

羧基化石墨烯对4种离子型染料的吸附脱色

吕莎莎 危晶 江峰 王邃*

(宁波大学材料科学与化学工程学院,宁波市新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地 宁波 315211)

摘要 合成的羧基化石墨烯(G-COOH)用FT-IR进行表征,并对G-COOH用于水溶液中甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红4种离子型染料的吸附性能进行了研究。考察了吸附剂用量、吸附时间、初始浓度以及溶液pH值等条件对吸附效果的影响。同时,研究了甲基紫染料的脱附性能,结果表明,用NaOH/EtOH混合溶液洗脱甲基紫,洗脱率可达88.2%,洗脱后的G-COOH可再利用。从热力学角度探讨得出,G-COOH对阳离子染料甲基紫和中性红的吸附行为能够较好的符合Langmuir等温吸附模型,而对阴离子染料灿烂黄和茜素红的吸附行为则能够较好的符合Freundlich等温吸附模型,计算的吸附参数表明,G-COOH对4种染料的吸附过程容易进行。动力学研究表明,G-COOH对4种离子型染料的吸附行为均能较好的符合准二级吸附模型。该实验研究表明,在处理染料废水时,G-COOH为相当优异的吸附剂。

关键词 羧基化石墨烯,离子型染料,吸附,脱附,热力学,动力学

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1215-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30021

染料废水具有有机污染物含量高、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)值均较高、排放量大、难降解和水质变化大等特点。随着染料工业的迅速发展,染料朝着抗氧化、抗生物降解和抗光解方向发展,从而使染料废水处理难度加大,成为主要的水体污染源。如果直接排放,不仅会对环境造成严重污染,而且可能通过食物链直接或间接影响人类的身体健康。因此,如何有效提高染料废水的处理效果备受关注。目前,常用的处理染料废水的方法有:化学沉淀法、生物降解法、中和、漂白、氧化法和电化学技术等^[1-2],但这些技术均有不同的局限性,如化学沉淀法产泥量大;生物降解法虽然成本低廉,无二次污染,但脱色不完全。而吸附法是一种较经济高效且易于操作的物理化学方法,在重金属废水处理、染料废水处理方面有着广泛的应用。国内外许多学者已开展了吸附法处理染料废水的研究。黄中华等^[3]用自制的壳聚糖研究了酸性及碱性染料模拟废水的吸附行为。Wang等^[4]研究了粉煤灰对阳离子染料亚甲基蓝和腐植酸的吸附行为。Yao等^[5]对碳纳米管吸附活性染料亚甲基蓝的吸附行为进行了探讨。另外,也有研究者利用粉煤灰^[6]、生物污泥^[7]等工业废物,以及桔子皮^[8]、花生壳^[9]和丝瓜^[10]等生物吸附剂吸附处理印染废水。通常,吸附性能的好坏取决于吸附剂的物理化学特性,因此,寻找具有较大比表面积,可用性强且具有优异吸附性能的新型吸附剂显得尤为重要。

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,是目前世界上最薄的二维材料,其厚度仅为0.335 nm,其特殊的单原子层结构使石墨烯表现出新奇而优异的物理化学特性^[11]。同时,石墨烯具有很大的比表面积,其理论计算值为2630 m²/g,具有较强的离子交换性能和吸附性能。因此,石墨烯可作为优异的吸附剂使用^[12]。在石墨烯表面修饰含氧功能基团后,氧化石墨烯也常被用来作为吸附剂。例如,Zhang等^[13]发现氧化石墨烯对水溶液中亚甲基蓝具有优异的吸附性能,Ramesha等^[14]用石墨烯和氧化石墨烯吸附水溶液中的阴阳离子染料亚甲基蓝、甲基紫、罗丹明B和甲基橙也取得了满意的效果,表明石墨烯及其氧化物在吸附去除水中污染物方面具有潜在的应用价值。

通过对石墨烯进行化学修饰改性以获得更多功能也是研究的重要内容之一。例如,在氧化石墨烯中加入氯乙酸使氧化石墨烯中的一部分羟基、环氧基团变成羧基基团,制成羧基化石墨烯^[15]。其表面

2013-01-08 收稿,2013-03-06 修回

浙江省科技厅公益性技术应用研究(2011C37008),宁波市自然科学基金(2010A610191),宁波市科技局农业与社会发展攻关项目(2012C50043),宁波大学研究生科研创新基金资助

通讯联系人:王邃,副教授;Tel/Fax:0574-87600798;E-mail:wjydy2011@163.com;研究方向:样品前处理,环境分析,功能材料

的羧基诱导石墨烯产生大量的电子和结构变化,增强石墨烯的水溶性。并且由于大量羧基的存在,与石墨烯相比,其物理化学性质也必然有很大的变化。目前,有关羧基化石墨烯去除水中染料的研究尚未见报道。本文以羧基化石墨烯为吸附剂,对 4 种离子型染料甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红进行脱色处理,探讨了对染液脱色效果的影响因素。

1 实验部分

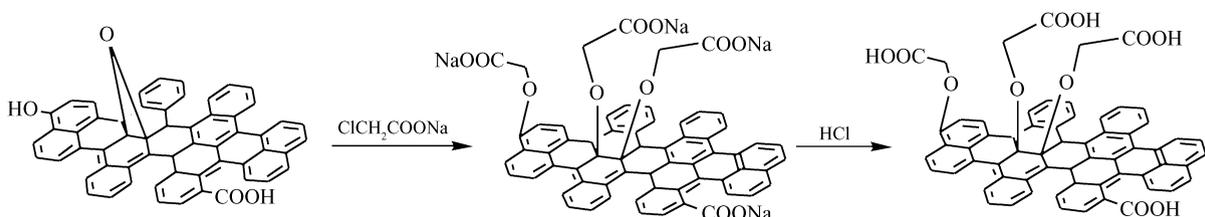
1.1 仪器和试剂

722 N 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);QB-228 型旋转培养器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);TGL-16G 型高速离心机(上海安亭科学仪器厂);pHS-2C 型酸度计(杭州东星仪器设备厂);FTIR Nexus670 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红均购自国药集团化学试剂有限公司; Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 均购自天津市博迪化工有限公司;氯乙酸钠(天津市永大化学试剂开发中心); NaOH (杭州萧山化学试剂厂);浓盐酸、无水乙醇均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 吸附剂的制备

所用羧基化石墨烯为实验室自制,合成过程如 Scheme 1 所示。先用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯备用,再将 50 mg NaOH 和 50 mg 氯乙酸钠加入到 1 mL 浓度为 1 g/L 氧化石墨烯(GO)悬浊液中,然后水浴超声 2 h,得到的澄清溶液,先用稀 HCl 中和,再用去离子水反复冲洗至中性,然后离心直到产物很好地分散在去离子水中,最后放入 40 °C 烘箱中烘干^[15-16]。



Scheme 1 Illustration of preparation of G-COOH

1.3 实验方法

采用静态吸附的方法来研究羧基化石墨烯对甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红 4 种离子型染料的吸附行为。考察了吸附剂用量、吸附时间、初始浓度以及溶液 pH 值对吸附效果的影响。初始染液浓度为 0.01 mol/L、pH 值为 6 的磷酸盐(Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 , PBS)缓冲溶液配制。羧基化石墨烯对各染料的吸附能力均以脱色率或吸附量来表示,脱色实验均在室温中进行(18 ~ 24 °C)。称取一定量的羧基化石墨烯于 15 mL 的塑料离心管中,加入一定质量浓度的染料溶液 10 mL,在摇床上以一定转速震荡一定时间。吸附完毕后离心(12000 r/min)5 min,移取上层清液加入 PBS 缓冲溶液,使每次测试时 pH 值保持恒定,在相应的最大吸收波长下测定溶液吸光度,再根据对应的工作曲线计算溶液中剩余染料的浓度及羧基化石墨烯的脱色率和吸附量。

1.4 脱色率测定

待测染液稀释一定倍数后,以分光光度计在染料最大吸收波长 λ_{\max} 处测定吸光度,根据标准曲线法计算待测染液浓度,并按式(1)计算其脱色率 E (%) :

$$E = \frac{\rho_0 - \rho_{\text{eq}}}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_0 为脱色前染料浓度(mg/L), ρ_{eq} 为脱色后染料浓度(mg/L), E 为脱色率。

1.5 吸附量测定

测定的染料浓度及所投加的羧基化石墨烯的量,按式(2)计算其羧基化石墨烯对染料的吸附量 Q_{eq} (mg/g) :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{\rho_0 - \rho_{\text{eq}} V}{m} \quad (2)$$

式中, m 为吸附剂的用量(g), V 为染液体积(L)。

2 结果与讨论

2.1 羧基化石墨烯的表征

采用 FTIR 光谱法分析了 GO 和 G-COOH 的结构,图 1 谱线 a 为 GO 的红外光谱图。从图 1 谱线 a 可以看出,GO 上有一OH(3445 cm^{-1})、C=O(1633 cm^{-1})和环氧基(1054 cm^{-1})的存在;图 1 谱线 b 为 G-COOH 的红外光谱图,谱峰(1720 cm^{-1})的出现主要是由于羧基中 C=O 的振动,在强碱性条件下,用氯乙酸处理氧化石墨烯来活化环氧基和羟基,使部分环氧基和羟基转变为羧基,一COOH 峰强增大,峰宽增加^[16-18]。

2.2 吸附剂用量对吸附效果的影响

移取 10 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 4 种离子型染液于不同离心管中,分别加入 5、6、8、10、12 和 15 mg 羧基化石墨烯,按 1.3 节所述实验方法,在摇床上吸附 2 h,考察吸附剂用量对 4 种染料脱色率的影响。

图 2 表明,脱色率在一定范围内随吸附剂用量的增加而增大,其中甲基紫脱色效果非常好,在 G-COOH 用量为 0.5 g/L 时脱色率就几乎达到 100%,相对的,灿烂黄却几乎没有褪色。并且由图可以得到对于甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红,G-COOH 用量分别在 0.5、0.8、1.2 和 1.5 g/L 时为最佳用量。

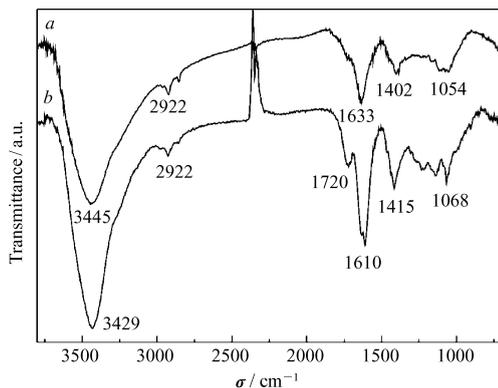


图 1 氧化石墨烯(a)和羧基化石墨烯(b)的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of GO(a) and G-COOH(b) samples

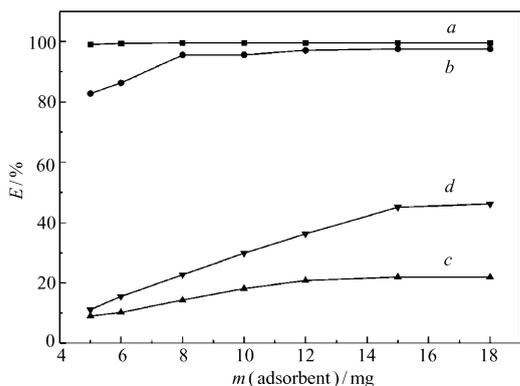


图 2 吸附剂用量对染料吸附的影响

Fig. 2 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of dyes
 a . methyl violet; b . neutral red; c . brilliant yellow; d . alizarin red

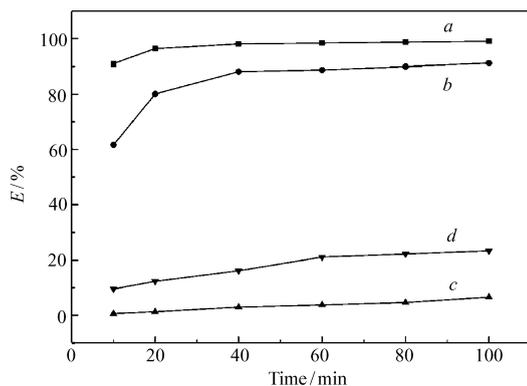


图 3 吸附时间对染料吸附的影响

Fig. 3 Effect of time on the adsorption of dyes
 a . methyl violet; b . neutral red; c . brilliant yellow; d . alizarin red

2.3 吸附时间对吸附效果的影响

移取 10 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 4 种离子型染液于不同离心管中,加入 5 mg 羧基化石墨烯,按 1.4 节所述实验方法在摇床上吸附 10、20、40、60、80 和 100 min,考察吸附时间对 4 种染料脱色率的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可知,G-COOH 对染料的吸附速度较快,基本上发生在前 15 min 内,吸附初始阶段吸附速率很高,这是由于吸附初期,G-COOH 表面存在大量的吸附点位。随着吸附时间的延长,吸附点位减少,吸附速率下降,当吸附时间超过 60 min 基本上达到平衡。

2.4 初始浓度对吸附效果的影响

分别取初始浓度为 25、50、100、200、300、400 和 500 mg/L 的 4 种阴阳离子染液 10 mL 于不同离心管中,加入 5 mg 羧基化石墨烯,吸附 2 h,分别考察 4 种染料不同初始浓度对平衡吸附量的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可知,染料的初始浓度对 G-COOH 的吸附能力影响较大,在一定范围内,染液初始浓

度越大吸附量就越大,且二者之间呈较好的线性关系。当初始浓度达到一定值时,吸附达到平衡。这是因为低浓度条件下,染料分子数量较少,而 G-COOH 表面则有大量的吸附点位,染料分子迅速被吸附。当染液浓度增大,染料分子数量急剧增多,G-COOH 表面几乎完全被染料分子覆盖,吸附达到饱和。并且由图4可以看出,G-COOH 对阳离子染料甲基紫的吸附效果特别好,吸附量达到了 700 mg/g,另一种阳离子染料中性红次之,而对 2 种阴离子染料的吸附量均较小,这是由于 G-COOH 中主要是带负电的羧基官能团,根据静电作用原理,使其更容易吸附阳离子染料。

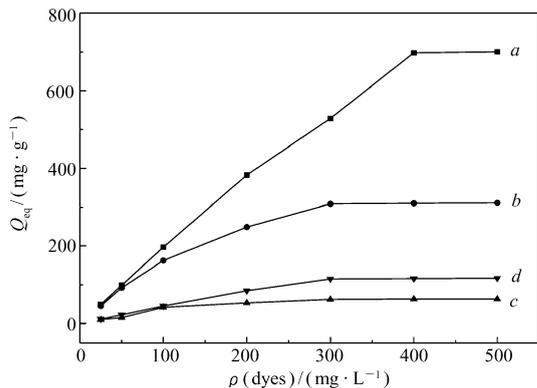


图4 染液初始浓度对染料吸附的影响

Fig.4 Effect of initial concentration on the adsorption of dyes
a. methyl violet; b. neutral red; c. brilliant yellow; d. alizarin red

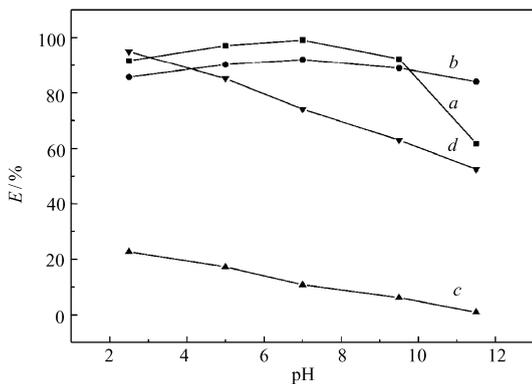


图5 pH 值对吸附的影响

Fig.5 Effect of pH on the adsorption of dyes
a. methyl violet; b. neutral red; c. brilliant yellow; d. alizarin red

2.5 pH 值对吸附效果的影响

pH 值影响吸附剂表面带电情况,从而影响其对染料的脱色效果。在一组离心管中分别加入 100 mg/L 的 4 种阴阳离子染液 10 mL,用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值为 2 ~ 12,再分别加入 5 mg G-COOH,在摇床上振荡吸附 2 h。考察 pH 值对染液吸附作用的影响。

从图5可以看出,溶液的 pH 值对 G-COOH 吸附染料的影响较大,对于阳离子染料甲基紫和中性红,随着染液 pH 值的增大其脱色率先增大后减小,最佳 pH 值为 7。这可能是由于在酸性环境中,G-COOH 中的羧基基团以 COOH_2^+ 的形式存在,大量的 H^+ 使阳离子染料中的氨基质子化成 NH_3^+ ,2 种离子均带正电荷,从而产生静电斥力降低吸附能力。而在碱性环境中,羧基会转变成羧基负离子 COO^- ,此时带有孤对电子的胺基也表现为碱性,二者同样会形成静电斥力导致吸附脱色能力降低。因此,在接近中性的条件下,吸附能力表现最佳。一个有趣的现象是:尽管在较强的酸碱性环境中,带电染料与吸附剂上的羧基产生静电斥力,但是羧基化石墨烯仍然表现出较好的吸附能力,此时的吸附应该主要归功于石墨烯良好的吸附特性^[12-14]。

阴离子染料灿烂黄和茜素红在 pH 值 2.5 ~ 11.5 之间,脱色率随 pH 值的增大而减小,并且羧基化石墨烯对茜素红比对灿烂黄的吸附能力大。这可能是由于:1) 与灿烂黄相比,茜素红的分子结构具有平面刚性的大环共轭体系,与片层结构的羧基化石墨烯可以更容易的产生大 π - π 共轭作用,因此吸附能力更强;2) 在强酸性环境中,阴离子染料中的 π - π 共轭作用占主导地位,而随着 pH 值的增大,石墨烯上的羧基与阴离子染料的磺酸基之间产生的相互排斥作用逐渐增强,从而导致吸附能力减弱。

2.6 G-COOH 对甲基紫的脱附

由以上数据可以得出,碱性环境 G-COOH 对甲基紫的吸附能力相对较弱,利用适当浓度和体积的强碱可以进行有效的洗脱。5 mg 羧基化石墨烯加入到 pH = 7 的 10 mL 100 mg/L 甲基紫染液中,在摇床上吸附 2 h,吸附完毕后离心 (12000 r/min) 5 min 去除上清液,加入 10 mL 去离子水清洗,离心后去除上清液,该过程重复 3 次。然后加入 5 mL pH 值为 9 的 0.1 mol/L NaOH 和乙醇混合溶液充分搅拌洗脱 30 min,用分光光度计测定洗脱液中甲基紫的浓度并计算洗脱率。洗脱率 $B(\%)$ 按式(3)计算:

$$B = \frac{\rho_s V_2}{\rho_0 V_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中, B 为洗脱率(%) , ρ_0 为染液的初始浓度, ρ_s 为洗脱液中染料的浓度(mg/L) , V_1 、 V_2 分别为染液的体积和洗脱液的体积(L)。

计算结果表明, 洗脱率可达 88.2% , 表明被 G-COOH 吸附的甲基紫基本被洗脱。

2.7 G-COOH 等温吸附

分析吸附数据时常采用 Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程^[19]。2 种吸附模型分别用式(4)和式(5)表示。

$$\frac{\rho_{\text{eq}}}{Q_{\text{eq}}} = \frac{\rho_{\text{eq}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{Q_{\text{max}} b} \quad (4)$$

$$\ln Q_{\text{eq}} = \frac{1}{n} \ln \rho_{\text{eq}} + \ln K_{\text{F}} \quad (5)$$

式中, ρ_{eq} 为吸附平衡时溶液染料浓度(mg/L) , Q_{eq} 为吸附平衡时吸附剂中染料浓度(mg/g) , Q_{max} 为单分子层的饱和吸附量(mg/g) , b 为吸附过程热力学有关的 Langmuir 常数(L/mg, b 值越大, 表示吸附越容易进行) , n 和 K_{F} (mg/g) 是有关的 Freundlich 常数。

实验中, G-COOH 对染料恒温吸附数据按照上述 2 种吸附模型进行拟合处理, 得到的等温方程的参数列于表 1。由表 1 可知, 对于阳离子染料甲基紫和中性红 Langmuir 方程的 R^2 值大于 Freundlich 方程 R^2 , 说明 G-COOH 对阳离子染料的吸附过程更符合 Langmuir 吸附, 相对的, 对阴离子染料的吸附过程更符合 Freundlich 吸附。由最大吸附容量 Q_{max} 可知, G-COOH 对阳离子染料的吸附量高于阴离子染料, 由于 G-COOH 使氧化石墨烯中的部分环氧基和羟基转变成了羧基, 带负电的羧基基团的大量存在使得其更容易吸附阳离子染料。由 Freundlich 吸附等温方程计算得到 G-COOH 吸附强度常数 n 值为 1 ~ 3, 表明 G-COOH 对 4 种离子型染料的吸附过程容易进行^[20]。

表 1 4 种染料的等温吸附参数

Table 1 Adsorption isotherm constants for four dyes

Dyes	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_{\text{F}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
Methyl violet	714.3	0.182	0.995	123.8	2.451	0.934
Neutral red	322.6	0.066	0.998	45.96	2.767	0.920
Brilliant yellow	86.20	0.007	0.892	1.750	1.604	0.943
Alizarin red	99.22	0.003	0.871	1.234	1.262	0.959

表 2 4 种染料的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters for four dyes

Dyes	Adsorption amount/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) *	Pseudo 1st rate constant			Pseudo 2nd rate constant		
		$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
Methyl violet	99.09	36.28	0.091	0.741	100.0	0.012	1.000
Neutral red	91.12	29.73	0.043	0.912	95.24	0.002	0.999
Brilliant yellow	15.11	15.48	0.006	0.969	15.92	0.012	0.982
Alizarin red	23.34	23.36	0.037	0.971	29.16	0.001	0.987

2.8 G-COOH 吸附动力学

为了更好地研究 G-COOH 对 4 种阴、阳离子染料的吸附动力学特性, 找到对样品吸附过程描述最合适的动力学模型, 分别用准一级吸附动力学和准二级吸附动力学方程来对图 3 中的数据进行拟合。Lagergren 准一级吸附模型和准二级吸附模型^[21-22]可以分别采用方程(6)和(7)表示。

$$\ln(q_{\text{el}} - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

式中, q_{el} 为实验得出的平衡吸附量(mg/g) , q_t 为时间 t 时的吸附量(mg/g) , q_e 为平衡吸附量(mg/g) , k_1 为准一级吸附速率常数(min^{-1}) , k_2 为准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

对实验中 G-COOH 对染料按照上述 2 种吸附模型进行拟合处理,得到的动力学参数列于表 2。由表 2 可知,准二级方程可以更好地描述 G-COOH 对 4 种阴阳离子染料甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红的吸附行为研究, R^2 值接近于 1,而准一级方程拟合结果相对较差。通过由准二级拟合方程计算出在初始浓度为 50 mg/L 下 G-COOH 对甲基紫、中性红、灿烂黄和茜素红的理论吸附量为 100.0、95.24、15.92 和 29.16 mg/g,与表 2 给出的实验值 99.09、91.12、15.11 和 23.34 mg/g 接近。原因可能在于:准二级方程包含了颗粒内扩散和表面吸附和外部液膜扩散等在内的所有吸附过程,因而可以更为准确、全面地描述染料分子在 G-COOH 上的吸附机理^[23]。

3 结 论

G-COOH 对染料的吸附量与染料的类型密切相关,对阳离子染料的吸附量大于阴离子染料。对甲基紫的吸附效果特别好,吸附量达到了 700 mg/g。对于阳离子染料甲基紫和中性红,随着染液 pH 值的增大其脱色率先增大后减小,最佳 pH 值分别为 6 和 7。而阴离子染料灿烂黄和茜素红在 pH 值 1.5 ~ 11.5 之间,脱色率随 pH 值的增大而减小,说明酸性条件有利于吸附的进行。G-COOH 对阳离子染料甲基紫和中性红的吸附过程更符合 Langmuir 吸附,而对阴离子染料灿烂黄和茜素红的吸附过程更符合 Freundlich 吸附。吸附参数表明,G-COOH 对染料的吸附过程容易进行。G-COOH 对染料的吸附速度较大,吸附基本上发生在前 15 min 内,当吸附时间为 100 min 时,吸附基本上达到平衡。准二级动力学模型比准一级动力学模型能更好地描述 4 种离子型染料在 G-COOH 上的吸附动力学行为。

参 考 文 献

- [1] CHU Lvyun, LIAO Chuanhua, FANG Xiang. Supercritical Water Oxidation of Printing and Dyeing Wastewater[J]. *Technol Water Treatment*, 2009, **35**(8): 84-86 (in Chinese).
褚旅云, 廖传华, 方向. 超临界水氧化法处理高含量印染废水研究[J]. *水处理技术*, 2009, **35**(8): 84-86.
- [2] YANG Shaobin, FEI Xuening, WU Qi, et al. The Application of Electrochemical Technology in Printing and Dyeing Wastewater[J]. *Environ Manage College China*, 2007, **27**(3): 79-82 (in Chinese).
杨少斌, 费学宁, 吴奇, 等. 电化学技术及其在印染废水处理中的应用[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2007, **27**(3): 79-82.
- [3] HUANG Zhonghua, SUN Xiuyun, LI Yan, et al. Adsorption Behaviors of Chitosan and the Analysis of FTIR Spectra[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2005, **25**(5): 698-700 (in Chinese).
黄中华, 孙秀云, 李燕, 等. 壳聚糖的吸附行为及其 FTIR 光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(5): 698-700.
- [4] Wang S B, Ma Q, Zhu Z H. Characteristics of Coal Fly Ash and Adsorption Application[J]. *Fuel*, 2008, **87**: 3469-3473.
- [5] Yao Y J, Xu F F, Chen M, et al. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**: 3040-3046.
- [6] WANG Jing, LI Yujiang, ZHANG Xiaojin, et al. Removal of the Activated Purple KN-B from Aqueous Solution by Using Fly Ash[J]. *J Shandong Univ*, 2006, **36**(6): 100-103 (in Chinese).
王静, 李玉江, 张晓瑾, 等. 粉煤灰去除水中活性 KN-B[J]. *山东大学学报*, 2006, **36**(6): 100-103.
- [7] CUI Longzhe, LIU Chengfu, WU Guiping. Study on the Sorption of RR4 in Aqueous Solution by Protonated Coke Sludge [J]. *Res Environ Sci*, 2006, **19**(4): 51-55 (in Chinese).
崔龙哲, 刘成付, 吴桂萍. 质子化焦化污泥作为生物吸附剂对水溶液中活性红 4 的吸附性能[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(4): 51-55.
- [8] Sivaraj R, Namasivayam C, Kadirvelu K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 from Aqueous Solutions[J]. *Waste Manage*, 2001, **21**(1): 105-110.
- [9] Gong R, Li M, Yang C, et al. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull[J]. *J Hazard Mater*, 2005, **121**(1): 247-250.
- [10] Demir H, Top A, Balköse D, et al. Dye Adsorption Behavior of Luffa Cylindrica Fibers [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **153**(1/2): 389-394.
- [11] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(3): 183-191.
- [12] XU Chao, CHEN Sheng, WANG Xin. Progress in the Chemistry of Materials Based on Graphene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(1): 1-9 (in Chinese).
徐超, 陈胜, 汪信. 基于石墨烯的材料化学进展[J]. *应用化学*, 2011, **28**(1): 1-9.
- [13] Zhang W J, Zhou C J, Zhou W C, et al. Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide[J].

Bull Environ Contam Toxicol,2011,**87**:86-90.

- [14] Ramesha G K, Kumara A V, Muralidhara H B, *et al.* Graphene and Graphene Oxide as Effective Adsorbents Toward Anionic and Cationic Dyes[J]. *J Colloid Interface Sci*,2011,**361**:270-277.
- [15] Du D, Wang L M, Shao Y Y, *et al.* Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier in a Multienzyme Labeling Amplification Strategy for Ultrasensitive Electrochemical Immunoassay of Phosphorylated p53 (S392) [J]. *Anal Chem*,2011,**83**(3):746-752.
- [16] Park K W, Jung J H. Spectroscopic and Electrochemical Characteristics of a Carboxylated Graphene-ZnO Composites[J]. *J Power Sources*,2012,**199**:379-385.
- [17] LIU Baohe, MENG Guanhua, TAO Dongmin, *et al.* Kinetics of Adsorption of Three Dyes by Sludge-based Adsorbent[J]. *J Environ Eng*,2011,**5**(1):95-99 (in Chinese).
刘宝河,孟冠华,陶冬民,等. 污泥吸附剂对3种染料吸附动力学研究[J]. 环境工程学报,2011,**5**(1):95-99.
- [18] Sun X M, Liu Z, Kevin W, *et al.* Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery[J]. *Nano Res*,2008,**1**:203-212.
- [19] Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified Maghemite Nanoparticles as an Efficient Adsorbent for Removing Some Cationic Dyes from Aqueous Solution[J]. *Desalination*,2010,**263**:240-248.
- [20] SUN Deshuai, YANG Zhennan, GUO Qingjie. Adsorption and Decolorization of Fly Ash to Dyes from Aqueous[J]. *Solution Non-Metallic Mines*,2009,**32**(2):79-84 (in Chinese).
孙德帅,杨振楠,郭庆杰. 粉煤灰对染料的吸附脱色[J]. 非金属矿,2009,**32**(2):79-84.
- [21] Weber W J Jr, McGinley P M, Katz L E. Sorption Phenomena Insubsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport[J]. *Water Res*,1991,**25**(5):499-528.
- [22] Ho Y S, Ng J C Y, McKay G. Kinetics of Pollutant Sorption by Biosolvents: Review[J]. *Sep Purif Methods*,2000,**29**(2):189-232.
- [23] SHENG Kai, REN Guangjun, GAO Xiaorong. Study on Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Furfural Residue[J]. *J Shenyang Ligong Univ*,2010,**29**(5):82-85 (in Chinese).
盛楷,任广军,高晓荣. 糠醛渣对染料甲基紫的吸附行为[J]. 沈阳理工大学学报,2010,**29**(5):82-85.

Adsorption-decolorization of Four Ionic Dyes by Carboxylated Graphene

LV Shasha, WEI Jing, JIANG Feng, WANG Sui*

(*Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

Abstract The structure and characteristics of synthetic G-COOH were studied using the FTIR technique. The adsorption of four ionic dyes, methyl violet, neutral red, brilliant yellow and alizarin red, onto G-COOH in aqueous solution was studied in a batch system with respect to adsorbent dose, contact time, initial dye concentration and solution pH. Also, the desorption properties of methyl violet dye was investigated. The desorption data show that the removal percent of dye methyl violet from G-COOH is 88.2% by using NaOH/EtOH eluting reagent, and the desorbed G-COOH can be reused to adsorb the dye. The Langmuir and Freundlich adsorption models have been applied to describe the equilibrium isotherms and the isotherm constants are determined. The Langmuir model agrees very well with the experimental data of cation dyes (methyl violet and neutral red), while the adsorption behavior of anion dyes (brilliant yellow and alizarin red) are fitted to Freundlich isotherms. The calculated absorption parameters indicate that absorption process of dyes on G-COOH is easy to take place. Batch kinetic data from experimental investigations on the removal of four ionic dyes from aqueous solutions fit well with the pseudo-second-order kinetic model. The results in this study indicate that G-COOH is an attractive candidate for removing dyes from dye wastewater.

Keywords carboxylated graphene, ionic dyes, adsorption, desorption, thermodynamics, kinetic