

聚吡咯@剑麻纳米纤维素复合材料 对甲基橙的吸附性能研究

杜琳琳 韦 春 龚永洋* 谭玉园 胡家友

(桂林理工大学材料科学与工程学院省部共建广西有色金属及特色材料加工国家重点实验室培育基地
有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘 要 采用剑麻纳米纤维素与吡咯通过原位化学氧化法制备聚吡咯(PPy)@剑麻纳米纤维素(CNF)(PPy@CNF)复合材料,采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和能谱仪(EDS)对 PPy@CNF 进行形貌和结构表征,研究 PPy@CNF 在溶液中对偶氮类有机阴离子染料甲基橙(MO)的吸附效果,结果表明,在聚合时吡咯单体浓度为 6.0g/L 时,PPy@CNF 对 MO 吸附容量最大,达到 335.1mg/g。

关键词 剑麻纳米纤维素,聚吡咯,甲基橙,吸附性

Adsorption property of PPy@CNF composite for methyl orange

Du Linlin Wei Chun Gong Yongyang Tan Yuyuan Hu Jiayou

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology,
Guangxi Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory
of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Key Laboratory of Ministry of
Education for Non-ferrous Metal and New Technology of Material Processing, Guilin 541004)

Abstract Polypyrrole@sisal nanocellulose (PPy@CNF) composites were prepared with sisal nanocellulose and pyrrole via a simple in-situ chemical oxidation polymerization. The morphology and structure of PPy@CNF were analyzed by SEM, XRD and EDS respectively. And the adsorption properties of PPy@CNF on methyl orange (MO) which was azo organic anionic dyes were investigated, the results indicated that the best adsorption effect was 335.1mg/g when the concentration of pyrrole monomer was 6.0g/L.

Key words sisal nanocellulose, polypyrrole, methyl orange, adsorption

水为生命之源,与人类生活息息相关。联合国报告指出,贫困地区 80% 的疾病与水质污染有关^[1]。偶氮类染料是印染工业中使用最广泛的染料^[2-3]。印染废水处理的主要方法有离子交换法、化学沉淀法、反渗透法、膜分离法、电化学法和吸附法等,在这些处理方法中,吸附法由于具有操作简单、可吸附污染物范围广、吸附剂种类多且可循环使用等优点,被认为是最有效和最经济的方法之一^[4],开发高效环保的吸附材料是当前研究的热点之一。

聚吡咯(PPy)具有优异的导电性、氧化还原性和离子交换性等特点,在工业废水处理中利用 PPy 基复合材料吸附金属离子和有机染料方面得到广泛

研究^[5],然而 PPy 在氧化聚合过程中容易团聚从而影响其吸附效果。纳米纤维素(CNF)作为一种绿色的分散剂能有效分散聚苯胺^[6]。本研究以剑麻纤维为原料制得的 CNF 为分散剂,采用原位化学氧化法制备 PPy@CNF 复合材料,研究 PPy@CNF 在溶液中对偶氮类有机阴离子染料 MO 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料

剑麻纤维,广西剑麻集团;吡咯(分析纯),阿拉丁试剂有限公司,吡咯使用前减压蒸馏提纯;甲基橙(MO,分析纯),阿拉丁试剂有限公司;CNF 以剑麻

基金项目:国家自然科学基金(21264005);广西自然科学基金(2013GXNSFDA019008);广西有色金属及特色材料加工国家重点实验室培育基地开放基金(13AA-6)

作者简介:杜琳琳(1991-),女,硕士研究生,研究方向为纳米纤维素的制备及性能研究。

联系人:龚永洋,博士,研究方向为功能高分子材料。

纤维为原料按照参考文献[6]制备。

1.2 PPy@CNF 复合材料制备

采用化学氧化法制备。称取一定量 CNF 溶液和 4.2mL 氯化氢 (HCl) (37%, wt, 质量分数, 下同), 分散于一定量的水中配制成浓度为 0.1% 的 CNF 溶液。然后取 0.1L 溶液放入具塞三角瓶中, 再称取 0.926g 的六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 充分搅拌 30min 后, 缓慢滴加吡咯单体 0.100g, 在常温下搅拌反应 5h 后, 用去离子水和乙醇交替清洗直至滤液澄清。在 55℃ 烘箱干燥 24h 后取出, 即制得 PPy_1 @CNF 复合材料。按上述方法, 采用不同浓度吡咯单体制得 PPy_n @CNF 复合材料 (n 代表吡咯浓度 g/L), 吡咯和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔配合比为 1:2.3。

1.3 对 MO 吸附容量的计算

将 30mg 不同吡咯浓度 (1、2、3、4、5、6、7 和 8g/L) 分别聚合制得的 PPy @CNF 分别加入 100mL 浓度为 200mg/L 的 MO 水溶液中, 分别搅拌均匀后在室温静置 28h, 过滤 PPy @CNF 后测试各个滤液中 MO 的浓度。PPy@CNF 对溶液中 MO 的 t 时刻吸附容量计算见式 (1)、平衡吸附容量计算见式 (2)。

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} v \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} v \quad (2)$$

式中, C_0 为 MO 溶液初始浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻 MO 溶液的浓度, mg/L; C_e 为平衡时 MO 溶液的浓度, mg/L; q_t 为 t 时刻吸附容量, mg/g; q_e 为平衡吸附容量, mg/g; m 为吸附剂的质量, mg; V 为 MO 溶液初始体积, mL。

1.4 样品测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM6380-LV 型, 日本 JEOL 公司) 对样品进行测试。采用双光束紫外-可见分光光度计 (TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司) 对样品进行测试。采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO 型, 荷兰帕纳科公司) 对样品进行测试。采用扫描能谱仪 (EDS, JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司) 对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 吡咯浓度对吸附性能的影响

不同吡咯浓度的 PPy @CNF 对 MO 的吸附容量见图 1。从图可以看出, 随着吡咯单体浓度从 1g/L 增大至 6g/L, PPy @CNF 对 MO 的吸附容量从 213.6mg/g 增加至最大值 335.1mg/g; 吡咯单体

浓度继续增大, PPy @CNF 的吸附容量则开始降低, PPy @CNF 对 MO 的吸附容量随着吡咯单体浓度增加呈先增大后减小的趋势, 是因为随着吡咯含量的增加, PPy @CNF 吸附活性点增加, 当继续增加吡咯的浓度时, 纳米尺度的 PPy 可能开始团聚, 降低了 PPy 的比表面积从而降低了吸附活性。

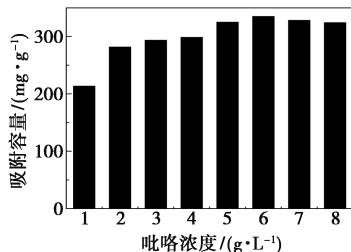


图 1 不同吡咯浓度的 PPy @CNF 对 MO 的吸附容量

PPy_6 @CNF 吸附 MO 前后的 EDS 谱图见图 2。从图可以看出, PPy_6 @CNF 吸附 MO 后, 出现新的 S 元素, 这是来自于 MO 染料分子中磺酸钠基团, 这表明 PPy @CNF 能够对 MO 进行有效的吸附。

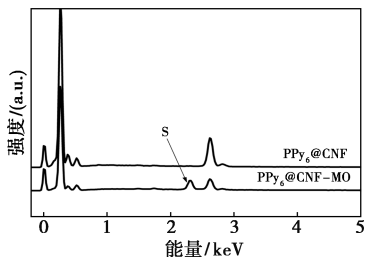


图 2 PPy_6 @CNF 吸附 MO 前后的 EDS 谱图

2.2 PPy@CNF 形貌分析

CNF(a)、 PPy_6 @CNF(b) 和 PPy(c) 的 SEM 图见图 3。从图 3(a) 可以看出, CNF 具有纳米尺度多孔网状结构。从图 3(b) 可以看出, 吡咯直接进行原位化学氧化聚合, 制得的 PPy 粒子的粒径约 600nm, 采用这种纳米尺度的多孔网状结构可以在

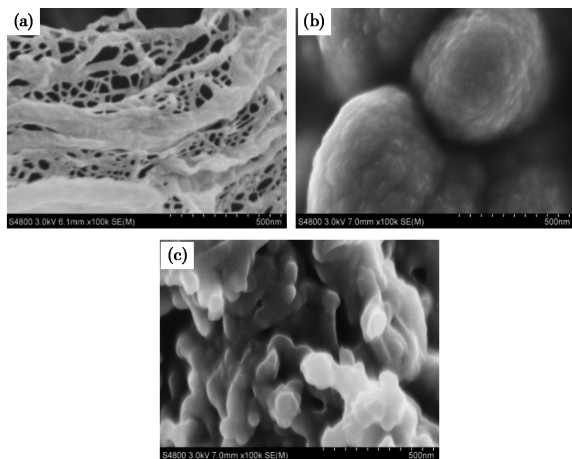


图 3 CNF(a)、 PPy_6 @CNF(b)、PPy(c) 的 SEM 图

吡咯聚合时起到导向作用,则有可能解决吡咯聚合时的团聚问题。图 3(c)为吡咯单体浓度为 6g/L 时制得 PPy@CNF 的 SEM 图,从图可知 PPy 和 CNF 相互贯穿,并均匀包覆 CNF 表面形成的直径约 50nm 的芯鞘结构^[7]。

CNF、PPy 和 PPy₆@CNF 的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,CNF 在 2θ=16°、23° 出现两个衍射峰,这是典型的纤维素 I 晶型特征峰^[8],PPy₆@CNF 在 2θ=26° 出现一个宽缓的衍射峰,为 PPy 无定形特征衍射峰^[9],CNF 特征衍射峰并未显示出来,表明 PPy 完全包覆 CNF 表面,形成了以 CNF 为芯,PPy 为外层的芯鞘结构。这表明 CNF 在吡咯原位聚合时可以有效分散,形成纳米尺度的吸附活性点,并增强 PPy 的吸附性能。

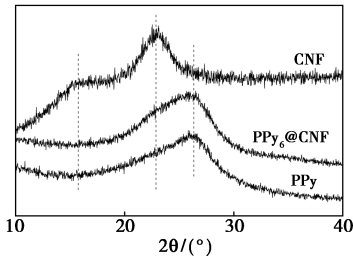


图 4 CNF、PPy 和 PPy₆@CNF 的 XRD 谱图

2.3 动力学研究

采用准一级动力学模型[见式(3)]和准二级动力学模型[见式(4)]研究 PPy₆@CNF 吸附染料的动力学过程。

log(q₁ - q_t) = log(q₁) - $\frac{k_1}{2.303}t$ (3)

$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2}t$ (4)

式中,q₁、q₂ 为平衡吸附容量,mg/g;q_t 为 t 时刻的吸附容量,mg/g;k₁ 为准一级动力学模型的平衡速率常数,min⁻¹;k₂ 为准二级动力学模型的平衡速率常数,g/(mg•min)。

PPy@CNF 对 MO 吸附的准一级动力学模型参数见表 1。PPy@CNF 对 MO 吸附的准二级动力学模型参数见表 2。从表 1 和表 2 可知,对比 MO 不同溶液初始浓度下准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合相关系数 R² 发现,准二级动力学模型的拟合相关系数 R² 均>0.999,具有很好的相

表 1 PPy@CNF 对 MO 吸附的准一级动力学模型参数

MO 初始浓度/(mg•L ⁻¹)	k ₁ /min ⁻¹	q ₁ /(mg•g ⁻¹)	R ²
100	7.78×10 ⁻³	41.65	0.915
200	9.32×10 ⁻⁴	105.21	0.980
300	9.83×10 ⁻⁴	45.33	0.652

表 2 PPy@CNF 对 MO 吸附的准二级动力学模型参数

MO 初始浓度/(mg•L ⁻¹)	k ₂ /[g•(mg•min) ⁻¹]	q ₂ /(mg•g ⁻¹)	R ²
100	8.67×10 ⁻⁴	166.94	0.999
200	3.34×10 ⁻⁵	326.80	0.999
300	9.70×10 ⁻⁵	408.16	0.999

关性,q₂ 分别为 166.94、326.80 和 408.16mg/g,与 q_e 值非常接近,表明 PPy₆@CNF 吸附 MO 染料过程符合准二级动力学模型的吸附机理。

3 结论

采用剑麻纳米纤维素与吡咯通过原位化学氧化法制备了 PPy@CNF 复合材料。研究结果表明:具有纳米结构的 CNF 可以有效的分散原位聚合物的 PPy,使 PPy 均匀地包覆在 CNF 表面,形成了以 CNF 为芯,PPy 为外层的芯鞘结构,这成功的解决了吡咯在聚合过程中的团聚问题;制备的 PPy@CNF 复合材料具有纳米尺度的吸附活性点,从而增强了对 MO 的吸附性能,为偶氮类印染废水的处理提供了一种低成本绿色环保材料。

参考文献

[1] 鄂学礼,凌波. 饮水污染对健康的影响[J]. 中国卫生工程学, 2006,5(1):3-5.

[2] 李婧. 化学-生物组合工艺处理印染废水的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.

[3] Gupta Vinod K, Suhas Dr. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review[J]. Journal of Environmental Management, 2009,90:2313-2342.

[4] Omastová M, Trchová M, Kovářová J, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. Synthetic Metals, 2003,138(3):447-455.

[5] Bhaumik M, McCrindle R, Maity A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres[J]. Chemical Engineering Journal, 2013,228:506-515.

[6] Wang S Q, Wei C, Gong Y Y, et al. Cellulose nanofiber-assisted dispersion of cellulose nanocrystals@ polyaniline in water and its conductive films[J]. RSC Advances, 2016, 6: 10168-10174.

[7] Muller D, Rambo C R, Porto L M, et al. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013,94(1):655-662.

[8] Sghaier A E O B, Chaabouni Y, Msahli S, et al. Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated agave americana L. fiber[J]. Industrial Crops and Products, 2012,36(1):257-266.

[9] Ramesan M T. Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/copper sulfide nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,128(3):1540-1546.