

# 半互穿海藻酸钠/聚丙烯酰胺凝胶 吸附结晶紫动力学/热力学行为和 吸/脱附机理

李志刚<sup>1</sup>, 张艺璇<sup>1</sup>, 张青松<sup>1</sup>, 马友伟<sup>2</sup>, 胡涛<sup>1</sup>,  
白海会<sup>2</sup>, 刘鹏飞<sup>3</sup>, 王珂<sup>4</sup>, 张小勇<sup>4</sup>

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室,  
2. 纺织学院, 3. 计算机科学与软件学院, 天津 300387;  
4. 清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要** 将含有大量 $-\text{COO}^-$ 的聚阴离子海藻酸钠(SA)引入聚丙烯酰胺(PAM)凝胶网络中, 采用自由基溶合法制备半互穿网络结构的SA/PAM水凝胶. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了SA/PAM水凝胶吸附结晶紫(CV)前后的孔洞形态和化学组成变化, 采用多种模型研究了SA/PAM水凝胶对CV分子的吸附动力学和热力学行为, 并探讨了脱附效率, 提出了吸脱附机理. 研究表明, SA的引入降低了孔径尺寸, 增加了孔洞数量; SA/PAM-10凝胶对CV分子吸附量最大, 达到13.5838 mg/g, 符合伪一级吸附动力学模型, 吸附速率受膜扩散和粒子内扩散过程共同影响; 等温吸附过程符合Temkin和D-R模型, 属于微孔多层吸附; 热力学分析结果表明, 吸附过程由熵驱动引起, 非化学诱导因素影响所致; 采用HCl进行脱附, 最大脱附率高达94.18%, 加入NaOH可实现SA/PAM水凝胶的可逆吸附; 较高的吸附量主要源于SA分子链上的 $\text{COO}^-$ 与CV分子的 $-\text{C}=\text{N}^+$ 存在的静电作用, 低pH值时由于 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 质子化导致与CV分子的静电斥力增大, 脱附率随之增加.

**关键词** 聚丙烯酰胺; 海藻酸钠; 结晶紫; 水凝胶; 吸附动力学

**中图分类号** O631; TQ319 **文献标志码** A

合成染料主要来自煤焦油基碳氢化合物, 如苯、萘、蒽、甲苯和二甲苯等, 由于其稳定且具有苯环结构而难以降解<sup>[1]</sup>, 在纺织染料、皮革、印刷和食品加工工业等领域应用广泛. 其生产过程中的废水排入自然河流中, 不仅给环境带来污染, 还可能诱发各种疾病. 其中, 结晶紫(CV)是一个典型的阳离子染料, 广泛应用于染色纸、临时染发剂、染色棉和羊毛等方面, 有可能导致心跳增加、呕吐、休克、紫绀、黄疸、四肢瘫痪和组织的坏死<sup>[2]</sup>. 对废水净化处理有物理方法(如吸附、筛选、过滤、离心、结晶、沉淀、微滤)和化学方法(如氧化、反渗透、电解法<sup>[3-5]</sup>), 吸附法由于效率高、可靠有效、工艺简单和操作便捷而被广泛采用<sup>[6-9]</sup>.

常用的吸附剂有活性炭、纳米材料和水凝胶等. 其中, 活性炭已广泛应用, 但吸附率较低, 且难以循环利用<sup>[10]</sup>. 具有高比表面积的石墨烯、碳纳米管及多孔颗粒等纳米材料因改性后存在较多有机官能团的活性位点而具有更高的吸附效率, 但由于性价比低, 制备工艺繁琐, 尺寸小, 导致其吸附后难于彻底清除, 因此难以规模化应用. 以良好生物相容性高分子如海藻酸钠(SA)制备的水凝胶<sup>[11,12]</sup>由于具有多孔结构、溶胀速率快、制备便捷、原料易得、环境友好及可吸附-再生等优点而备受关注. Wu等<sup>[13]</sup>制备了海藻酸钠/黏土/聚N-甲基丙烯酰胺水凝胶, 对 $\text{La}^{3+}$ 进行选择吸附, 发现由于SA对 $\text{La}^{3+}$ 的螯合

收稿日期: 2017-02-22. 网络出版日期: 2017-10-30.

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(批准号: 12JQNJC01400, 15JCYBJC18300)、天津市科技特派员项目(批准号: 14JCTPJC00502, 15JCPJC62200)和全国大学生创新创业训练计划项目(批准号: 201510058005, 201510058051)资助.

联系人简介: 张青松, 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事仿生高分子研究. E-mail: zqs8011@163.com

作用,导致海藻酸钠/黏土/聚 *N*-甲基丙烯酰胺水凝胶对 30 mL 的 42 mg/L 的  $\text{La}^{3+}$  吸附量达 25 mg/g 左右.孟倩茹等<sup>[14]</sup>用羧甲基壳聚糖/海藻酸钠凝胶吸附结晶紫,吸附平衡时间缩短为 80 min,对 10 mg/L 结晶紫吸附量达 1.78 mg/g.丙烯酰胺(AM)是一种常见的多用途水凝胶, Li 等<sup>[10]</sup>用聚多巴胺与 AM 合成了聚电解质水凝胶珠,对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)有很高的吸附量,对 10 mg/L 溶液吸附量高达 100 mg/g 左右,但线性分子链主要靠静电作用形成网络结构,不易循环利用.张青松等<sup>[15]</sup>分别以 AM 和异丙基丙烯酰胺(NIPAm)为单体,采用亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为化学交联剂,以无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)为物理交联剂,制备了 4 种凝胶,并对结晶紫(CV)进行吸附,研究表明,基于 LMSH 的 Poly(NIPAm/LMSH) 和 Poly(AM/LMSH) 纳米复合凝胶对 CV 的吸附量是 Poly(NIPAm/MBA) 和 Poly(AM/MBA) 凝胶的 5~8 倍.但纳米复合凝胶高溶胀态下赋形困难,尽管增加交联度后提高了赋形能力同时提高吸附量至 4.71 mg/g,但仍存在高吸附量时吸附时间长、高溶胀度时黏度过高等不足,这是纳米复合凝胶自身特性决定的.一种改变的方法是从 Poly(AM/MBA) 凝胶着手,增加功能单体,并降低交联度,以期有效提高对结晶紫的吸附量.

本文在 Poly(AM/MBA) 凝胶网络中引入含—OH 和—COONa 的海藻酸钠(SA)分子,制备了 SA 分子链与 Poly(AM/MBA) 的半互穿网络结构,结合理论分析,研究了不同 SA/AM 质量比的水凝胶对结晶紫染料的吸附动力学和热力学,通过不同的吸附模型阐明了吸附机理,为染料废水处理提供了新思路.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、海藻酸钠(SA)和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),化学纯,天津市北方天医化学试剂厂;*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED,质量分数 2%),上海华东师范大学化工厂;结晶紫(CV),天津市化学试剂研究所;去离子水,采用摩尔超纯水器自制.

FD-1A-50 型冷冻干燥机,北京比朗实验设备有限公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;K-Aepna 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),赛默飞世尔科技公司;LS55 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),珀金埃尔默仪器有限公司;Vario EL cube 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;UV1901 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京普析通用仪器有限公司.

### 1.2 半互穿海藻酸钠/聚丙烯酰胺(Semi-IPN SA/PAM)水凝胶的制备

将 SA 和 2 g AM 单体依次加入 20 mL 去离子水中,搅拌形成均一混合溶液,加入 0.01 g MBA,溶解后,置于冰水浴中 10 min;依次加入 0.02 g APS 和 30  $\mu\text{L}$  TEMED,搅拌 5 min 后立刻将反应预聚液倒入厚度为 1 mm 的玻璃模具中,密封后于 35  $^{\circ}\text{C}$  反应 24 h,即得到 Semi-IPN SA/PAM 水凝胶.将所得 SA/PAM 凝胶打孔,切成 12 mm 圆片,浸泡于去离子水中,12 h 后拭去表面水分置于 -15  $^{\circ}\text{C}$  冰箱,24 h 后取出,于 -60  $^{\circ}\text{C}$  中冷冻干燥 8 h,即得到冷冻干燥的 Semi-IPN SA/PAM 水凝胶(命名为 Semi-IPN SA/PAM-*x*,简称 SA/PAM-*x*,其中 *x* 表示 SA 与 AM 的质量比).如 SA/PAM-10 代表 SA 为 0.2 g 及 AM 为 2.0 g 时的 SA/PAM 水凝胶,此时 SA 相对 AM 的质量分数为 10%.

### 1.3 吸附动力学和吸附热力学测定

在 25  $^{\circ}\text{C}$  下,将冷冻干燥后的 SA/PAM 水凝胶样品置于去离子水中溶胀 24 h;配制 500 mL 浓度为 10 mg/L 的结晶紫水溶液,分别量取 30 mL 置于 4 个 50 mL 烧杯中;分别称取 4 种 SA/PAM 水凝胶,称重后(记为 *m*)依次加入烧杯中;每隔 0.5 h 用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长( $\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$ )下测定其吸光度值  $A [A = 0.16795c - 0.1125 (R^2 = 0.99727), c$  为浓度],根据下式计算 SA/PAM 水凝胶在不同时间下的吸附量( $q_t$ ):

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m \quad (1)$$

式中: $c_0$ 和  $c_t$ (mg/L)分别为结晶紫分子在溶液中的初始浓度和 *t* 时间后达到平衡的最终浓度;*V* 为溶液体积(mL);*m* 为冻干样品的质量(g);吸附时间为 12 h,吸附平衡时间由吸附曲线确定.

在 35 °C 下, 将 SA/PAM-0 和 SA/PAM-15 凝胶分别置于 30 mL, 浓度分别为 10, 30, 50 和 70 mg/L 的结晶紫溶液中, 吸附 12 h, 达到平衡后用紫外-可见分光光度计测定吸附前后溶液浓度, 根据式(1) 计算平衡吸附量( $q_e$ ). 绘制平衡吸附量与浓度的关系曲线, 即得吸附等温线.

#### 1.4 再生吸附实验

将在 10 mg/L 结晶紫溶液达到吸附平衡后的 SA/PAM 水凝胶拭去表面水分, 分别加入到 30 mL pH 值为 1 的盐酸溶液中, 再将 6 份吸附平衡的 SA/PAM-10 分别加入到 30 mL pH 值为 1, 2, 3, 5, 7 和 9 的水溶液中, 脱附 3 h 达到解吸附完全时, 凝胶的解吸量记为  $q_d$ . 用 pH 值为 8 的 NaOH 溶液处理凝胶 2 h, 再用蒸馏水冲洗多次, 直至中性. 解吸率( $R_d$ )采用下式计算:

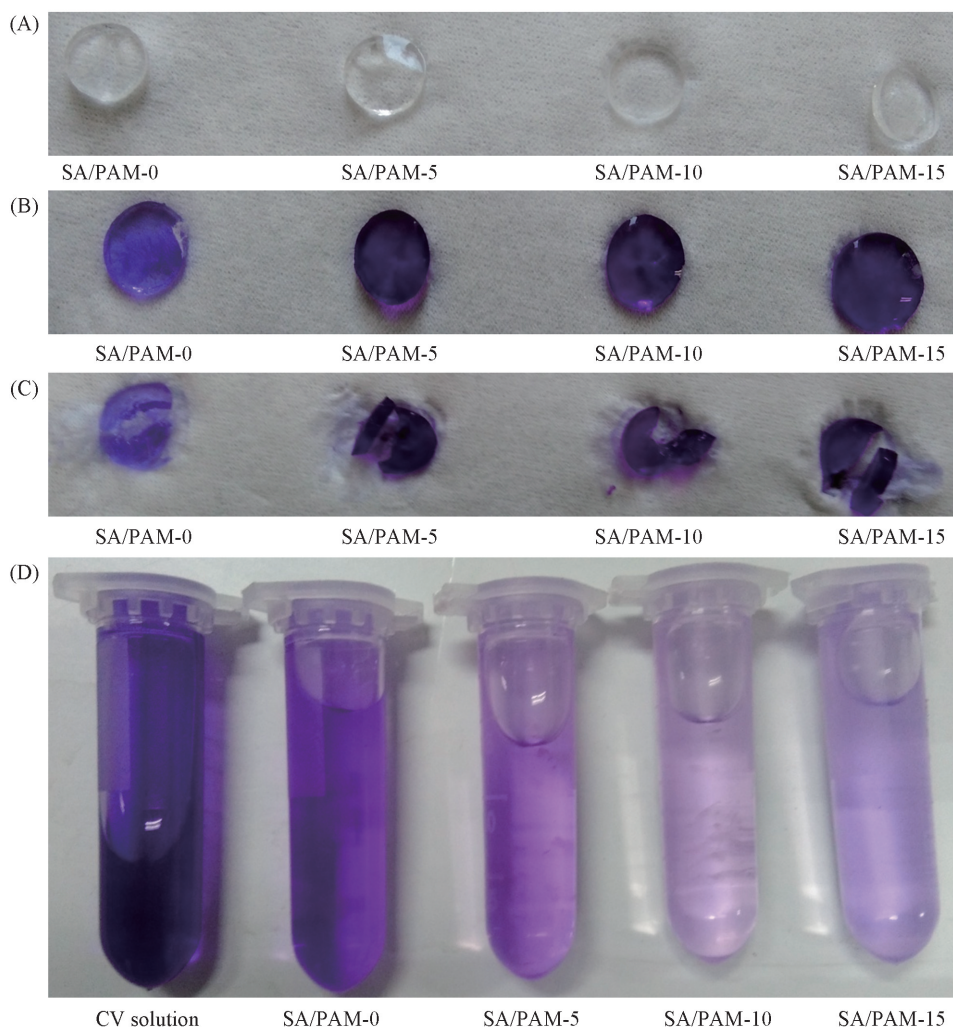
$$R_d = q_d/q_e \quad (2)$$

式中:  $q_d$  为解吸附的吸附量;  $q_e$  为吸附平衡量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附结晶紫前后 SA/PAM 水凝胶的外观、孔洞形貌及组成分析

图 1 为 SA/PAM 水凝胶吸附结晶紫前后的外观图. 从图 1(A) 可以看出, 吸附前, 所有 SA/PAM 水凝胶均呈透明状, MBA 对 AM 的质量比为 0.5%, 低交联度下两交联点之间的分子量较大, 自由体积较大, 分子链更易运动, 网络疏松, 宏观上显示高透明度. SA 分子链以半互穿的方式进入 PAM 网络

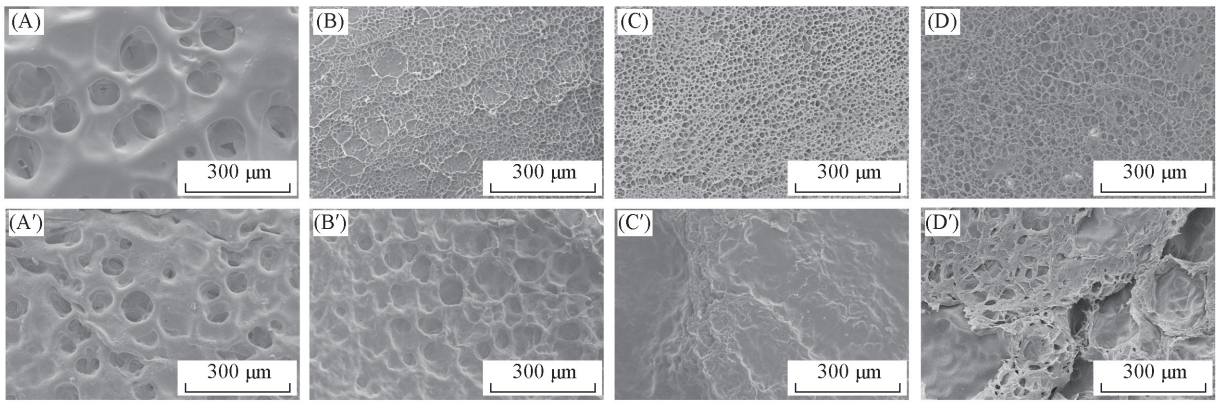


**Fig.1 Appearance of SA/PAM hydrogels before (A) and after (B—D) adsorption of CV molecules**

(A) Surface appearances before adsorption of SA/PAM hydrogels; (B) surface appearances after adsorption of SA/PAM hydrogels; (C) cross-section appearances after adsorption of SA/PAM hydrogels; (D) appearances of CV solution after adsorption of SA/PAM hydrogels.

中,并没有增加凝胶的交联度.吸附后,随SA质量分数由0增至15%,SA/PAM水凝胶的紫色由浅到深,且表面[图1(B)]和截面[图1(C)]均呈现紫色.表明在吸附过程中,SA与CV分子发生了物理或化学作用,导致宏观吸附量增加.这一点也可从吸附后残留的结晶紫溶液外观颜色看出[图1(D)所示].外观颜色变化初步证实了SA与CV的相互作用.

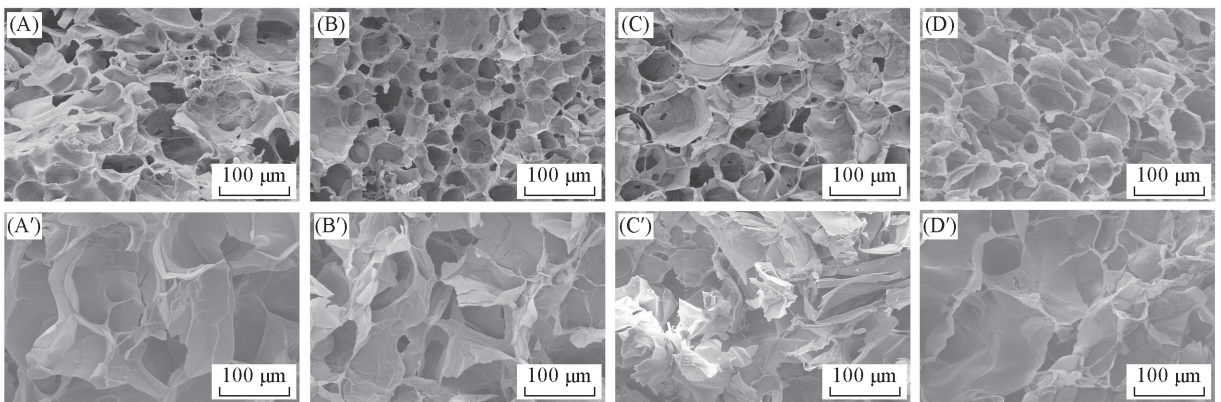
为进一步阐明不同SA质量分数时,SA/PAM水凝胶对CV分子的吸附行为和吸附机理,对SA/PAM水凝胶吸附结晶紫前后的表面和截面形态进行了观察.图2给出SA/PAM水凝胶吸附结晶紫前后的表面形态.由图2可见,吸附前,纯PAM(SA/PAM-0)凝胶表面致密,孔洞数量少,孔洞尺寸为90~150  $\mu\text{m}$ .吸附结晶紫后,孔内和孔壁上均出现颗粒状物质.随SA质量分数由0增至15%,SA/PAM水凝胶表面同时呈现孔洞结构,孔洞数量明显增加,且向蜂窝孔转变,大孔径尺寸缩小为10~30  $\mu\text{m}$ .这是由于在PAM体系中引入SA分子链后,增加了预聚液浓度,黏度提高,导致PAM和SA分子链相互缠绕,增加了内摩擦力,SA含量越高,分子链运动越困难,由分子链束缚的自由体积越小,由此导致孔径下降,孔洞数量增加.这与Wang等<sup>[16]</sup>的工作相似,利用空心ZnO微珠的表面多孔结构来增加与水溶剂的接触面积.也如Zhang等<sup>[17]</sup>所述,多孔结构可以增加水分子的扩散和渗透速率,减小水分子进入凝胶网络内部的阻力,提高SA/PAM水凝胶的平衡吸水倍率和吸水速率.吸附CV后,SA/PAM水凝胶表面的多孔结构均已无法看到,且表面凹凸不平.SA/PAM-05还能看到大孔,但SA/PAM-10和SA/PAM-15均已形成致密结构.这也证实了SA/PAM水凝胶与CV分子的吸附作用.



**Fig.2** Surface morphology and pore size of SA/PAM hydrogels before(A—D) and after(A'—D') adsorption of CV molecules

(A, A') SA/PAM-0; (B, B') SA/PAM-5; (C, C') SA/PAM-10; (D, D') SA/PAM-15.

图3给出SA/PAM水凝胶吸附结晶紫前后的横截面形貌.从图3可以看出,吸附前,SA/PAM5-SA/PAM-15凝胶截面均呈现蜂窝状多孔结构,大孔径尺寸为30~40  $\mu\text{m}$ ,其内部分布较小的孔径.吸附



**Fig.3** Cross-section morphology of SA/PAM hydrogels before(A—D) and after(A'—D') adsorption of CV molecules

(A, A') SA/PAM-0; (B, B') SA/PAM-5; (C, C') SA/PAM-10; (D, D') SA/PAM-15.

后,规则的多孔结构被破坏,与吸附前的形态差异显著.表明吸附过程中, CV 分子除与 SA/PAM 水凝胶表面的分子链相结合外,还逐渐渗入 SA/PAM 水凝胶基体的内部,从而破坏了孔结构的完整性.吸附前后孔洞形态的明显差异同样证实了 SA/PAM 水凝胶对 CV 分子良好的吸附作用.

为更好地分析 SA 的用量对凝胶吸附结晶紫的变化规律,对其组成进行分析(图 4). SA 的含氧量为 48.485%,而纯 PAM 的含氧量为 29.716%.从图 4 可以看出,随着 SA 的加入,含氧量随之增加;SA/PAM-5, SA/PAM-10 和 SA/PAM-15 的含氧量数据点几乎呈一条直线,在不考虑催化剂的质量及假设样品完全干燥情况下,样品的含氧量与 SA 的变量的相关系数  $R^2$  为 0.99866,其关系式为  $y = 29.21987 + 17.50394x$ , SA 的含氧量计算值为 46.72381%,与实际含氧量存在一定的误差(相对误差为 3.6231%),这可能是检测时存在误差,并且未考虑催化剂的质量.

## 2.2 吸附结晶紫前后 SA/PAM 水凝胶的化学组成和结构变化

用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)对 SA/PAM-10 进行了分析(图 5).由图 5(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)可见,吸附前,得到 284.41 eV 处的 C—H/C—C 峰、285.37 eV 处的 C—N 峰、287.46 eV 处的 N—C=O 峰、288.76 eV 处的 O=C—N—C=O/O—C=O 峰和 290.65 eV 的(—O—)<sub>2</sub>C=O 峰.这主要是由于在冷冻干燥下,水分子气化蒸发,促进—COOH 与—OH 和—NH<sub>2</sub> 脱水缩合形成新的(—O—)<sub>2</sub>C=O 和 O=C—N—C=O 峰.而吸附 CV 分子后,只出现了 O—C=O 峰,这是由于带正电荷的 CV 与—COO<sup>-</sup> 产生静电作用附着在—COO<sup>-</sup> 上<sup>[18]</sup>,形成空间位阻,不易与—OH 和—NH<sub>2</sub> 反应.同时 C—N 峰发生了位移,从 285.37 eV 降到 285.31 eV,且峰强度增加,这是由于 CV 分子结构中还有—C=N<sup>+</sup>—和—C—N—官能团所致.由图 5(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)可见,吸附前,得到 530.87 eV 处的 C=O 峰及 533.37 eV 处的 C—O 峰.吸附后,得到 531.47 eV 处的 C=O 峰以及 532.21 eV 的 C—O 峰.这是由于吸附前—COOH 与—OH 的脱水引起 C—O 中的 O 电子云密度降低,结合能增加.而吸附后,—COO<sup>-</sup> 与带正电荷的 CV 产生静电作用使 C=O 中的 O 电子云密度增加,结合能降低.同时由于 CV 分子附着在—COO<sup>-</sup> 表面,使检测出的 C=O 含量减小,强度减弱.图 5(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>)为 SA/PAM-10 吸附结晶紫前后的

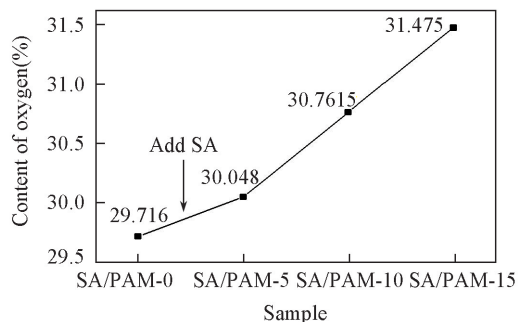


Fig.4 Content of oxygen curve of SA/PAM-x hydrogels

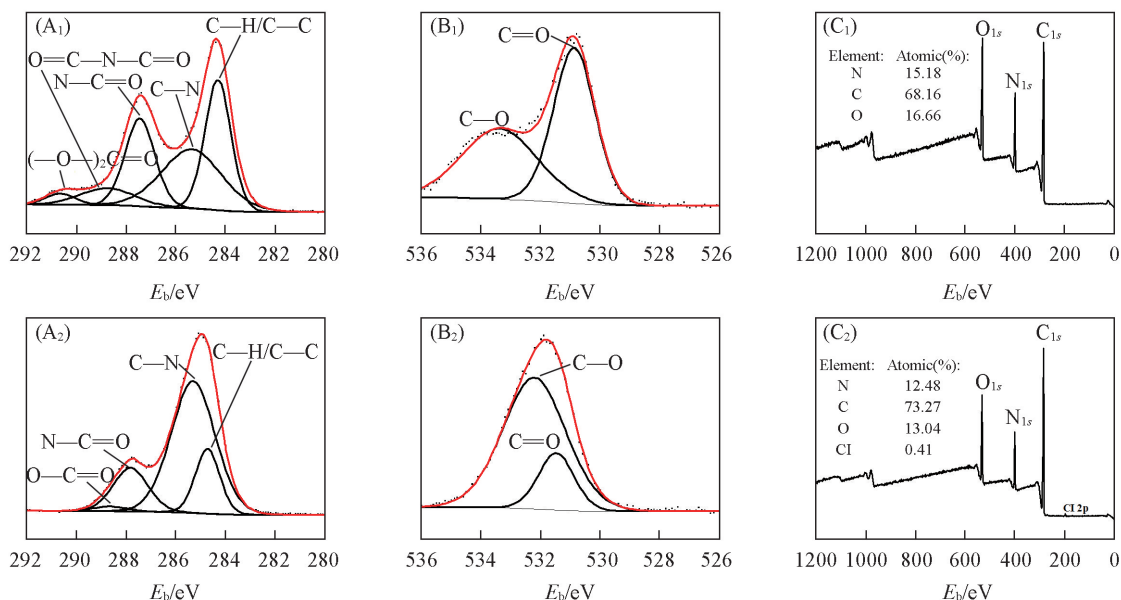


Fig.5 C<sub>1s</sub>(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), O<sub>1s</sub>(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) and XPS(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) spectra of the SA/PAM-10 hydrogel before(A<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>) and after(A<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>) CV adsorption

XPS 元素分析结果, 吸附前, 由于存在 SA 和 PAM 分子链, N 和 O 含量比较高. 吸附后, 由于 CV 分子中没有 O 元素, 并且 N 含量较低, 使 N 和 O 元素含量降低. 同时 CV 结构中含有 3 个苯环, 使 C 元素含量增加, Cl 的引入也同时出现相应的峰, 再次证实 CV 分子已吸附到半互穿 SA/PAM 水凝胶上. SA 和 PAM 及 CV 的结构式见本文支持信息. SA/PAM-10 吸附 CV 前后的 FTIR 谱见本文支持信息. 结果表明, CV 分子与 SA/PAM 凝胶产生了相互作用, 与 XPS 结果一致.

### 2.3 吸附动力学特性

图 6 是 SA/PAM 水凝胶的吸附动力学曲线. 从图 6 可以看出, 纯 PAM (SA/PAM-0) 在 4 h 就几乎达到平衡, 吸附量为 1.2972 mg/g, 这是由于纯 PAM 表面孔径大 (90~150  $\mu\text{m}$ ), 扩散快, 而且内部没有较多的吸附位点, 主要通过 PAM 凝胶与 CV 分子之间的氢键或范德华力相互作用, 因而吸附时间短且吸附量低. 引入 SA 分子链后形成了半互穿结构, 表面形成了 10~30  $\mu\text{m}$  的蜂窝状孔, 加大扩散量, 其中表面孔越多, 前期吸附越快, SA/PAM-10 表面孔最密集, 前期吸附最快, 前期吸附速率与表面形貌变化一致; 而且内部由于羧基的存在大大增加了吸附位点, 因而吸附时间长, 吸附量大. 其中羧基是来源于 SA 的糖苷酸单元, 与 CV 分子中的正电荷 ( $-\text{C}=\text{N}^+$ ) 产生静电相互作用, 增加了吸附位点. SA/PAM-10 凝胶对 CV 吸附量最大, 高于 SA/PAM-15, 是 Jeon 等<sup>[21]</sup>利用天冬氨酸进行半互穿的海藻酸钠凝胶的 2 倍. 这可能是由于 SA 的质量分数为 15% 时, SA 分子链之间及 SA 分子链与 PAM 分子链的缠结密度增加, 氢键作用力增强, 孔径分布减少, 扩散阻力增加, 降低了有效吸附位点.

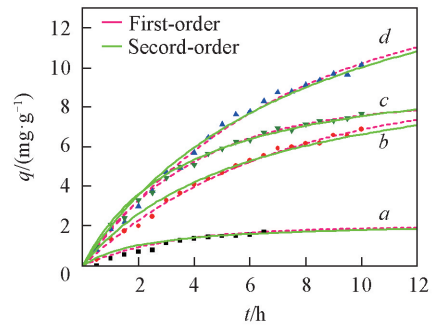
为进一步阐明 SA/PAM 水凝胶的吸附过程和吸附机理, 分别用伪一阶 (Pseudo-first-order equation) 和伪二阶 (Pseudo-second-order equation) 吸附动力学模型和液膜扩散 (Film diffusion equation)、粒子内扩散 (Intraparticle diffusion equation) 模型进行计算.

表 1 是伪一阶和伪二阶吸附动力学拟合的相关参数. 从表 1 可以看出, SA/PAM-0, SA/PAM-5, SA/PAM-10 和 SA/PAM-15 凝胶对 CV 的吸附拟合一级动力学方程的相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.9936, 0.9985, 0.9983 和 0.9981, 均超过 0.99, 比拟合二级动力学方程的相关系数 ( $R^2$ ) 均高于 0.09~0.34; 同时伪二级动力学模拟的平衡吸附量比实际吸附量高出 12.98%~34.36%. 表明 SA/PAM 水凝胶吸附 CV 的行为更加符合一级动力学模型, 符合物理吸附模型. 这也可从图 7 中的伪一阶和伪二阶拟合曲线中看出.

**Table 1 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order model for the adsorption of CV by SA/PAM hydrogels**

Hydrogel	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order			
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2(\text{h} \cdot \text{g}/\text{mg})$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
SA/PAM-0	0.005377	0.9936	1.9516	0.003320	0.8230	2.2049
SA/PAM-5	0.002498	0.9985	8.8436	0.01495	0.7479	10.7631
SA/PAM-10	0.002323	0.9983	13.5838	0.006666	0.6634	18.2515
SA/PAM-15	0.004227	0.9981	8.2453	0.02581	0.9071	10.3616

表 2 是 SA/PAM 水凝胶扩散模型拟合的各个参数. 从表 2 可以看出, 液膜扩散模型的相关系数 ( $R^2$ ) 都大于 0.99, 说明液膜扩散在吸附速率方面起很大作用. 但在粒子内扩散参数中 SA/PAM 水凝胶的截距  $C$  均为负值, 说明边界层阻碍了粒子内扩散, 液膜影响了扩散; 同时所有粒子内扩散拟合曲线均不通过原点, 说明粒子内扩散不是唯一控制吸附速率的过程. 可见吸附速率是由粒子内和膜扩散共同决定的, 其主要作用是膜扩散.



**Fig.6 Fitting curves of adsorption kinetics on crystal violet by SA/PAM hydrogels**  
a. SA/PAM-0; b. SA/PAM-5; c. SA/PAM-10; d. SA/PAM-15.

**Table 2 Rate parameters for the adsorption of CV by SA/PAM hydrogels**

Hydrogel	Intra-particle diffusion model( $q_t = k_{id}t^{0.5} + C$ )			Film diffusion [ $\ln(1-F) = -k_f t$ ]	
	$k_{id}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$C$	$R^2$	$k_f/\text{min}^{-1}$	$R^2$
SA/PAM-0	0.09546	-0.1076	0.9724	0.005377	0.9936
SA/PAM-5	0.3226	-0.9807	0.9757	0.002499	0.9985
SA/PAM-10	0.4789	-1.515	0.9731	0.002323	0.9983
SA/PAM-15	0.3437	-0.3554	0.9800	0.004227	0.9980

## 2.4 吸附热力学性质

2.4.1 等温线模型 吸附等温线常用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkin 方程和 D-R 模型来拟合。通过对比 SA/PAM-0 和 SA/PAM-10 凝胶在 35 °C 下的等温线模型分析 SA/PAM 水凝胶对 CV 分子的吸附过程, 数据结果参见表 3。从表 3 可以看出, Temkin 和 D-R 模型拟合的相关系数均大于 0.99, 表明 SA/PAM-0 和 SA/PAM-10 凝胶对 CV 分子的吸附符合 Temkin 和 D-R 模型, 吸附过程属于微孔多层吸附。表 3 中,  $Q_m$  为最大吸附量;  $b$  为平衡态结合常数;  $n$  为非均质系数,  $1/n$  为 Freundlich 常数;  $K_f$  为吸附平衡常数;  $B$  为与吸附热相关的 Temkin 常数;  $A$  为吸附过程中最大结合能对应的平衡结合常数;  $B_1$  为与吸附能相关的常数。

**Table 3 Equilibrium isotherms parameters for the adsorption of crystal violet by SA/PAM-0 and SA/PAM-10 at 35 °C**

Equilibrium isotherms model	Parameter of model	Slope		Intercept		$R^2$			
		0	10	0	10	0	10		
SA/PAM- $x$	$x$	0	10	0	10	0	10		
Langmuir	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	36.75	11.03	-0.02721	-0.09066	4.960	3.687	0.2023	0.5216
	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$-5.486 \times 10^{-3}$	$-24.789 \times 10^{-3}$						
Freundlich	$n$	0.8715	0.5808	1.147	1.721	-1.888	-2.584	0.9733	0.9542
	$1/n$	1.147	1.721						
	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	0.1513	0.07547						
Temkin	$B/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	5.028	11.00	5.028	11.00	-8.929	-27.28	0.9967	0.9948
	$A$	0.1693	0.08377						
D-R	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	61.45	1938	$-1.272 \times 10^{-6}$	$-1.618 \times 10^{-6}$	11.03	14.48	0.9976	0.9999
	$B_1/(\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})$	$-1.272 \times 10^{-6}$	$-1.618 \times 10^{-6}$						

2.4.2 吸附热相关参数 表 4 给出 SA/PAM 水凝胶吸附热力学的参数。从表 4 可以看出, SA/PAM 水凝胶的  $\Delta H/(\text{kJ}/\text{mol})$  均小于 0, 且绝对值小于 40, 说明此吸附过程是放热反应, 且该过程是物理吸附, 而且  $\Delta S$  也小于 0, 说明该过程是由熵驱动引起的, 非化学诱导因素影响所致。

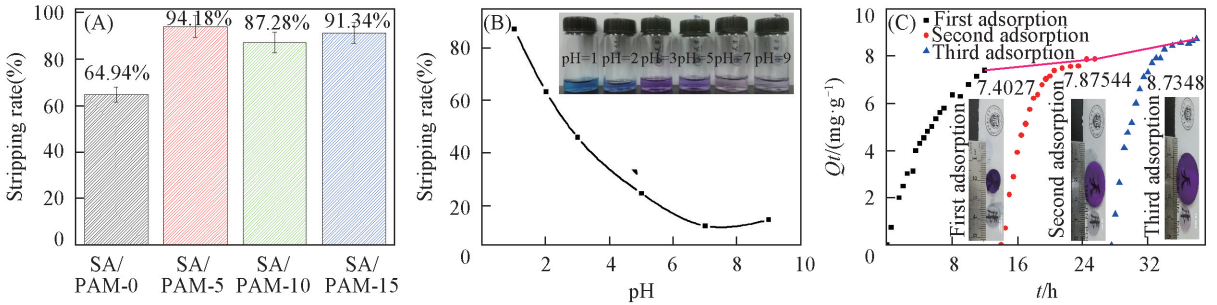
**Table 4 Adsorption thermodynamic parameters for the adsorption of CV by SA/PAM- $x$  hydrogels**

Hydrogel	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
SA/PAM-0		11.86	
SA/PAM-5	-0.003645	-1.388	<0
SA/PAM-10	-0.001904	-0.8510	<0
SA/PAM-15	-0.003249	-1.655	<0

## 2.5 再生吸附性能

图 7(A) 是不同 SA 质量分数的 SA/PAM 水凝胶对 CV 的脱附率图。由图 7(A) 可见, SA 引入 PAM 网络后, 结晶紫的脱附率从 64.94% 增加到 94.18%。图 7(B) 为 SA/PAM-10 在不同 pH 值下对 CV 脱附率。由图 7(B) 可见, 在中性或弱碱性环境下, 解吸率低于 15%; 在酸性环境下, 随着 pH 值降低, 解吸率增加, 当 pH=3~4 时, 降低 pH 值, 解吸率明显提高, 这主要是由于 PAM 的  $\text{p}K_a = 3.6$ , SA 的 M 和 G 单元的  $\text{p}K_a$  为 3.5 和 4.2, 降低 pH,  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{COONa}$  发生质子化, 形成  $-\text{NH}_3^+$  和  $-\text{COOH}$ , 一方面  $-\text{COOH}$  之间可形成氢键, 但同时 CV 分子的静电斥力增大, 宏观表现为 CV 分子易于从凝胶中脱去; 随着  $\text{H}^+$  增加,  $\text{H}^+$  与 CV 形成了竞争吸附,  $\text{H}^+$  半径小, 容易扩散, 从而替代了 CV 的活性位点, 表现出高的解吸率。图 7(C) 是 SA/PAM-15 凝胶连续 3 次吸脱附曲线。从图 7(C) 可以看出, 3 次吸附效果

良好,每次脱附后再吸附均比前一次呈现出更高的吸附量,这是由于在对凝胶进行 HCl 脱附后,采用了碱处理再中和过程,导致 SA 分子链上含有更多的一COONa,离子间的相互斥力促使分子链处于自由伸展构象.再次吸附时的吸附速率明显增加,这可能是脱附时 SA/PAM 水凝胶已经形成对 CV 分子吸附的印迹,降低了再次吸附时的阻力,缩短了吸附时间.



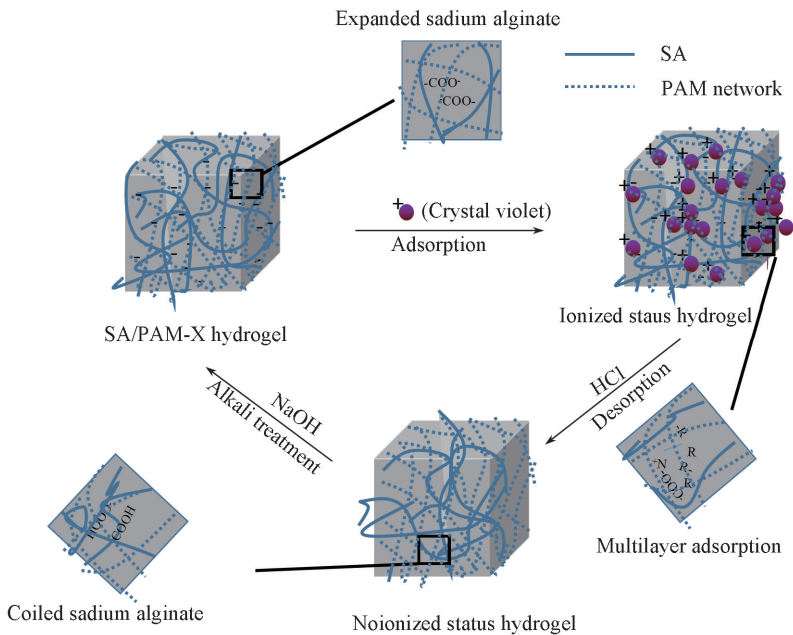
**Fig.7 Stripping rates of CV on SA/PAM-x hydrogels (A), SA/PAM-10 hydrogel with different pH value(B) and cyclic adsorption dynamics on CV by SA/PAM-15 hydrogels(C) at 20 °C**

Inset of (B): appearances of CV solution after adsorption in different pH; inset of (C): surface appearances of SA/PAM-15 hydrogel through three cyclic adsorption and desorption.

**2.6 SA/PAM 吸附-脱附结晶紫机理**

图 8 给出 SA/PAM 水凝胶吸附和脱附结晶紫的原理图. 对于 SA/PAM 水凝胶,含有一COONa, —NH<sub>2</sub>和—OH 等多种极性基团,不同的溶液中显示出不同的离子化程度,导致和阳离子染料 CV 的作用力存在一种动态平衡. 纯 PAM 吸附 CV 的驱动力主要是 PAM 分子与 CV 分子之间的氢键或范德华力相互作用,而引入聚阴电解质 SA 后, pH=6~7 时, SA 分子链上的 COO<sup>-</sup>除与—OH 和—NH<sub>2</sub>存在氢键作用外,还与阳离子型染料 CV 分子的一C=N<sup>+</sup>—存在静电作用力,从而使 CV 分子极易在 SA/PAM 水凝胶表面聚集吸附,形成多层物理吸附. 同时, SA/PAM 水凝胶表面和内部具有多孔结构, CV 分子很容易被吸附至凝胶孔洞中. 另一方面, SA/PAM 水凝胶由于含—NH<sub>2</sub>, —OH 和—COONa 等基团,具有较强的亲水性, CV 分子扩散至凝胶内部时要穿过薄薄的致密液膜层,导致膜扩散过程决定了 CV 扩散速率. 由此可归纳出 SA/PAM 水凝胶对 CV 分子的吸附属于物理吸附和微孔多层吸附.

当进行脱附时,是将凝胶置于 pH=1 的 HCl 水溶液中,此时 pH 值均小于 PAM 和 SA 的 pK<sub>a</sub>, —COO<sup>-</sup>和—NH<sub>2</sub>部分质子化成—COOH 和—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,电离度降低,与 CV 分子的静电排斥作用增大,聚



**Fig.8 Adsorption and desorption mechanism of SA/PAM hydrogels on CV molecules**



合分子链收缩,导致凝胶对 CV 分子的脱附率增加.将脱附后的 SA/PAM 水凝胶经碱处理进行再中和过程时,此时处于强碱性环境,先前质子化的 $-\text{COOH}$ 又电离出 $-\text{COO}^-$ , $\text{COO}^-$ 相互排斥导致凝胶内外渗透压增大而处于扩展状态<sup>[20]</sup>,从而更易与 CV 分子的 $-\text{C}=\text{N}^+$ 产生静电作用,实现二次吸附.由此,达到循环吸/脱附 CV 的效果.

### 3 结 论

采用半互穿网络技术和自由基聚合制得含 $-\text{NH}_2$ , $-\text{OH}$ 和 $-\text{COONa}$ 等基团的 SA/PAM 水凝胶.将 SA 引入 PAM 凝胶网络后,凝胶表面孔径由 $90\sim 150\ \mu\text{m}$ 下降至 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ ,孔洞数量显著增加,吸附结晶紫(CV)后凝胶形貌发生明显变化.当 SA/PAM 的质量比和 CV 浓度均为 10%时,对 CV 分子的吸附量达到 $13.5838\ \text{mg/g}$ .动力学分析结果表明,SA/PAM 水凝胶对 CV 分子的吸附过程均符合伪一阶吸附,即吸附机理为可逆物理吸附,吸附速率由膜扩散和粒子内扩散决定.热力学分析结果表明,SA/PAM 水凝胶吸附 CV 分子过程由熵驱动引起,符合 Temkin 和 D-R 模型,属于微孔多层吸附模型. FTIR 和 XPS 分析结果表明,SA/PAM 水凝胶对 CV 分子的吸附主要源于海藻酸钠分子链的 $\text{COO}^-$ 与结晶紫的 $-\text{C}=\text{N}^+$ 静电作用. pH 值可控制 SA/PAM 水凝胶对 CV 分子的吸附和脱附.高 pH 值时,SA/PAM 分子链由于静电排斥作用处于扩展状态,易于吸附;而低 pH 值时, $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 部分质子化成 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_3^+$ ,与 CV 分子的静电斥力增大,易于脱附.再生吸附实验表明,SA/PAM 水凝胶脱附高效迅速,且脱附后的凝胶再次吸附量提高.

支持信息见 <http://www.cjeu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjeu20170101>.

### 参 考 文 献

- [1] Han R. P., Ding D., Xu Y. F., Zou W. H., Wang Y. F., Li Y. F., Zou L. N., *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99(8), 2938—2946
- [2] Kunz A., Mansilla H., Duran N., *Environ. Technol.*, **2002**, 23(8), 911—918
- [3] Kang Q., *Sep Purif. Technol.*, **2007**, 57(2), 356—365
- [4] Vijayabalan A., Selvam K., Velmurugan R., Swaminathan M., *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 172(2), 914—921
- [5] Kurousumi A., Kaneko E., Nakamura Y., *Biodegradation*, **2008**, 19(4), 489—494
- [6] Fang R., He W. X., Xue H. Y., Chen W. J., *React. Funct Polym.*, **2016**, 102, 1—10
- [7] Zhang W., Chen M., Diao G. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(9), 2227—2230(张旺,陈铭,刁国旺.高等学校化学学报, **2011**, 32(9), 2227—2230)
- [8] Ali I., *Chem. Rev.*, **2012**, 112(10), 5073—5091
- [9] Suo L. L., Li S. J., Li Y. T., Zhang L., Zhang X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(11), 2043—2049(索路路,李生娟,李应涛,张莉,张熙.高等学校化学学报, **2016**, 37(11), 2043—2049)
- [10] Li Y., Liu X., Yuan W. C., Brown L. J., Wang D. Y., *Langmuir*, **2015**, 31(23), 6351—6366
- [11] Wang X. J., Zhang K. S., Ren Y. X., Yao J., *Sci. Techn. Food Ind.*, **2008**, 29(2), 259—262(王秀娟,张坤生,任云霞,姚俊.食品工业科技, **2008**, 29(2), 259—262)
- [12] Sui K. Y., Xie D., Gao S., Wu Z. M., Wu W. W., Xia Y. Z., *J. Funct. Mater.*, **2010**, 41(2), 268—270(隋坤艳,谢丹,高聳,吴智明,吴文文,夏延致.功能材料, **2010**, 41(2), 268—270)
- [13] Wu D. B., Gao Y. W., Li W. J., Zheng X. N., Chen Y. G., Wang Q. Q., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 102, 1—10
- [14] Meng Q. R., Wu C. Y., Leng S., Xie L. N., Liu X. P., *Environ. Pollu. Control.*, **2015**, 37(8), 58—63(孟倩茹,吴称意,冷珊,谢丽娜,刘信平.环境污染及防治, **2015**, 37(8), 58—63)
- [15] Zhang Q. S., Peng Z., Zhao Y. P., Chen L., Ma J., *J. Mater. Eng.*, **2011**, 12, 20—24(张青松,彭喆,赵义平,陈莉,马静.材料工程, **2011**, 12, 20—24)
- [16] Wang X. B., Cai W. P., Liu S. W., Wang G. Z., Wu Z. K., Zhao H. J., *Colloids Surf. A*, **2013**, 422, 199—205
- [17] Zhang Q. S., Li X. W., Zhao Y. P., Chen L., *Appl. Clay Sci.*, **2009**, 46(4), 346—350
- [18] Kamal H., Hegazy E. S. A., Sharada H. M., Abd elhalim S. A., Lotfy S., Mohamed R. D., *J. Nucl. Technol. Appl. Sci.*, **2014**, 2(5), 523—537
- [19] Jeon Y. S., Jing L. J., Kim J. H., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**, 14(6), 726—731
- [20] Li S. F., *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101(7), 2197—2202

# Adsorption Kinetics/Thermodynamic Behavior and Adsorption/Desorption Mechanism of Crystal Violet by Semi-interpenetrating Sodium Alginate/Polyacrylamide Hydrogel<sup>†</sup>

LI Zhigang<sup>1</sup>, ZHANG Yixuan<sup>1</sup>, ZHANG Qingsong<sup>1\*</sup>, MA Youwei<sup>2</sup>, HU Tao<sup>1</sup>,

BAI Haihui<sup>2</sup>, LIU Pengfei<sup>3</sup>, WANG Ke<sup>4</sup>, ZHANG Xiaoyong<sup>4</sup>

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Process,

School of Material Science and Engineering,

2. School of Textile, 3. School of Computer Science & Software Engineering,

Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

4. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The sodium alginate (SA), a kind of polyanion electrolyte including many carboxylic acid ( $-\text{COO}^-$ ), was introduced into polyacrylamide hydrogel network to prepare the SA/PAM hydrogels with semi-interpenetrating network structure *via* free-radical solution polymerization. The pore morphology and chemical composition of SA/PAM hydrogels before and after adsorption of crystal violet (CV) were comparative analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). All kinds of models were used to study adsorption kinetics and thermodynamics behavior for the adsorption of crystal violet (CV) on the SA/PAM hydrogel. Meanwhile, the desorption efficiency was discussed, and the mechanism of adsorption and desorption was proposed. The results showed that, with the introduction of SA, the pore size reduced, but pore numbers increased. The SA/PAM-10 hydrogel shows the maximum adsorption amount, about 13.5838 mg/g. Four kinds of SA/PAM hydrogels agree with pseudo first-order kinetic model, and the adsorption rate depends on both film diffusion and particle diffusion. The isothermal adsorption process is consistent with the Temkin and the D-R model, which belongs to the microporous multi-layer adsorption. Thermodynamic analysis results show that the adsorption process is driven by entropy rather than chemical factor. The desorption was achieved by adding HCl, the maximum desorption rate reached up to 94.18%, and reversible adsorption of SA/PAM hydrogel could be found by adding NaOH. The high adsorption capacity can be ascribed to the electrostatic interaction between  $\text{COO}^-$  of SA molecular chain and  $-\text{C}=\text{N}^+$  of CV molecules. Due to protonation of  $-\text{COO}^-$  and  $-\text{NH}_2$  under low pH value, leading to increased electrostatic repulsion with CV molecules. Accordingly, the desorption rate was naturally increased.

**Keywords** Polyacrylamide; Sodium alginate; Crystal violet; Hydrogel; Adsorption kinetics

(Ed.: W, Z)

<sup>†</sup> Supported by the Applied Basic Research and Advanced Technology Programs of Science and Technology Commission Foundation of Tianjin, China (Nos. 12JCQNJC01400, 15JCYBJC18300), the Science and Technology Correspondent of Tianjin, China (Nos. 14JCTPJC00502, 15JCPJC62200), and the National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates, China (Nos. 201510058005, 201510058051).