $C_t$  (mg/L)是 MB 在时间  $t$  时的浓度。

为了评估温度对吸附结果的作用, 将 20 mg 吸附剂加入初始 MB 浓度分别为 80~200 mg/L 的 20 mL 溶液中, 然后将 3 组样品分别放置在温度为 283 K, 298 K 和 313 K 的水浴恒温振荡器中振荡, 直到达到吸附平衡。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. GOT 的表征

图 1 为制备的 GO 含量为 20 wt% 的 GOT 的光学照片。从图中观察可以发现, 相比于普通的豆腐, 加入了 GO 并经过冷冻干燥处理的氧化石墨烯/豆腐呈黑色, 疏松多孔, 这样的宏观形貌可以增加材料的比表面积, 提高吸附能力。

图 2 展现的是不含 GO 的冷冻干燥豆腐(图 2(a))以及 GOT(图 2(b))的扫描电子显微镜图片。对比两幅图可以发现, 对于所制备的 GOT, GO 被成功复合到豆腐表面。另外由图 2(a)可知, 不含 GO 的冷冻干燥豆腐表面相对均匀、平滑, 而图 2(b)则显示 GOT 的表面凹凸不平, 沟壑纵横, 存在大量凸起的条带状结构, 极为粗糙(这可能是由 GO 片层表面的褶皱造成的), 从而产生了更多潜在的吸附位点。



Figure 1. Optical photo of GOT containing 20 wt% GO

图 1. GO 含量为 20 wt% 的 GOT 的光学照片



利用傅里叶变换红外光谱对 GOT 的官能团进行表征, 结果如图 3 所示。其中在  $3411\text{ cm}^{-1}$  位置处的较宽的吸收峰是由 -OH 的伸缩振动而产生的, 说明 GOT 中具有大量羟基。 $2931\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则分别对应于  $-\text{CH}_2$  的反对称伸缩和对称伸缩振动。 $1753\text{ cm}^{-1}$  和  $1637\text{ cm}^{-1}$  位置处的峰可归因于  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{C}$  在此处的伸缩振动。 $1525\text{ cm}^{-1}$  位置处的峰则是由于  $-\text{NO}_2$  反对称伸缩振动的存在。 $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动则导致了  $1243\text{ cm}^{-1}$  和  $1166\text{ cm}^{-1}$  位置处吸收峰的存在。 $1065\text{ cm}^{-1}$  处的峰则是由  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动而产生的。红外光谱说明 GOT 的官能团种类丰富, 它们与亚甲基蓝的反应提高了材料的吸附性能。

### 3.2. 比较不同 GO 含量的 GOT 对亚甲基蓝的吸附效果

不同 GO 含量的 GOT 对亚甲基蓝的吸附效果如表 1 所示。由表 1 可知, 不含 GO 的冷冻干燥豆腐对 MB 有一定的吸附能力, 但吸附容量较低( $16.775\text{ mg/g}$ )。而对于 GOT, 随着 GO 含量的增加, 其对 MB 的吸附能力明显增强。选择 GO 含量为 20 wt% 的 GOT 作为接下来的吸附实验中的吸附剂。

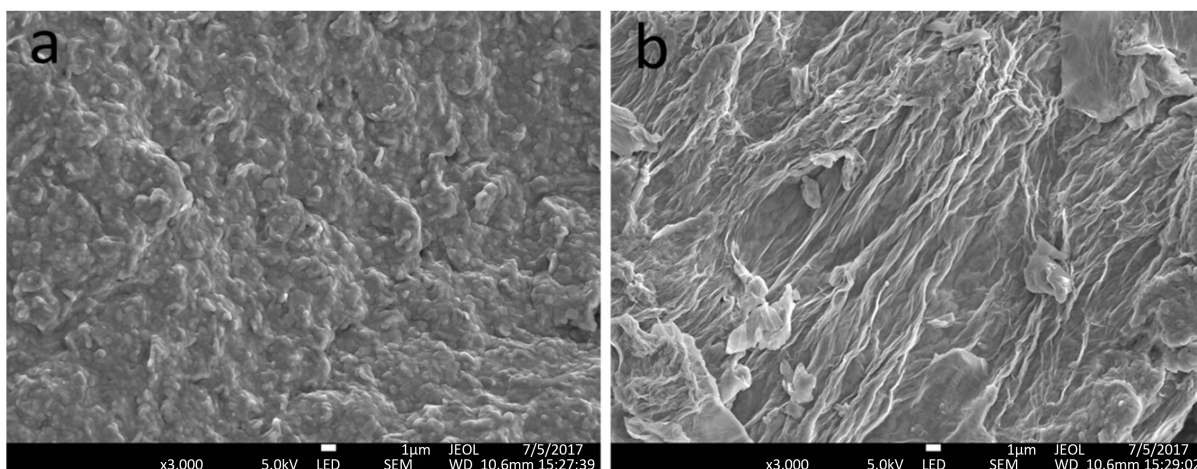


Figure 2. (a) SEM photo of freeze-dried tofu without GO and (b) SEM photo of GOT  
图 2. 不含 GO 的冷冻干燥豆腐(a)和 GOT (b)的扫描电子显微镜照片

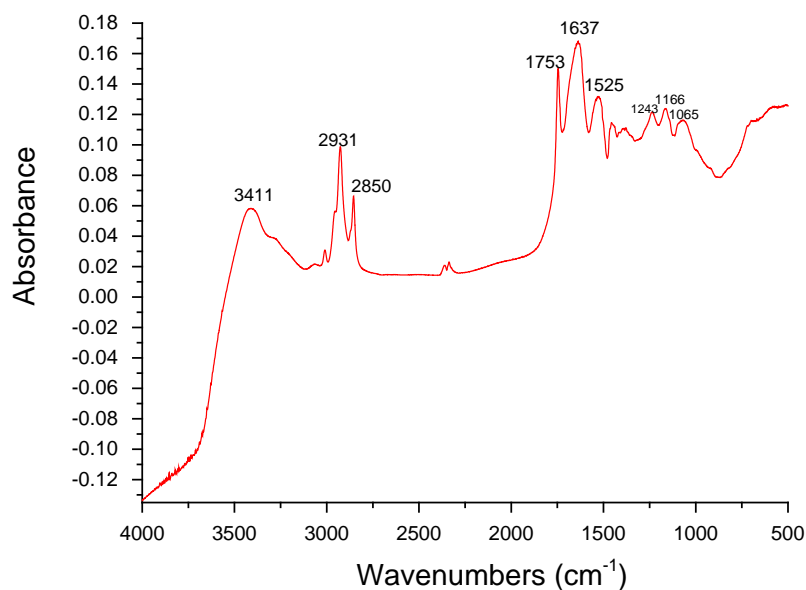


Figure 3. FTIR spectra of GOT  
图 3. GOT 的红外光谱图

### 3.3. 溶液的初始 pH 值对吸附的影响

溶液的 pH 值对吸附过程起着重要作用,因为它可以通过改变吸附剂的表面电荷以及吸附剂和染料分子的电离行为来影响染料的吸附过程[10]。如图 4 所示,在酸性环境中,随着 pH 值的升高,亚甲基蓝的去除率明显提高;当溶液呈碱性时,随着 pH 值的继续增加,亚甲基蓝的去除率几乎不再发生变化。吸附剂在酸性条件下吸附能力下降的原因可能是由于 GOT 表面带正电,与 MB 阳离子发生了静电排斥[11]。随着 pH 的增加,GOT 表面的羧基和羟基被去质子化而带上了负电荷,导致吸附剂与 MB 阳离子之间逐渐由静电排斥变为静电吸引,从而使吸附剂的吸附能力提高[12]。由于吸附剂的吸附位点有限,所以在到达一定吸附程度后,亚甲基蓝的去除率便不再发生变化。

### 3.4. 吸附剂加入量对吸附的影响

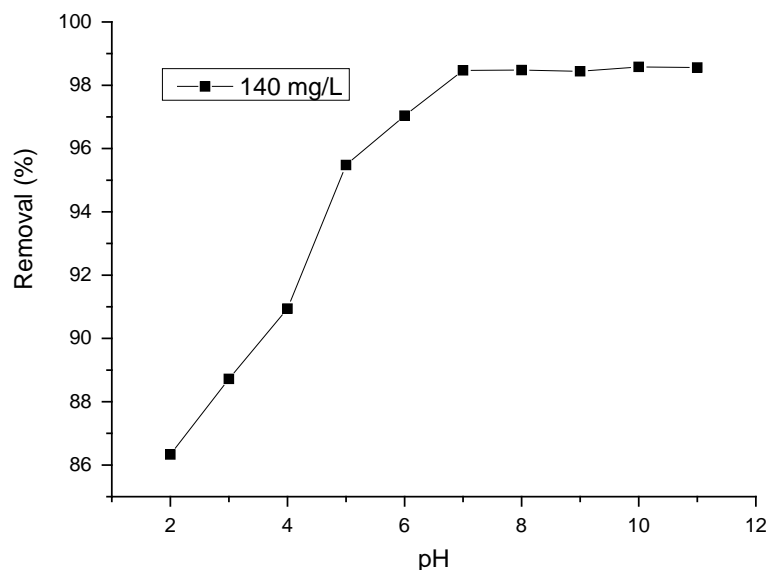
不同吸附剂加入量对 MB 去除效果的影响如图 5 所示。很明显可以发现,开始阶段,随着 GOT 剂量的增加,去除率不断升高,这是由于可用活性吸附位点的增加而造成的[13]。而后,尽管吸附剂剂量在继续增加,但因为吸附位点趋于饱和[14],新增吸附位点不能被利用,因此去除率变化不大。另外,当吸附剂剂量较大时,单位质量吸附剂中的活性吸附位点利用不充分[15],从而导致吸附剂的吸附能力随着吸附剂加入量的增加而降低。

### 3.5. 接触时间对吸附的影响

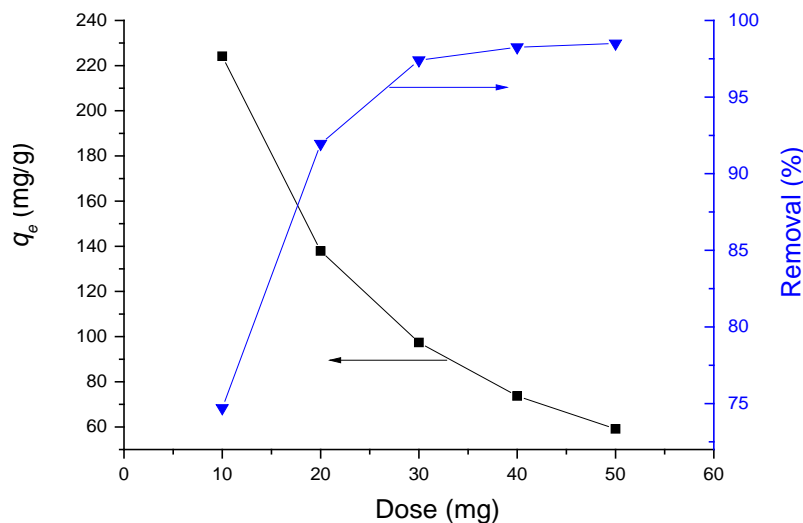
GOT 对亚甲基蓝(初始浓度为 20 mg/L)的吸附容量随接触时间的变化情况如图 6 所示。显然在开始阶段(吸附过程前 100 分钟) MB 的吸附速率很大,这可能是由于 GOT 对 MB 分子的吸附主要发生在吸附剂

**Table 1.** The adsorption capacities of 20 mL initial concentration of 60 mg/L MB solution onto GOT with different GO content  
**表 1.** 不同 GO 含量的 GOT 吸附 20 mL 初始浓度为 60 mg/L 的 MB 溶液的吸附容量

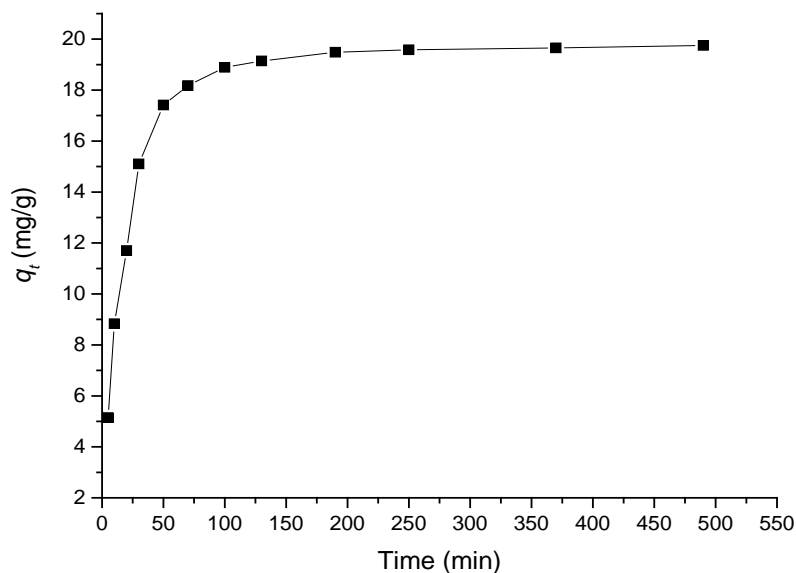
GO 含量(wt%)	0	5	10	15	20
吸附容量(mg/g)	16.775	50.669	52.866	57.228	59.148



**Figure 4.** The pH effect on the adsorption  
**图 4.** pH 对于 MB 去除率的影响



**Figure 5.** The dosage effect on the adsorption properties of MB onto GOT  
**图 5.** 吸附剂加入量对 MB 吸附性能的影响



**Figure 6.** Time effect on the adsorption capacity of MB onto GOT  
**图 6.** 接触时间对 GOT 吸附 MB 的吸附容量的影响

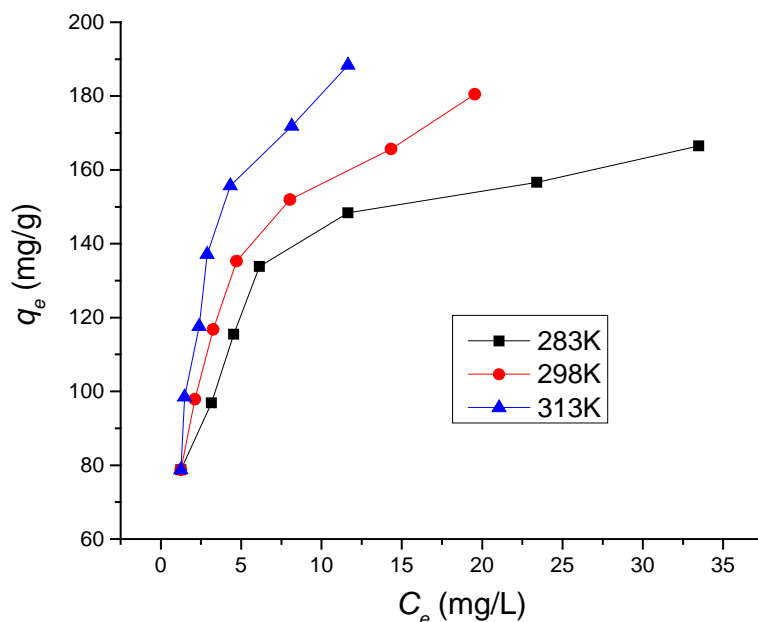
表面，而起初吸附剂表面可用吸附位点数目较多的原因造成的[16]。随着吸附时间的增加，GOT 上的可用吸附位点的数目逐渐减少，因此吸附速率逐渐降低，吸附容量趋于稳定，直至达到吸附平衡(约 250 分钟)。

### 3.6. 温度对吸附的影响

为了确定温度的影响，3 组吸附实验分别在 283 K，298 K 和 313 K 的温度下进行，结果如图 7 的吸附等温线所示。由图可知，GOT 的平衡吸附容量随温度的升高而增加。当温度从 283 K 升高到 313 K 时，最大平衡吸附容量从 166.52 mg/g 增加到 188.35 mg/g，表明 GOT 对 MB 的吸附是一个吸热过程。

### 3.7. 吸附等温线研究

吸附等温线模型常被用来评估吸附现象以及预测吸附剂的吸附能力，其中 Langmuir 模型和 Freundlich



**Figure 7.** Temperature effect on the adsorption  
**图 7.** 温度对 MB 吸附的影响

模型是最常见的用来研究吸附平衡的吸附等温线模型，已被广泛用于拟合吸附数据。Langmuir 模型假定吸附发生在一个均匀、无相互作用的单层平面[17]。其等温线方程[18]为：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}k_L} \quad (3)$$

其中  $q_{\max}$  (mg/g) 是最大吸附容量， $k_L$  (L/mg) 是一个与结合位点的亲和力和吸附能相关的 Langmuir 常数。以  $C_e/q_e$  和  $C_e$  为变量进行线性拟合得到一条直线， $q_{\max}$  和  $k_L$  的值可以由直线的斜率和截距计算得到(表 2)。当温度为 298 K 时，由 Langmuir 模型计算得到 GOT 对亚甲基蓝的最大吸附容量为 218.34 mg/g，高于之前报道过的其它一些吸附剂对亚甲基蓝的最大吸附容量，比如碳纳米管(46.20 mg/g, 298 K) [6]，石墨烯(153.85 mg/g, 293 K) [19]，磁性纤维素/氧化石墨烯(70.03 mg/g, 298 K) [11]，氧化石墨烯/海藻酸钙(181.81 mg/g, 298 K) [10]等。

Freundlich 模型假定吸附发生在一个多相界面，其经验方程式表示如下：

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

其中  $k_F$  (L/g) 和  $n$  分别是与吸附容量和吸附强度有关的 Freundlich 常数。以  $\ln q_e$  和  $\ln C_e$  为变量进行线性拟合得到一条直线， $n$  和  $k_F$  的值可由直线的斜率和截距计算得到(表 2)。 $n$  值在 1~10 范围内表明 GOT 对 MB 具有良好的吸附作用； $k_F$  的数值较高，则说明 GOT 具有较强的吸附能力且对 MB 分子具有较高的亲和力[20]。

另外，由表 2 可知，由 Freundlich 模型得到的判定系数—— $R^2$  均低于由 Langmuir 模型得到的判定系数( $R^2 > 0.9964$ )，表明相比于 Freundlich 模型，GOT 对 MB 的吸附数据更符合 Langmuir 模型。这是由活性吸附位点在 GOT 表面的均匀分布而造成的[21]。

### 3.8. 吸附动力学研究

利用准一级和准二级动力学模型来探究吸附过程的动力学机制。准一级动力学方程为[22]：



$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

其中  $k_1$  (1/min) 是准一级吸附速率常数,  $q_e$  (mg/g) 是吸附达平衡时 GOT 吸附 MB 的吸附容量,  $q_t$  (mg/g) 是在时间  $t$  时的吸附容量。以  $\log(q_e - q_t)$  和  $t$  为变量进行线性拟合得到一条直线(图 8(a)),  $k_1$  和  $q_e$  的值可以由直线的斜率和截距确定, 并在表 3 中列出。分析所得  $R^2$  的值较低, 且经过计算得到的  $q_e$  值明显低于实验所得  $q_e$  值, 说明该吸附过程不符合准一级动力学模型。

准二级动力学方程为[23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

其中  $k_2$  (g/(mg min)) 是准二级吸附速率常数, 以  $t/q_t$  和  $t$  为变量进行线性拟合得到一条直线(图 8(b)),  $k_2$  和  $q_e$  的值可由直线的截距和斜率确定(见表 3)。不难发现, 由准二级动力学模型分析得到的  $R^2$  的值(0.9996)明显高于由准一级动力学模型分析得到的  $R^2$  的值(0.8780), 且经过计算得到的  $q_e$  值(20.28 mg/g)与实验所

**Table 2.** The adsorption isotherm constants of Langmuir and Freundlich model for MB onto GOT

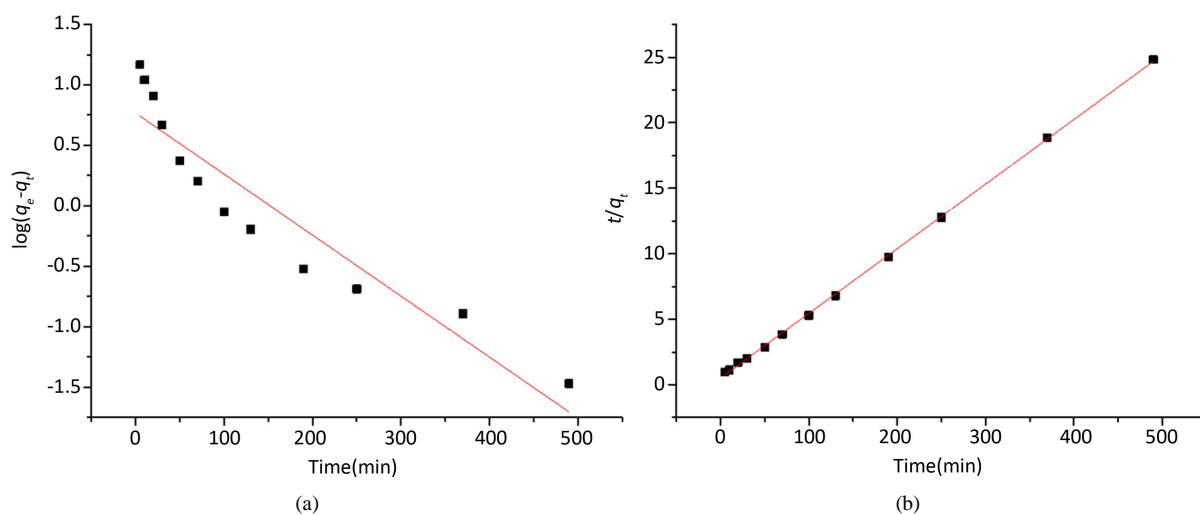
**表 2.** Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的常数

温度(K)	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$k_F$ (L/g)	$R^2$	$n$	$k_F$ (L/g)	$R^2$
283	174.83	0.473	0.9984	4.34	78.793	0.9216
298	196.46	0.463	0.9977	3.42	79.165	0.9564
313	218.34	0.515	0.9964	2.78	83.685	0.9001

**Table 3.** The parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model

**表 3.** 准一级和准二级动力学模型拟合参数

浓度(mg/L)	实验所得 $q_e$ (mg/g)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (1/min)	$R^2$
20	19.785	5.84	0.0116	0.8780	20.28	0.0023	0.9996



**Figure 8.** Adsorption kinetic model: (a) pseudo-first-order kinetic model; (b) pseudo-second-order kinetic model

**图 8.** GOT 吸附 MB 的动力学模型: (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型

**Table 4.** Thermodynamic parameters at different temperatures  
**表 4.** 不同温度下的热力学参数

温度(K)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/(mol K))
283	-7.61	16.15	83.97
298	-8.87		
313	-10.13		

得  $q_e$  值(19.785 mg/g)十分接近。表明准二级动力学模型能准确的描述 GOT 对亚甲基蓝的吸附动力学数据。

### 3.9. 吸附热力学研究

为了更加准确的证明温度对 MB 在 GOT 上的吸附过程的影响, 用 Van't Hoff 方程[24]计算相关热力学参数。其中焓变( $\Delta H^0$ )和熵变( $\Delta S^0$ )可由下面的方程式计算:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

吉布斯自由能( $\Delta G^0$ )则由如下方程式得出:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

其中  $T$  是以开尔文(K)为单位的绝对温度,  $R$  (8.314 J/(mol K))是通用气体常数。以  $\ln(q_e/C_e)$  和  $1/T$  为变量进行线性拟合得到一条直线,  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  的值可由直线的斜率和截距确定。

计算所得热力学参数列于表 4 中。 $\Delta G^0$  为负值表明该吸附是一个自发的过程;  $\Delta H^0$  为正值说明该吸附反应是吸热反应, 温度越高, 吸附效果越好;  $\Delta S^0$  为正值则表明在固体-溶质界面, 吸附作用是随机增加的。

## 4. 结论

利用较为简单的方法制备了一种高效环保的吸附剂——氧化石墨烯/豆腐复合物(GOT)。研究分析了 GO 含量、溶液 pH、吸附剂加入量、接触时间和温度等因素对 GOT 吸附亚甲基蓝(MB)的影响。实验结果表明 GOT 能够有效吸附溶液中的 MB。吸附等温线研究证明吸附过程更加遵循 Langmuir 模型, 当温度为 298 K 时, 经过计算得到 GOT 对 MB 的最大吸附容量为 218.34 mg/g; 动力学研究显示准二级动力学模型能更准确的描述 GOT 对 MB 的吸附数据; 相关热力学参数则说明该吸附是一个吸热和自发的过程。

## 基金项目

国家自然科学基金(51672140), 山东省自然科学基金(ZR2015EM038)和山东省泰山学者特聘专家(ts201511029)项目资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Parida, K.M., *et al.* (2011) A Kinetic, Thermodynamic, and Mechanistic Approach toward Adsorption of Methylene Blue over Water-Washed Manganese Nodule Leached Residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 843-848. <https://doi.org/10.1021/ie101866a>
- [2] Du, Q.J., *et al.* (2014) Highly Enhanced Adsorption of Congo Red onto Graphene Oxide/Chitosan Fibers by Wet-Chemical Etching Off Silica Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **245**, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.006>
- [3] Chen, L., *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>

- [4] Li, Y.H., *et al.* (2011) Preparation of Activated Carbon from *Enteromorpha prolifera* and Its Use on Cationic Red X-GRL Removal. *Applied Surface Science*, **257**, 10621-10627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.060>
- [5] Kavitha, D. and Namasivayam, C. (2007) Experimental and Kinetic Studies on Methylene Blue Adsorption by Coir Pith Carbon. *Bioresource Technology*, **98**, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008>
- [6] Yao, Y.J., *et al.* (2010) Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes. *Bioresource Technology*, **101**, 3040-3046. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042>
- [7] Karagoz, S., *et al.* (2008) Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption. *Bioresource Technology*, **99**, 6214-6222. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019>
- [8] Chen, L., *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>
- [9] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [10] Li, Y.H., *et al.* (2013) Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composites. *Carbohydrate Polymers*, **95**, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.094>
- [11] Shi, H.C., *et al.* (2014) Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Cellulose/Graphene Oxide Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 1108-1118. <https://doi.org/10.1021/ie4027154>
- [12] Shen, Y., Fang, Q.L. and Chen, B.L. (2015) Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection. *Environmental Science & Technology*, **49**, 67-84. <https://doi.org/10.1021/es504421y>
- [13] Roy, A., Adhikari, B. and Majumder, S.B. (2013) Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Azo Dye Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Lignocellulosic Jute Fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 6502-6512. <https://doi.org/10.1021/ie400236s>
- [14] Gupta, V.K., *et al.* (2010) Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of the Dye Rhodamine-B onto Mustard Cake and Activated Carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **55**, 5225-5229. <https://doi.org/10.1021/je1007857>
- [15] Aravindhan, R., *et al.* (2007) Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Removal of Basic Black Dye Using Calcium Alginate Beads. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, **299**, 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.045>
- [16] Hameed, B.H. (2009) Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Non-Conventional Low-Cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 939-944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.120>
- [17] Korbahti, B.K. (2007) Response Surface Optimization of Electrochemical Treatment of Textile Dye Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.031>
- [18] Langmuir, I. (1915) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of Chemical Physics*, **40**, 1361-1403.
- [19] Liu, T.H., *et al.* (2012) Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene. *Colloids and Surfaces B—Biointerfaces*, **90**, 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- [20] Karadag, D., *et al.* (2007) Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **52**, 1615-1620. <https://doi.org/10.1021/je7000057>
- [21] Ramesha, G.K., *et al.* (2011) Graphene and Graphene Oxide as Effective Adsorbents toward Anionic and Cationic Dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **361**, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.050>
- [22] Dogan, M., *et al.* (2006) Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **124**, 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>
- [23] Ho, Y.S. (2006) Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Cadmium onto Tree Fern: A Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Water Research*, **40**, 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
- [24] Neghlani, P.K., Rafizadeh, M. and Taromi, F.A. (2011) Preparation of Aminated-Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes for the Adsorption of Metal Ions: Comparison with Microfibers. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.121>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)