

三维生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶对阳离子染料吸附的研究*

雷蓓 何 葛 程 冲 孙树东**

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 采用一种简便的方法制备了生物高分子调控的氧化石墨烯凝胶用于水污染处理. 将生物高分子白蛋白(BSA)、壳聚糖(CS)、及脱氧核糖核酸(DNA)与氧化石墨烯(GO)共混,自组装形成水凝胶,最后冻干得到生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶. 通过扫描电镜、原子力显微镜、纳米粒度分析仪等分析复合凝胶的组装结构与表面电位. 结果表明凝胶呈现内部联通的三维多孔结构,该结构有利于被吸附分子的快速内部扩散. 红外光谱证明了生物高分子被成功负载到了凝胶网络中. 然后将该复合凝胶用于阳离子染料的吸附,吸附实验表明这类生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶对阳离子染料有很好的吸附效果,同时也对阴离子和非离子毒性分子有一定的吸附能力. 研究了吸附时间,初始浓度, pH 值等对凝胶吸附量的影响,并考察了凝胶的解吸附. 最后详细探讨了 GO-BSA、GO-CS 和 GO-DNA 凝胶对亚甲基蓝(MB)吸附的动力学和吸附等温式. 经吸附动力学拟合,生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶吸附 MB 复合二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附,对 MB 分子是单分子层吸附,吸附初期为大孔隙扩散,后期为粒子内扩散.

关键词 氧化石墨烯, 生物高分子, 凝胶, 吸附, 水污染

氧化石墨烯(GO)作为一种热门新兴材料,具有大的比表面积和各种含氧官能团,是一种潜在的高效吸附剂,并且可以由便宜的石墨通过多种化学氧化途径制备,但是直接将氧化石墨烯用于环境污染物的清除在实际应用中是难以实施的. 由于氧化石墨烯是水分散溶液,导致吸附后需要离心分离,因此往往需要将其均匀地固定在某些基材中,才能易于分离和回收,以便于重复使用和减少氧化石墨烯纳米片对环境造成二次污染. 在早期的研究中,将氧化石墨烯与聚苯乙烯、聚醚砜等聚合物进行共混^[1],以及水热法制备还原氧化石墨烯凝胶等虽然可以固定石墨烯,但这些方法损失了可接触的比表面积及降低了含氧官能团,因此吸附量并不理想. 此外,氧化石墨烯存在高溶血率^[2]、易诱发血栓^[3]以及细胞毒性^[4]等生物学缺陷导致氧化石墨烯基材料并未得到广泛的应用. 因此研究一种基于氧化石墨烯的易制备,绿色环保,且能高效清除环境污染物的吸附剂很有工业应用价值.

生物高分子在生物体系中起着至关重要的作用,通过氢键、范德华力和其他相互作用力可构建

从具有基本功能的细胞器到组建成三维宏观组织和器官. 受到生物自组装启发,生物高分子凝胶、支架和复合材料等已得到广泛关注,这些生物高分子组装材料展现出可调控的多功能物理化学特性和优良生物相容性^[5]. 我们近期的研究工作和相关文献表明,多糖^[6-10]、蛋白质^[10,11]、DNA^[12]等生物高分子可以通过共价或非共价键的方法改善氧化石墨烯的化学结构,当用亲水的生物高分子^[13,14]调节氧化石墨烯,原来的两亲性类似于表面活性剂的结构变得十分亲水以至于很难与脂质双分子层相互作用^[15],大大抑制了其与细胞膜强烈的相互作用,弥补了氧化石墨烯的生物学毒性缺陷. 将石墨烯与生物高分子共组装或者化学反应交联制成凝胶,由于其具有三维网状结构,疏松多孔,将是一种很好的吸附剂^[16]. 基于此,通过将壳聚糖、白蛋白、DNA 等生物高分子作为生物交联剂与氧化石墨烯进行自组装形成的复合三维凝胶,其既拥有氧化石墨烯高效的吸附性能,又兼具生物高分子良好的生物相容性,并且整个制备过程简便易行、绿色无毒. 生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶作为一种性能优异的新型吸附剂,在污

* 2013-07-16 收稿,2013-09-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 51173119)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: stephen9988@126. com

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2014. 13251

水处理方面有着广泛的应用和良好的前景。

1 实验部分

1.1 主要试剂

鳞片石墨(Graphite, Sigma-Aldrich); 雄性鲑鱼双链 DNA(相对分子量为 5×10^6 , Yuki Fine Chemical Co. (Tokyo, Japan).); 白蛋白(BSA, 相对分子量为 6.5×10^4 , Sigma Chemical Co.) 壳聚糖(CS, 相对分子量为 2.5×10^5 , 阿拉丁试剂有限公司); 亚甲基蓝(MB)、甲基紫(MV)、氯化铅(PbCl_2)、硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)、氯化铜($\text{Cu}(\text{Cl})_2$), (阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)的制备采用以鳞片石墨为原料改进后的 Hummers 方法^[17]。在冰水浴中装配好的反应瓶中,加入 150 mL 的浓硫酸,搅拌下加入 5 g 石墨粉和 3.75 g 硝酸钠,再分次缓慢加入 20 g 高锰酸钾(KMnO_4),先在冰水浴中混合搅拌 2 h,接着在室温下搅拌 3 天。然后,缓慢加入 500 mL 的去离子水,混合搅拌后,加入 15 mL 双氧水(30 wt%)还原残留的氧化剂,使溶液变为亮黄色。接着加入 1 L 10% 的 HCl 溶液,用分级离心除去氧化石墨烯中的不溶物,以去离子水洗涤除去其中的硫酸根和金属离子。最后将得到的氧化石墨烯溶液用去离子水透析 1 周以除去残留的盐和酸。

1.3 生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶的制备

称取 4 g 白蛋白(BSA)溶于 20 mL 的去离子水中,搅拌 12 h 即可制得质量分数为 20%、密度为 200 mg/mL 的 BSA 溶液。然后在装有 4 g 浓度为 5 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)浓缩液的玻璃瓶中加入 0.3 mL 的 BSA 溶液,搅拌 2 min 以形成凝胶。最后静置 12 h,命名为 GO-BSA,最后将水凝胶冻干待用。

称取 0.4 g 壳聚糖(CS)和 DNA 分别溶于 20 mL 的去离子水中,搅拌 12 h 即可分别制得质量分数为 2%、密度为 20 mg/mL 的 CS 和 DNA 溶液。同样,分别在装有 4 g 密度为 5 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)浓缩液的玻璃瓶中加入 0.4 mL 的 CS 溶液及 1 mL 的 DNA 溶液,搅拌 2 min 以形成凝胶。最后静置 12 h,分别命名为 GO-CS 和 GO-DNA,最后将水凝胶冻干待用。

同时将 5 mg/mL 的氧化石墨烯悬浮液进行冷冻干燥作为参比样。

1.4 生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶的表征及仪器

傅里叶变换红外(FTIR)光谱由红外光谱仪(Nicolet 560, America)获得。原子力显微镜(AFM)图像使用扫描探针显微镜(SPM)系统(Bruker, USA)得到。样品的三维形态通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, FEI Sirion-200, USA)测得。凝胶的比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 氮气吸附方法测量。三维凝胶的水分分散体系 zeta 电位使用纳米粒度分析仪(Zetasizer ZS90, Malvern Instruments Ltd, UK)测量。吸收光谱和吸光度使用紫外可见光谱仪(UV-1750, Shimadzu Co., Ltd, Japan)测量。

1.5 生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶的水污染处理

1.5.1 阳离子染料吸附实验

将 GO、GO-BSA、GO-CS、GO-DNA 凝胶(各 1 mg,干重)加入到 20 mL 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 MB 水溶液中,室温下进行慢速振荡。然后在不同时间间隔对 MB 溶液进行取样,用紫外分光光度计分别在 631 nm 的波长下测定其吸光度,根据以下公式计算其不同时间点的浓度的吸附量(q):

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

式中, c_0 和 c_t 分别为染料分子在溶液中($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的初始浓度和经过时间 t 后达到平衡的最终浓度, V 是溶液体积(L), m 是冻干样品的质量(g)。所需的平衡吸附时间由吸附曲线得到。

1.5.2 初始浓度对吸附的影响

将 1mg 的 GO、GO-BSA、GO-CS、GO-DNA 凝胶(干重)加入到 20 mL 浓度分别为 50,100,150,和 200 $\mu\text{mol/L}$ MB 溶液中,室温下进行慢速振荡吸附测试,用紫外分光光度计测定吸附液前后浓度。

1.5.3 pH 对吸附的影响

在 HCl 和 NaOH 的调节下配制出 pH 为 3,5,9,11 的 100 $\mu\text{mol/L}$ MB 溶液,吸附达到平衡后,在室温及其他条件不变的情况下用紫外分光光度计测定吸附液平衡时的浓度。

1.5.4 阳离子染料的解吸附实验

选取对 100 $\mu\text{mol/L}$ MB 溶液达到吸附平衡后的样品进行解吸附实验,过程如下:将吸附后的凝胶进行脱水,然后分别加入到 pH 为 2 的盐酸溶液和无水乙醇中,搅拌 2 min 后静置不动。24 h 后用紫外分光光度计测定溶液浓度,然后把瓶中的

溶液换成同样的新鲜盐酸溶液和乙醇,如此进行 3 次,直到解吸附完全. 解吸率(R_d)用如下公式计算:

$$R_d = \frac{n_d}{n_a} \times 100\%$$

(2)

式中, n_d 为每次释放到溶液中的 MB 浓度, n_a 为吸附实验中样品对 MB 的总吸附量. 总解吸率 R_d 为 3 次解吸附实验之和.

1.5.5 选择性吸附实验

为了研究生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶的选择吸附性,我们选取了带不同电荷和不同溶解度的染料、以及内分泌干扰物进行测试,包括甲基紫(MV)、刚果红(CR,负电)、罗丹明 B(RhB,pH 为 7.0 时的中性分子)、双酚 A(BPA,非离子)和对硝基酚(p -NP,非离子). 与前面对 MB 染料吸附实验一致,分别将样品加入到 20 mL 100 $\mu\text{mol/L}$ 的各种溶液(pH = 7.0)中,在室温下慢速振荡 48 h 达到吸附平衡后,用紫外分光光度计测定溶液浓度.

2 结果与讨论

2.1 凝胶化机理

生物高分子/氧化石墨烯凝胶是由氧化石墨烯溶液和生物高分子溶液直接混合交联形成的复合凝胶,当它们混合和振荡时,石墨烯片层和生物高分子链通过氢键、范德华力、 π - π 共轭进行三维自组装,溶液便立即失去流动性而变成凝胶. 因此,生物高分子作为交联剂有效地促进氧化石墨烯凝胶的形成. 对于带负电的 DNA、BSA,由于其高分子链富集羟基和羧基官能团和一些疏水基团,因此氢键和疏水作用是主要的凝胶化作用力;而带正电的 CS 由于氨基的存在可以强烈地吸引氧化石墨烯片上的负电荷,所以静电吸引力和氢键(CS 中也有大量羟基)是主要的凝胶化力. 这种差异导致 GO-CS 拥有最强的交联力,这也是凝胶的制备过程中 CS 溶液的加入量(8 mg)比 BSA(60 mg)和 DNA(20 mg)少得多的原因.

2.2 生物高分子/氧化石墨烯凝胶的表征

图 1(a)为生物高分子/氧化石墨烯凝胶的形成及对阳离子染料吸附的示意图. 如图 1(b)所

示,将装有凝胶样品的玻璃瓶倒置过来,生物高分子/氧化石墨烯凝胶静止不动,证明其已经凝胶化,而纯氧化石墨烯溶液具有较强的流动性. 图 1(c)是氧化石墨烯在云母片上进行测试的 AFM 图像,略带一些皱褶的氧化石墨烯单层平均厚度约为 0.83 nm,验证了氧化石墨烯片的单层二维结构. 生物高分子作为有效交联剂,通过氢键、范德华力、 π - π 共轭以及其它作用力组装到氧化石墨烯片层上,得到具有一定强度的凝胶. 图 1(e)、1(f)和 1(g)是冻干的凝胶样品内部微观结构的扫描电镜图像,呈现出界限清晰、相互连通的三维多孔网络结构,孔径范围在几微米到几十微米之间,孔壁由堆垛和交联的氧化石墨烯薄片层构成,部分生物高分子与氧化石墨烯片层的相互作用为内部多孔网状结构提供了物理交联点. SEM 图像中并未发现明显的生物高分子或氧化石墨烯的团聚现象,表明生物高分子链在氧化石墨烯片骨架上是均匀分布的. 凝胶中连通的孔隙可以使被吸附分子扩散通过,这对于其在水净化方面的应用起着至关重要的作用. 对于参比样,如图 1(d)所示,氧化石墨烯海绵由二维石墨烯片组成的松散结构,并未显示出明显的交联和规整的孔洞. 凝胶的比表面积采用 BET 氮气吸附方法进行了研究,结果显示所制备的凝胶的比表面积为 50 m^2/g 左右,GO 的比表面积为 53 m^2/g ,而 GO-BSA 的最低为 46 m^2/g ,可能与混入的 BSA 量较多有关.

复合凝胶的红外光谱表征(FTIR)进一步确认了生物高分子/石墨烯凝胶组装成功. 氧化石墨烯的红外光谱图如图 2 所示,官能团的多重峰范围在 900 到 1500 cm^{-1} 之间,包括 C—O(ν (C—O)), 1060 cm^{-1})、C—O—C(ν (C—O—C)), 1250 cm^{-1})、C—OH(ν (C—OH)), 1365 cm^{-1}),以及羧酸和羧基中的 C=O(ν (C=O)), 1720 cm^{-1})^[18]. 当生物高分子加入后,由于 BSA、DNA 和 CS 分子酰胺键中—NH—的伸缩振动,使 1640 cm^{-1} 处的峰强度有所增加,而 GO-DNA 和 GO-CS 分子中的糖环(C—OH)则导致 1060 cm^{-1} 处的峰值增加, C—O—C 和 C—N 的伸缩振动峰在 1240 cm^{-1} . 通过红外光谱图对这些特征峰的分析可以确认生物高分子负载到了氧化石墨烯片骨架上.

Table 1 Zeta potentials for GO sponge and GO-biopolymer gels *

Samples	GO sponge	GO-BSA	GO-CS	GO-DNA
Zeta potential in D. I. water (mV)	-38.2 ± 2.5	-25.4 ± 1.2	-28.9 ± 0.9	-37.8 ± 2.5

* The tests were carried out in D. I. water.

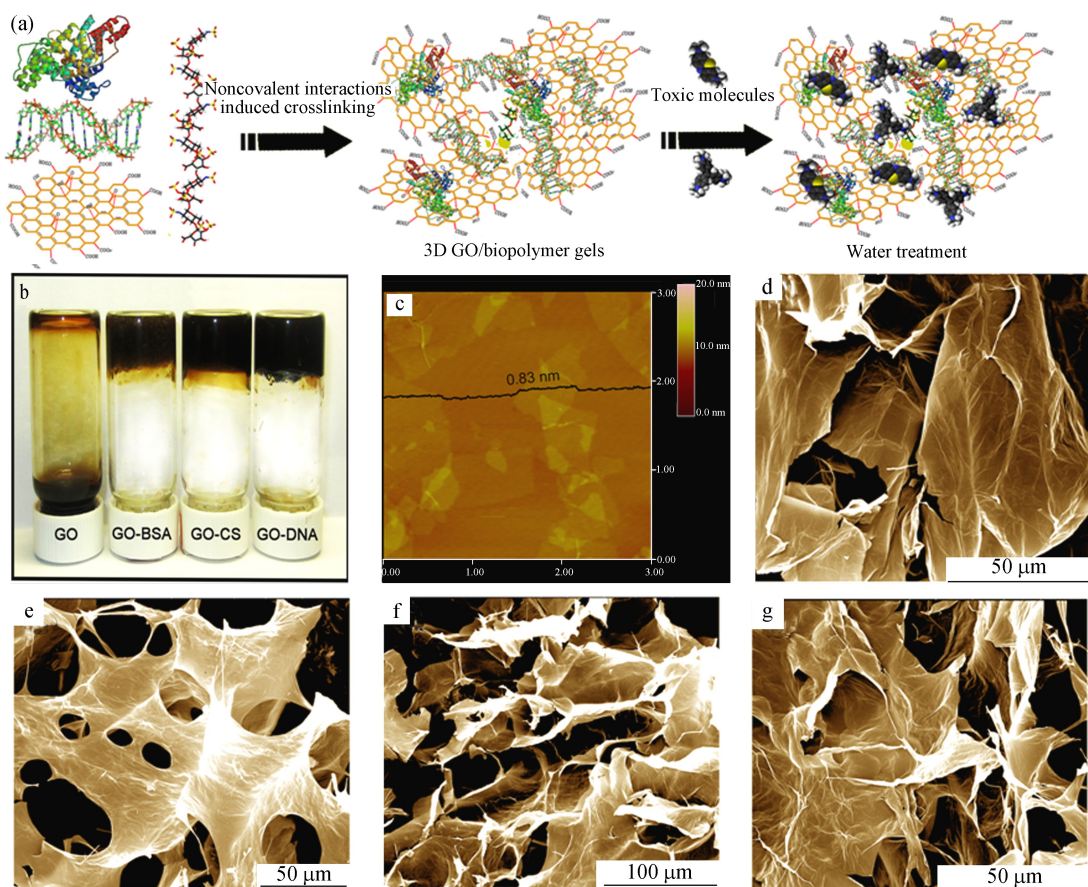


Fig. 1 (a) Approach for constructing the 3D GO-biopolymers gels; (b) Photograph of GO concentrated solution (left) and GO-biopolymer gels; (c) AFM images for GO on freshly cleaved mica; FE-SEM images of the lyophilized GO sponge (d), GO-BSA gel (e), GO-CS gel (f) and GO-DNA gel (g)

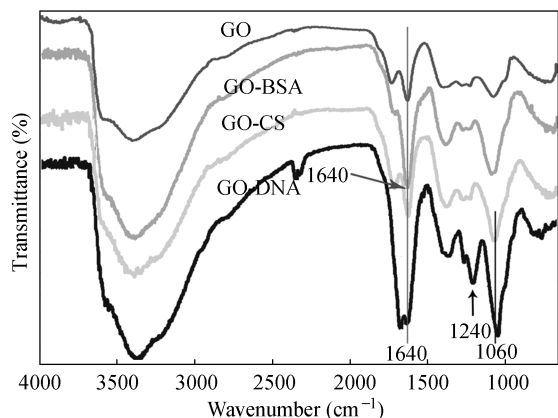


Fig. 2 FTIR spectra for GO, GO-BSA, GO-CS and GO-DNA gels

表 1 分别是 GO、GO-BSA、GO-DNA 和 GO-CS 在去离子水中测得的 zeta 电位值. 表 1 中数据是 3 次测量后的平均结果并包含标准差, 样品浓度为 0.1 mg/mL. 氧化石墨烯具有最高的负电位, 而复合凝胶由于氧化石墨烯表面被生物高分子链覆

盖, 电位数值有一定的降低. 此外, 可以看出 GO-DNA 的负电位值比 GO-BSA 和 GO-CS 的高, 这是因为 DNA 分子链带的负电荷最多, 而 BSA 略带负电, CS 带正电, 使氧化石墨烯表面的负电荷更少, 同时也导致吸附量不如 GO-DNA.

2.3 生物高分子/石墨烯凝胶对 MB 等毒性物质的吸附

由于其高比表面积和连通的孔隙, 可以推测生物高分子/氧化石墨烯凝胶对染料分子具有较高的吸附量. 通过生物高分子/氧化石墨烯凝胶对 MB 的吸附实验, 得出吸附量随时间变化的吸附曲线如图 3(a) 中所示, 图 3(b) 是凝胶对 MB 等吸附达到平衡之后的数据. 结果显示, 凝胶对 MB 的吸附量在 1000 min 以内呈现出显著增长的趋势, 而 1000 min 以后, 吸附速率增长缓慢, 表明吸附过程逐渐达到平衡. 凝胶吸附剂对 MB 的吸附在 6 天后完全达到平衡, GO-BSA、GO-CS 和 GO-DNA 对 MB 的平衡吸附量 (q_e) 分别为 434、675、

701 mg/g. 与此同时,测得氧化石墨烯对 MB 的平衡吸附量是 709 mg/g,虽然它比生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶的吸附量大,但是其生物相容性及可回收性远不及后者. 氧化石墨烯海绵具有较多的羧基和较高的 zeta 电位值,所以吸附能力最好,但是生物高分子/氧化石墨烯凝胶仍然比大多数先前研究中的阳离子吸附剂吸附量大很多,吸附主要是由静电吸引和离子交换作用主导. 图中数据还可以看出,GO-DNA 对 MB 的吸附速率和吸附量都比 GO-CS 和 GO-BSA 大,这是由于 GO-DNA 的 zeta 负电位比另外两种生物高分子都要高. 此外,吸附速率可以通过减少凝胶的尺寸大小和增大搅拌速率来提高. 如果将凝胶粉碎成小块,并且进行剧烈搅拌,吸附过程在 12 h 后即可达到平衡.

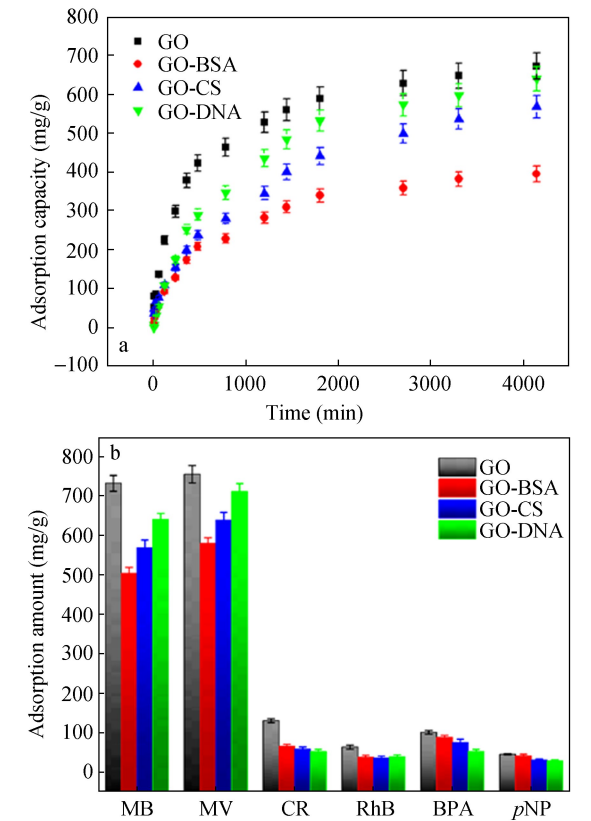


Fig. 3 (a) Time-dependent adsorbed amount per unit mass of MB; (b) adsorption data of GO and GO gels at equilibrium

此外,由于氧化石墨烯片层表面分布的负电荷使生物高分子/氧化石墨烯凝胶对阳离子染料具有特定的选择吸附能力. 为了进一步确定其选择吸附剂,我们选取了不同电荷性和溶解度的染料以及内分泌干扰物在室温下进行吸附测试,实验结果显示该复合凝胶对刚果红(CR,负电)的吸

附量均低于 100 mg/g、罗丹明 B(RhB,pH 为 7.0 时的中性分子)约为 60 mg/g、双酚 A(BPA,非离子)约为 80 mg/g,对硝基酚(*p*-NP,非离子)低于 60 mg/g. 吸附的结果可以明显地看出,生物高分子/氧化石墨烯凝胶对阳离子染料 MB 的吸附量很高,而对于其他物质的吸附量却非常低,说明这种凝胶对阳离子染料有较强的选择吸附能力,同时也对阴离子和非离子物质也有一定的吸附能力.

2.4 初始浓度对吸附的影响

生物高分子/氧化石墨烯凝胶对不同初始浓度的 MB 的吸附曲线分别绘制在图 4 中,当初始浓度为 50, 100, 150, 200 $\mu\text{mol/L}$ 时,GO-DNA 对 MB 的吸附量分别为 368.22, 721.30, 1098.98, 1199.17 mg/g,说明凝胶的吸附量随着初始浓度的增加而增加,这是因为较高的浓度可以促进 MB 分子扩散进入到生物高分子/氧化石墨烯凝胶的微孔中去.

2.5 pH 值对吸附的影响

MB 分子被生物高分子/氧化石墨烯凝胶吸附的机理主要是静电吸引和离子交换等的协同作用,而 pH 值的改变会引起凝胶表面电荷分布和电荷密度的变化,从而使吸附量有着显著的变化. 图 5 是 pH 值与吸附量之间的关系,随着 pH 值增加,生物高分子/氧化石墨烯凝胶和氧化石墨烯对染料的吸附量都有着显著的增加,并且生物高分子/氧化石墨烯凝胶显示出更强的 pH 敏感性. 在 pH 值很低时, H^+ 浓度相对较高, H^+ 与带正电的 MB 分子形成竞争吸附关系, H^+ 将材料表面的羟基质子化形成 $-\text{OH}_2^+$ 基团,从而导致静电排斥作用,使 MB 分子接触到吸附剂的可能性降低^[19]. 当 pH 值升高后, H^+ 浓度减小,羟基电离形成 $-\text{O}^-$ 基团,增强了静电吸引作用, H^+ 与 MB 分子的竞争减弱,所以吸附量显著上升.

2.6 生物高分子/氧化石墨烯凝胶对 MB 的解吸附

解吸附实验是在 pH = 2 的盐酸溶液和乙醇溶液中进行的,不同样品每次的解吸率计算结果显示在表 2 中,GO 在盐酸和乙醇溶液中第一次对 MB 的解吸率分别只有 49.77% 和 50.46%. 然而 GO-DNA 在盐酸、乙醇溶液中对 MB 的第一次解吸率高达 94.59%, 98.67%; GO-CS 分别为 98.23%, 97.67%; GO-BSA 则为 95.49%, 97.09%. 这 3 种生物高分子/氧化石墨烯凝胶的

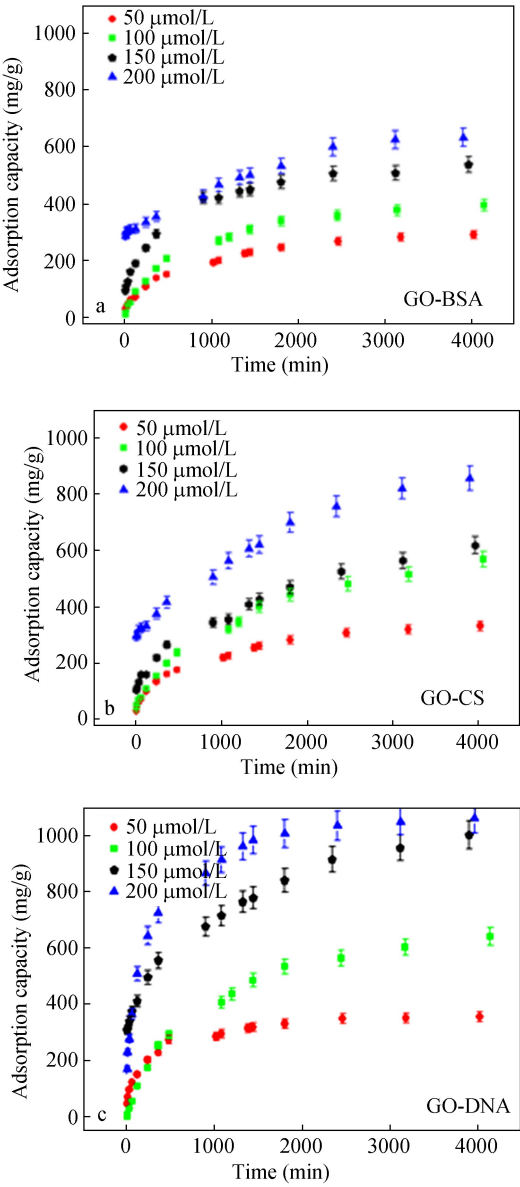


Fig. 4 Effect of initial concentrations of MB on the adsorption capacities for GO-BSA (a), GO-CS (b) and GO-DNA (c)

总解吸率几乎都达到 100%, 大大高于氧化石墨烯海绵的解吸率. 结果表明这些凝胶在吸附染料分子后可以重复使用, 比氧化石墨烯海绵更适合作为吸附剂. 为了验证在解吸附的过程中, 生物高

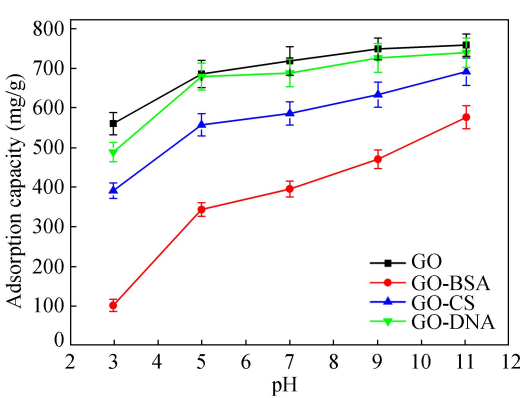


Fig. 5 Effect of pH values on the adsorption of MB for GO, GO-DNA, GO-CS and GO-BSA gels
The pH values for MB are 3, 5, 7, 9 and 11, respectively.

分子是否能稳定的固定在氧化石墨烯凝胶内部, 生物高分子/氧化石墨烯凝胶分别在 pH = 2 的盐酸溶液和乙醇溶液进行类似解吸附实验同样的操作, 并且重复 10 次, 然后用紫外光谱测试解吸附后的盐酸溶液和乙醇溶液, 测试结果并未观察到明显的生物高分子的特征峰. 结果表明生物高分子能在解吸附过程中相对稳定, 因此该三维凝胶具有较大的工业应用价值.

2.7 吸附动力学研究

为了探究生物高分子/氧化石墨烯凝胶详细的吸附过程和吸附机理^[20], 用 3 种吸附动力学模型进行计算, 它们分别是一级动力学方程 (pseudo-first-order equation), 二级动力学方程 (pseudo-second-order equation) 和 粒 子 内 扩 散 方 程 (intraparticle diffusion equation), 对应的方程如下.

2.7.1 一级动力学方程

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{3}$$

式中, q_t 是 MB 在 t 时刻的吸附量 (mg/g), q_e 平衡时的吸附量 (mg/g); k_1 一级动力学方程常数.

计算所得相关的参数如表 3 中所示. GO-BSA、GO-CS、GO-DNA 对 MB 的吸附拟合一级动力学方程的相关系数 (r^2) 分别为 0.913、0.977、0.963, 平衡吸附量 (q_e) 的理论值分别为 409.73、

Table 2 The desorption ratios of the adsorbed MB in HCl aqueous solutions and ethanol solutions (EtOH)

Repeated times	I	II	III	I	II	III
GO-biopolymer gels	HCl	HCl	HCl	EtOH	EtOH	EtOH
GO	35.45%	10.23%	4.09%	41.23%	8.34%	0.89%
GO-BSA	61.22%	23.17%	11.11%	81.58%	11.23%	4.28%
GO-CS	59.84%	24.64%	13.73%	80.11%	16.22%	1.33%
GO-DNA	61.18%	23.13%	10.27%	85.01%	12.41%	1.26%

608.02、621.11 mg/g,这些数据表明一级动力学模型和此吸附实际结果并不是非常吻合。

GO-biopolymer gels	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg·min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	r^2
GO-BSA	504.06	409.73	0.913	5.83×10^{-6}	416.67	0.988
GO-CS	705.20	608.02	0.977	3.32×10^{-6}	588.24	0.958
GO-DNA	721.30	621.11	0.963	2.02×10^{-6}	714.29	0.966

2.7.2 二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

式中, k_2 是二级动力学方程常数, q_t 、 q_e 、 t 的含义如前所述。

通过公式中得到的斜率和截距可以计算出 k_2 和 q_e 的值,从表 3 中可知,相关系数(r^2)均接近 0.99,说明结果与二级动力学方程非常吻合,并且平衡吸附量的理论值(q_e)与实验值也较为接近.所以生物高分子/氧化石墨烯凝胶对 MB 的吸附更符合二级动力学模型。

2.7.3 粒子内扩散方程

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \tag{5}$$

式中, k_p 是粒子内扩散模型常数, C 是实验常数

(mg/g), q_t 的含义如前所述。

由上述公式作图可得到表 4 中粒子内扩散参数.生物高分子/氧化石墨烯凝胶的截距 C 均为负值,说明边界层阻碍了粒子内扩散;所有曲线均不通过原点,说明粒子内扩散不是唯一控制吸附速率的过程;相关系数(r^2)大多超过了 0.99,表明对 MB 的吸附非常适合粒子内扩散模型.3 段不同的斜率分别对应吸附过程的不同扩散模型:第一阶段为大孔隙扩散,直到外表面达到饱和;第二阶段是粒子内扩散,MB 分子进入到更小的孔隙中,扩散阻力增加,扩散速率减小($k_2 < k_1$);第三阶段则是最后平衡步骤,分子扩散速率很慢,吸附逐渐达到平衡.因此吸附前期的吸附速率控制过程是大孔隙扩散,而后期则是粒子内扩散。

Table 4 The parameters of intraparticle diffusion model for the adsorption of MB by the GO-biopolymer gels

GO-biopolymer gels	C (mg/g)	Step I		Step II		Step III	
		k_1 (mg/g·min ^{1/2})	r_1^2	k_2 (mg/g·min ^{1/2})	r_2^2	k_3 (mg/g·min ^{1/2})	r_3^2
GO-BSA	-11.07	9.38	0.993	6.17	0.992	2.57	0.931
GO-CS	9.78	9.92	0.988	8.10	0.983	5.29	0.987
GO-DNA	-48.98	15.23	0.989	13.22	0.991	5.65	0.984

2.8 吸附等温线研究

吸附等温方程对于设计吸附实验来说非常重要.为了研究吸附阳离子染料 MB 的吸附等温线,Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程被用来研究吸附过程,在每一个公式中的等温吸附参数通过实验数据确定。

2.8.1 Langmuir 吸附等温线

Langmuir 吸附等温线^[21],是指吸附时所有的吸附位点都被占据后不会再被其他被吸附物进一步吸附,即单分子层吸附.Langmuir 吸附等温式的一种线性表达式如下所示:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \tag{6}$$

式中, q_e 是平衡吸附量(mg/g), c_e 平衡吸附浓度(mg/L), $q_{\max}$ 是最大吸附量(mg/g), k_L 是 Langmuir 吸附常数.将 c_e/q_e 对 c_e 作图,如图 6(a)所示,相关

的参数在表 5 中列出.所有的相关系数(r^2)基本都大于 0.99,表明生物高分子/氧化石墨烯凝胶对 MB 的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,吸附过程为单分子层吸附;较大的 k_L 值说明这种凝胶对吸附其他阳离子试剂同样有效;平衡时的 n 值均大于 1 (GO-BSA、GO-CS、GO-DNA 分别为 5.29、3.36、3.38),说明其拥有高效的吸附能力。

2.8.2 Freundlich 吸附等温线

Freundlich 吸附等温式,是一个经验公式被用来描述非均匀的吸附系统,并不严格遵守单分子层吸附模型,Freundlich 吸附等温式的表达式如下:

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \tag{7}$$

式中, k_F 为 Freundlich 吸附常数, q_e 和 c_e 含义如前所述, $1/n$ 是溶液浓度对平衡吸附量的影响因子。

其对数形式为:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{8}$$

计算结果和相关系数列在图 6(b) 和表 5 中, 生物高分子/氧化石墨烯凝胶对 MB 的吸附也符合 Freundlich 吸附等温式, 但相关系数(r^2) 只有

0.98 左右, 比 Langmuir 吸附等温式的相关系数 (0.99) 小, 说明单分子层更适合于本实验中的吸附过程.

Table 5 The parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for the adsorption of MB by the GO-biopolymer gels

GO-biopolymer gels	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	k_L (L/mg)	r_L^2	n	k_F (1/g)	r_F^2
GO-BSA	714.29	0.39	0.987	5.29	5.78	0.988
GO-CS	1250	0.73	0.996	3.36	6.27	0.988
GO-DNA	1111.12	1.8	0.999	3.38	6.37	0.961

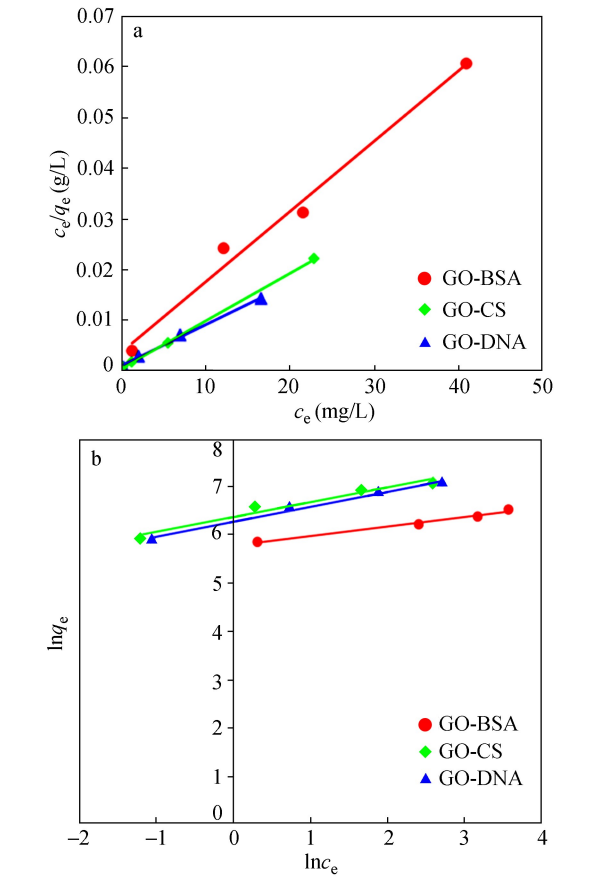


Fig. 6 (a) Langmuir adsorption isotherm of MB onto GO-biopolymer gels and (b) Freundlich adsorption isotherm of MB onto GO-biopolymer gels

3 结论

本文将生物高分子白蛋白 (BSA)、壳聚糖 (CS)、DNA 和氧化石墨烯 (GO) 共混自组装制备了生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶, 在凝胶化过程中, 生物高分子可以作为促进氧化石墨烯凝胶形成的有效交联剂, 石墨烯片层和生物高分子链通过氢键、范德华力、 π - π 共轭等进行三维自组装形成凝胶. 扫描电镜图像呈现出界限清晰、相互连通的三维多孔网络结构, 凝胶中连通的孔隙可以使溶质分子扩散通过, 有利于其在环境毒素吸附方面的应用. 吸附实验表明这类生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶对阳离子型环境毒素有很好的吸附效果, 但对负离子及非离子试剂的吸附能力较低, 表现出选择吸附性.

生物高分子/氧化石墨烯复合凝胶对 MB 吸附的动力学研究表明二级动力学模型更适合解释其吸附过程; 另外在吸附过程初期大孔隙扩散控制着吸附速度, 而进入吸附后期时粒子内扩散则成为主要的吸附扩散方式. 此外吸附过程适合用 Langmuir 吸附等温式进行拟合, 说明吸附 MB 是单分子层吸附.

总之, 这种凝胶吸附剂绿色无毒、性能优异, 具有其他材料不可比拟的优点和特性, 极具开发潜力和应用前景, 可在各个领域尤其水污染处理方面有着重要的应用.

REFERENCES

- Kassae M Z, Motamedi E, Majdi M. Chem Eng J, 2011, 172: 540 ~ 549
- Liao K H, Lin Y S, Macosko C W, Haynes C L. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, (3): 2607 ~ 2615
- Singh S K, Singh M K, Nayak M K, Kumari S, Shrivastava S, Grácio J A, Dash D. ACS Nano, 2011, (5): 4987 ~ 4996
- Duch M C, Budinger G R S, Liang Y T, Soberanes S, Urich D, Chiarella S E, Campochiaro L A, Gonzalez A, Chandel NS, Hersam M C, Mutlu G M. Nano Lett, 2011, (11): 5201 ~ 5207
- Hameed B H, Ahmad A L, Latiff K N A. Dyes Pigm, 2007, 75: 143 ~ 149

- 6 Lee D Y, Khatun Z, Lee J H, Lee Y K, Insik I. *Biomacromolecules*, 2011, (12): 336 ~ 341
- 7 Wang Y, Zhang P, Liu C F, Huang C Z. *RSC Adv*, 2012, (2): 2322 ~ 2328
- 8 Fan H, Wang L, Zhao K, Li N, Shi Z, Ge Z, Jin Z. *Biomacromolecules*, 2010, (11): 2345 ~ 2351
- 9 Depan D, Girase B, Shah J S, Misra R D K. *Acta Biomater*, 2011, (7): 3432 ~ 3445
- 10 Shen J, Yan B, Shi M, Ma H, Li N, Ye M. *J. Colloid Interface Sci*, 2011, 356: 543 ~ 549
- 11 Shen J, Shi M, Yan B, Ma H, Li N, Hu Y, Ye M. *Colloids Surf, B*, 2010, 81: 434 ~ 438
- 12 Tang L, Wang Y, Liu Y, Li J. *ACS Nano*, 2011, (5): 3817 ~ 3822
- 13 Payne G. F. *Curr Opin Chem Biol*, 2007, (11): 214 ~ 219
- 14 Hu W, Peng C, Lv M, Li X, Zhang Y, Chen N, Fan C, Huang Q. *ACS Nano*, 2011, (5): 3693 ~ 3700
- 15 Murthy N, Chang I, Stayton P, Robichaud J R, Tirrell D A, Stayton P S, Hoffman A S. *Macromolecular Symposia*, 2001, 172: 49 ~ 56
- 16 Zhang Tianlin(张田林), Wang Jiajia(王佳佳), Zhu Caiyan(朱彩艳), Ma Huimin(马慧敏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (9): 1219 ~ 1225
- 17 Cheng C, Li S, Nie S, Zhao W F, Wei Q, Nie S Q, Sun S D, Zhao C S. *Biomacromolecules*, 2012, (13): 4236 ~ 4246
- 18 Cheng C, Nie S, Li S, Sun S D, Zhao C S. *J Mater Chem B*, 2013, (1): 265 ~ 275
- 19 Min M, Shen L, Hong G. *Chem Eng J*, 2012, 197: 88 ~ 100
- 20 Huang Jinming(黄金明), Jin Xinrong(金鑫荣). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1992, 13(4): 535 ~ 536
- 21 Cheng C, Ma L, Ren J, Sun S D, Zhao C S. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1132 ~ 1142

Adsorption of Cationic Dyes by Biopolymers Mediated Graphene Oxide Gels

Bei Lei, Ai He, Chong Cheng, Shu-dong Sun*

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A facile method was provided by using biopolymers to mediate and synthesize 3D graphene oxide (GO) based gels. Bovine serum albumin (BSA), chitosan (CS) and deoxyribonucleic acid (DNA) were chosen as bio-polymeric cross-linking agents to approach the gelation, and the gels were freeze-dried to obtain GO/biopolymer gels. The chemical and physical properties of the GO/biopolymer gels were tested by scanning electron microscope (SEM), atomic force microscopy (AFM) and zeta potential measurements. The results indicate that these obtained gels have well-defined and interconnected 3D porous network, which allows the adsorbate molecules to diffuse easily into the absorbent. Fourier transform infrared (FTIR) spectra confirmed that these biopolymers have been immobilized into the GO gels successfully. Then, the hybrid gels were used for the removal of cationic dyes from waste water. Adsorption experiments showed that the GO-biopolymer gels had good adsorption ability for the cationic dyes; meanwhile, the hybrid gels also presented certain amount of adsorption capability for anionic and nonionic toxic molecules. The influence of contacting time, initial concentration and pH value on the adsorption capacities of the prepared GO-biopolymer gels was also studied, and the desorption ratios were also investigated. The GO-biopolymer gels displayed an adsorption capacity as high as 1100 mg/g for MB dye. Furthermore, the adsorption kinetics and adsorption isotherm of MB on the GO-BSA, GO-CS and GO-DNA gels were studied and discussed in detail. As a result, the experimental data of MB adsorption turned out that it fitted well with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm, which indicated that the adsorption process was well-regulated monolayer adsorption. Besides, the initial adsorption process was pore diffusion while the later adsorption process was intraparticle diffusion.

Keywords Graphene oxide, Biopolymers, Gel, Adsorption, Wastewater treatment

* Corresponding author; Shu-dong Sun, E-mail: stephen9988@126.com