

酸改性聚吡咯/凹凸棒复合材料 对胭脂红染料的吸附

陈 泳 郝蓉蓉 王洁琼

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 以盐酸(HCl)和对甲苯磺酸(TSA)改性聚吡咯(PPy)/凹凸棒(ATP)(PPy/ATP)复合材料,用其作为吸附剂去除溶液中的染料污染物胭脂红。通过傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对复合材料进行了表征,并研究了混合酸的摩尔配合比对吸附效果的影响,同时对吸附动力学和吸附热力学进行了探讨。结果表明:当 HCl 和 TSA 摩尔配合比为 2:1 时,吸附效果最佳,酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红吸附容量达到 63.9 mg/g。吸附动力学符合准二级动力学方程,吸附热力学数据表明复合材料对胭脂红的吸附是一个吸热的自发过程。

关键词 聚吡咯,凹凸棒,改性,复合材料,吸附,胭脂红

Adsorption of carmine onto acid modified polypyrrole/attapulgite composite

Chen Yong Hao Rongrong Wang Jieqiong

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Polypyrrole/attapulgite (PPy/ATP) composites were modified by hydrochloric acid (HCl) and *p*-toluene sulfonic acid (TSA) which used as adsorbent for the remove of dye pollutant-carmine. The samples were characterized using Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of the molar ratio of mixed acid was studied. Meanwhile, the adsorption kinetics and adsorption thermodynamics were also discussed. The results showed that the effect of adsorption was optimum. When the molar ratio of HCl and TSA was 2:1, the adsorption capacity of modified PPy/ATP was 63.9 mg/g. Adsorption kinetics fit pseudo-second-order kinetic equation. Moreover, the parameters of adsorption thermodynamics revealed that the adsorption process was endothermic and spontaneous for carmine.

Key words polypyrrole, attapulgite, modification, composite, adsorption, carmine

在合成染料中,偶氮染料种类繁多,约占总产量的 70%。许多偶氮染料及其分解产物,不仅对人体有害且对水生生物有毒^[1]。胭脂红是我国使用最广泛、用量最大的一种单偶氮类人工合成色素,具有一定的致癌和致突变作用^[2]。因此,去除染料生产中产生的有毒有害残留物是环境保护的重要工作。

近年来,化学氧化法^[3]、反渗透法^[4]、光降解法^[5]以及吸附法^[6]都用来对含染料的废水进行处理。其中吸附法易于操作且成本相对较低,因而备受人们的关注。用于染料的吸附材料主要有活性炭、小麦秸秆、粉煤灰和粘土矿物等。其中凹凸棒

(ATP)作为一种多孔型链层状粘土矿物,价格低廉,具有大的比表面积,广泛应用于对重金属和染料污染物的去除^[7-9]。聚吡咯(PPy)是一种杂环共轭型导电高分子,主链中含有大量亚氨基,对一些离子具有良好的络合作用。此外,PPy 通过掺杂改性,进一步提高了吸附性能,因此越来越多的被用来去除溶液中的污染物^[10-11]。

本研究通过原位聚合法制备了盐酸(HCl)和对甲苯磺酸(TSA)掺杂改性的 PPy/ATP 复合材料,并用该材料去除溶液中的偶氮染料胭脂红。考察了 ATP、PPy、未经改性的 PPy/ATP 及酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ATP(工业品),江苏淮源矿业有限公司;吡咯(化学纯,使用前蒸馏),上海晶纯试剂有限公司;胭脂红(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;HCl(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;TSA(分析纯),天津市凯信化学工业有限公司;过硫酸铵(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

分光光度计(VIS-7220G型),上海精密科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEX-QS 670型),美国 Nicolet 公司;冷场发射型扫描电子显微镜(FT-SEM, JSM-6701 F型),日本电子光学公司。

1.2 复合材料的制备

先将 100mL 的 HCl:TSA(摩尔配合比分别为 1:1、1:2、2:1、3:1,下同)的混合溶液倒入三口烧瓶中,并分别加入 1.00g ATP 和 1mL 新蒸的吡咯,采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)搅拌均匀,最后将 3.00g 溶于 20mL 蒸馏水的过硫酸铵缓慢滴加到三口烧瓶中,于室温下进行原位聚合,反应 4h 后,将浆料抽滤并用蒸馏水洗涤数次,得到滤饼。将滤饼在 50℃ 下采用真空干燥箱(DZF-6090型,上海一恒科学仪器有限公司)真空干燥 4h,经研磨后即得到不同摩尔配合比酸改性的 PPy/ATP 复合材料。不掺杂酸的 PPy/ATP 的合成方法同上,只是将 100mL 混酸换为蒸馏水;同理,合成单纯的 PPy 时除了将 100mL 混酸换为蒸馏水,合成过程中无需添加 ATP。

1.3 样品吸附测试

采用 250mL 锥形瓶中加入 100mL 一定浓度的胭脂红溶液和一定量的吸附材料采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)进行振荡吸附,吸附一定时间后过滤,取滤液,利用分光光度法测定样品对胭脂红吸附后的吸附量和吸附率。吸附量(q)及吸附率(R)分别按式(1)和式(2)计算。

$$q = \frac{c_0 - c_t}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 为染料初始浓度,mg/L; c_t 为吸附 t 时刻后染料的浓度,mg/L; m 为吸附剂投加量,g; V 为染料溶液体积,mL; q 为吸附容量,mg/g; R 为吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附材料对胭脂红的吸附效果

在 25℃ 下,取几份 100mL 100mg/L 的胭脂红溶液,分别加入 0.1g 的 PPy、ATP、PPy/ATP 以及不同摩尔配合比(HCl:TSA=1:1、1:2、2:1、3:1)的酸改性 PPy/ATP 复合材料,吸附反应 4h。

不同吸附材料对胭脂红吸附效果见图 1。从图可以看出,ATP、PPy 和 PPy/ATP 复合材料对胭脂红染料的吸附容量依次为 1.6、13.1 和 19.3mg/g,从吸附容量的大小可以判断 ATP 的吸附效果最差,PPy/ATP 复合材料发挥了协同作用,吸附容量高于其他两种材料;当复合材料用混合酸改性后对染料的吸附效果显著提升,其中 HCl:TSA=2:1 制得的混合酸改性 PPy/ATP 复合材料的吸附效果最佳,对胭脂红的吸附容量达到 63.9mg/g,这是由于 ATP 通常情况下带负电荷,对阴离子染料胭脂红吸附效果极差,然而反应体系中的混酸对 ATP 进行了改性,使其表面带正电荷,有利于对胭脂红的吸附^[12],另外酸改性后的 ATP,使得部分八面体阳离子的溶解导致 ATP 的孔道开放,其 ζ -电位值也会有所提高,使得黏土微粒更为分散,扩散层最厚,比表面积也相应增大,吸附性能提高^[13-14],此外在聚合过程中,混酸中的阴离子作为补偿离子进入聚吡咯的基体,使其能够通过离子交换吸附溶液中的阴离子,所以经过酸改性的 PPy/ATP 复合材料的吸附效果明显好于未经改性的复合材料。

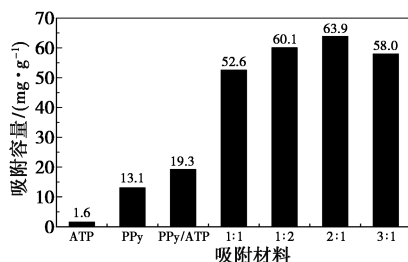


图1 不同吸附材料对胭脂红吸附效果

2.2 FT-IR 分析

混合酸(HCl:TSA=2:1)掺杂的 PPy/ATP 复合材料吸附胭脂红前后的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,谱线(a)为酸改性 PPy/ATP 复合材料吸附胭脂红前,3420cm⁻¹出现的特征峰对应 ATP 表面吸附水的—OH 的伸缩振动峰,1645cm⁻¹、1034cm⁻¹出现的特征峰分别为矿物吸附水和层间水、(Mg, Al)—Si—O 伸缩振动峰^[15],PPy 的红外特征峰出现在 1538、1157 和 776cm⁻¹处,分别为吡

咯环 C=C 伸缩振动、PPy 骨架 C—N 伸缩振动和 C—H 面外弯曲振动吸收峰^[16]；从谱线(b)可知，酸改性 PPy/ATP 复合材料吸附胭脂红后的吸收峰与酸改性前的吸收峰[见谱线(a)]几乎一致，只是吸收峰的强度稍有变化，并且在 1538、1157 和 776cm⁻¹ 出现的吸收峰在吸附胭脂红后分别发生了轻微的蓝移，说明复合材料中 ATP 与 PPy 之间可能存在着一定的作用力^[17]。

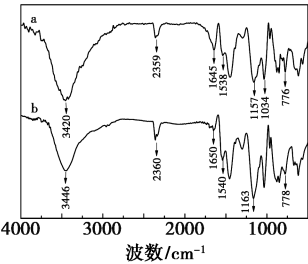


图 2 酸改性 PPy/ATP 复合材料吸附胭脂红前后的 FT-IR 谱图
(a:吸附前;b:吸附后)

2.3 SEM 分析

ATP 和酸改性 PPy/ATP 复合材料的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出，ATP 整齐的棒状结构，分散性较好。从图 3(b)可以看出，经 HCl 和 TSA 掺杂改性后，ATP 表面粗糙并覆盖了较多的 PPy 颗粒。

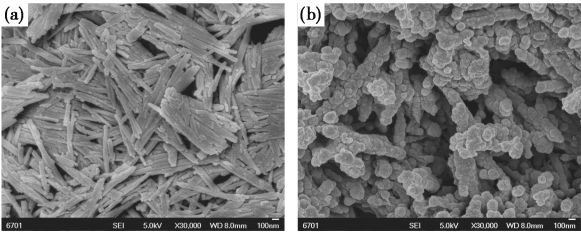


图 3 ATP(a)和酸改性 PPy/ATP 复合材料(b)的 SEM 图

2.4 吸附动力学分析

在 25℃，分别取胭脂红溶液不同初始浓度(50~125mg/L)，加入 0.1g 酸改性 PPy/ATP 复合材料，采用超声震荡仪(SK2200HP 型，上海科导超声仪器有限公司)进行恒温振荡，吸附时间 0~300min 条件下，吸附动力学曲线见图 4。从图可以看出，酸改性 PPy/ATP 复合材料对不同胭脂红初始浓度的吸附动力学曲线趋势相同，随着吸附时间的延长，酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附容量在前 30min 呈急剧上升态势，30min 后开始缓慢上升，在胭脂红溶液初始浓度为 100mg/L，25℃，吸附 4h 条件下，酸改性 PPy/ATP 复合材料

对胭脂红的吸附容量达到 63.9mg/g，随着胭脂红初始浓度的增大，酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附容量也呈增大趋势。

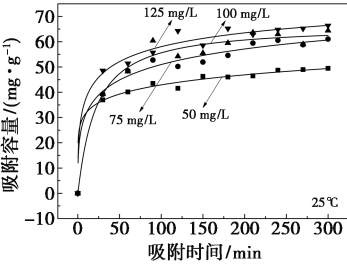


图 4 酸掺杂 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附动力学曲线图

随着胭脂红初始浓度的增大，酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的平衡吸附量(q_e)也呈增大趋势。分别用准一级动力学方程、准二级动力学方程对吸附动力学进行拟合，两个方程的表达式分别见式(3)和式(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

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

式中， q_e 为吸附平衡时的吸附容量，mg/g； q_t 为 t 时刻的吸附容量，mg/g； k_1 为准一级动力学方程速率常数，min⁻¹； k_2 为准二级动力学方程的速率常数，g/(mg·min)。

用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附过程进行拟合的结果见表 1。由于准二级动力学方程相关系数 R^2 在 0.99 以上，说明吸附过程符合准二级动力学方程。准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制模型，表明酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附反应过程可能以化学吸附为主。

初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	25℃			
	准一级动力学		准二级动力学	
	k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})^{-1}]$	R^2
50	0.0142	0.8897	0.0010	0.9962
75	0.0137	0.7814	0.0006	0.9918
100	0.0115	0.6007	0.0007	0.9888
125	0.0134	0.7624	0.0008	0.9956

2.5 吸附热力学分析

酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附过程的热力学参数计算：标准吉布斯自由能变(ΔG)计算见式(5)，标准反应焓变(ΔH)计算见式(6)，标准

反应熵变(ΔS)计算见式(7)。

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

(5)

$$K_D = q_e/c_e$$

(6)

$$\Delta G = -RT/\ln K_D$$

(7)

式中, K_D 为吸附平衡后的平衡常数。

以 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 作图,由斜率和截距计算即可得到标准吸附焐变和吸附熵变的数据,结果见表 2。从表 2 可知, $\Delta H>0$,说明混合酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附为吸热反应,表明吸附剂与胭脂红之间有较强的吸引力^[18]; $\Delta S>0$ 说明该吸附是熵值增加的过程,即在吸附过程中固液面之间的有序度减少,混乱度增加,反映了吸附剂与吸附质之间较强的亲和力,并且在吸附过程中吸附剂可能发生了结构变化^[19];在不同温度下, ΔG 均为负值,说明吸附过程是以不可逆方式自发进行的,并且随着温度升高, ΔG 绝对值逐渐增大,表明温度越高,吸附过程自发程度越大,说明升高温度有利于吸附反应的进行。

表 2 酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红吸附过程的热力学参数

温度/ ℃	线性拟合 方程	R^2	$\Delta H/$ (kJ· mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·k ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ· mol ⁻¹)
25	$y = -30544.8x + 104.3$	0.9805	253.9	867.1	-4.5
35					-13.2
45					-21.8

3 结论

由于 PPy 主链中含有大量亚氨基,对一些离子具有良好的络合作用,通过对 PPy 掺杂改性,进一步提高了其吸附性能。经酸改性的 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附效果明显提高,均高于 ATP、PPy 和未酸改性的 PPy/ATP 复合材料,对胭脂红的吸附动力学符合准二级动力学方程,吸附过程属于化学吸附。在胭脂红溶液初始浓度为 100mg/L, 25℃,吸附 4h 条件下,酸改性 PPy/ATP 复合材料对胭脂红的吸附容量达到 63.9mg/g,具有较好的吸附性能。

参考文献

[1] Hakimelahi M, Moghaddam M R A, Hashemi S H. Biological treatment of wastewater containing an azo dye using mixed culture in alternating anaerobic/aerobic sequencing batch reactors[J]. Biotechnology & Bioprocess Engineering, 2012, 17 (4): 875-880.

[2] 王颖,姜子涛,李荣.大孔树脂对合成食用色素胭脂红静态吸附的研究[J].食品与机械,2007,23(4):83-87.

[3] Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, et al. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-a comparative study[J]. Dyes & Pigments, 2014, 60(1): 61-68.

[4] Gupta G S, Prasad G, Singh V N. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal[J]. Water Research, 1990, 24(1): 45-50.

[5] Wahi R K, Yu W W, Liu Y P, et al. Photodegradation of congo red catalyzed by nanosized TiO₂ [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2015, 242(1/2): 48-56.

[6] Rao V V B, Rao S R M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 116(1): 77-84.

[7] Chen H, Wang A Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2007, 307(2): 309-316.

[8] Chen H, Zhao Y, Wang A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 346-354.

[9] Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Rawas A, et al. Adsorption capacity and mineralogical and physico-chemical characteristics of shuwaymiyah palygorskite[J]. Environmental Geology, 2007, 51(8): 1317-1327.

[10] 姚荣胜,左士祥,王文娟,等.聚吡咯/凹凸棒石纳米复合材料对阳离子红吸附性能[J].化工新型材料,2012,40(5):125-128.

[11] 张瑜,苏翔,周远涛,等.不同酸掺杂聚吡咯对酸性红 G 的吸附性能[J].化工进展,2014,33(9):2286-2292.

[12] 肖雷,万景旺,姚菁华,等.改性凹凸棒土对甲基橙的吸附[J].化工进展,2011,30(S1):374-376.

[13] 干方群,周健民,王火焰,等.不同浓度酸改性对凹凸棒石粘土磷吸附性能的影响[J].土壤学报,2010,47(2):319-324.

[14] 陈天虎,徐晓春,岳书仓.苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物及地球化学[M].北京:科学出版社,2004,12-98.

[15] 徐惠,陈泳,唐靖,等.Ni(II)和Cr(VI)在聚吡咯/凹凸棒粘土上的竞争吸附[J].高分子材料科学与工程,2014,30(9):140-144.

[16] 陈泳,徐惠,王时雨,等.聚吡咯/凹凸棒纳米复合材料对 Cr⁶⁺ 的吸附性能[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):54-58.

[17] 姚超,王文娟,陈志刚,等.聚吡咯/凹凸棒石纳米复合材料的制备及导电性能[J].硅酸盐学报,2009,37(12):2031-2036.

[18] Bahgat M, Farghali A A, Roubay W E, et al. Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite[J]. Applied Nanoscience, 2013, 3(3): 251-261.

[19] Genc-Fuhrman H, Tjell J C, McConchie D. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 264(2): 327-334.