

腐殖酸复合锆基 MOF 材料 (HA@UiO-66) 的制备及其染料污染物吸附性能研究

熊艳*, 宋小庆, 肖意, 任锦添, 罗厚福

(西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500)

摘要:通过原位生长的方法成功制备了腐殖酸(HA)复合 UiO-66 的纳米材料(HA@UiO-66),通过 SEM、XRD、FT-IR、Zeta 电位对其进行表征。将 HA@UiO-66 用于阳离子染料亚甲基蓝(MB⁺)和阴离子染料甲基橙(MO⁻)的吸附处理,结果表明,MB⁺和 MO⁻在 HA@UiO-66 上的吸附过程符合伪二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型;HA@UiO-66 对 MB⁺和 MO⁻的吸附容量都大幅度提高,最大平衡吸附量分别为 123.3 mg/g 和 49.6 mg/g,并且表现出对阳离子染料 MB⁺的优先吸附。

关键词:腐殖酸;UiO-66;染料;吸附;原位生长

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0114-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.024

Preparation of humic acid composited Zr-based MOF material and study on its adsorption performance for dyestuff pollutants

XIONG Yan*, SONG Xiao-qing, XIAO Yi, REN Jin-tian, LUO Hou-fu

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract:Humic acid composited UiO-66 (HA@UiO-66) material is successfully prepared via in-situ growth method, and characterized by means of SEM, XRD, FTIR, and zeta potential. The prepared HA@UiO-66 is used for the adsorption treatment of methylene blue (MB⁺), a cationic dye and methyl orange (MO⁻), an anionic dye. Experimental data show that the adsorption of MB⁺ and MO⁻ by HA@UiO-66 accords with the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm adsorption model. The adsorption capacity of HA@UiO-66 for both MB⁺ and MO⁻ is substantially increased, with the maximum equilibrium adsorption capacities of 123.3 mg·g⁻¹ and 49.6 mg·g⁻¹, respectively, showing preferential adsorption for MB⁺ to for MO⁻.

Key words: humic acid; UiO-66; dyestuff; adsorption; in-situ growth

淡水资源的减少和日益严重的水污染危机引起了人们极大关注。随着现代工业的快速发展,有机染料被广泛应用于纺织、皮革、造纸、化妆品等行业,致使地表清洁淡水变得越来越稀缺^[1-2]。一方面,由于染料具有颜色,排放到水体中会严重影响水生植物的光合作用;另一方面,染料分子大都含有苯、萘等致癌物质,会对人体健康造成损害^[3]。因此,如何从废水中去除它们至关重要。

金属有机框架(MOFs)是一类新兴的高度结晶的多孔配位聚合物,以单一金属离子或金属离子团簇为中心,有机配体作为链接自组装而成^[4-5]。MOFs 具有比表面积大、结构多样、孔隙结构可调等优点,由于 MOFs 的优异稳定性、高比表面积和易于接近的配位点而被广泛应用于吸附领域^[6]。

近年来,MOFs 对有机染料的吸附已成为研究热点。UiO-66(Zr-MOF)不仅具有上述优点,还因

为 Zr—O 之间的强配位而具有优异的水热稳定性,被认为是环境领域中先进可靠的吸附剂^[7-8]。Chen 等^[9]用简单的溶剂热法制备出 UiO-66 来吸附阳离子染料亚甲基蓝(MB⁺)和阴离子染料甲基橙(MO⁻),吸附量分别为 66.46 和 25.41 mg/g。原始 UiO-66 对染料的吸附能力较低,为了克服这一缺点,基于水热稳定的 UiO-66 和其他材料(例如:氧化石墨烯^[10]、碳纳米管^[11]、聚合物^[12]和其他多官能团物质^[13])的混合纳米颗粒的开发受到了大量关注。

腐殖酸(HA)是由植物和动物残留的微生物通过复杂的自然反应降解而形成,通常存在于环境当中并且具有羧基、酚类芳香族等多种官能团^[14]。HA 的引入可以为复合材料提供更多的含氧官能团和吸附位点,改变其表面性质,增加负电荷并影响吸附行为^[15]。

收稿日期:2023-01-09;修回日期:2023-04-07

基金项目:国家自然科学基金(51974266);四川省苗子科技创新项目(2019091,2019093)

作者简介:熊艳(1981-),女,博士,教授,研究方向为有毒有害环境污染物的分析检测,通讯联系人,yanxiong207@hotmail.com。

笔者首次通过原位生长的方法制备出 HA@UiO-66,选择 MB⁺ 和 MO⁻ 作为代表染料,MB⁺ 的结构如图 1(a) 所示,MO⁻ 的结构如图 1(b) 所示。考察 HA@UiO-66 对 MB⁺ 和 MO⁻ 的吸附能力,并结合吸附动力学模型、吸附等温线模型来探究其吸附机理。

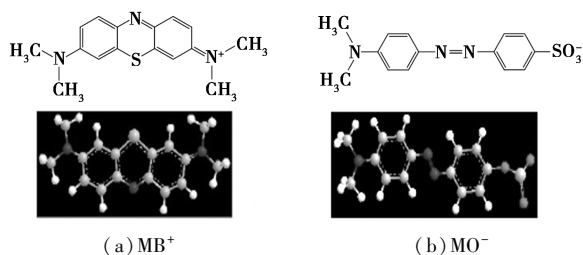


图 1 MB⁺ 和 MO⁻ 的结构示意图

1 试剂与仪器

1.1 试剂

四氯化锆 (ZrCl₄)、1,4-对苯二甲酸 (H₂BDC)、腐殖酸钠、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲醇 (CH₃CHO)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、MB⁺、MO⁻,均为分析纯,购于阿拉丁试剂网;娃哈哈纯净水。

1.2 仪器

电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9053A),上海齐欣科学仪器有限公司;真空干燥箱 (DZG-6020D),上海森信实验仪器有限公司;紫外-可见分光光度计 (UV-1800),日本岛津;移液枪 (YE3K103289),北京大龙兴创实验仪器有限公司;扫描电子显微镜 (GeminiSEM 300),卡尔蔡司股份公司;傅里叶变换红外光谱 (Nicolet 6700),美国 Thermo Fisher 公司;X-射线粉末衍射仪 (X Pert PRO MPD),荷兰帕纳科公司;动态光散射仪 (NANO ZS),英国马尔文仪器有限公司。

2 实验方法

2.1 HA@UiO-66 的制备

准确称取 0.02 g 腐植酸钠于 42 mL DMF 溶液中超声至粉末充分分散,加入 0.060 3 g H₂BDC 和 0.084 8 g ZrCl₄ 继续超声至全部溶解,得到混合溶液。混合物在高压反应釜中于 120℃ 加热 24 h。冷却至室温,以 8 000 r/min 的转数离心 5 min 分离纳米颗粒。随后,用 DMF 和甲醇溶液洗涤纳米颗粒 3 次。将产物置于 60℃ 烘箱干燥过夜,研磨得到灰黑色粉末。

2.2 吸附实验

准确称取吸附剂 HA@UiO-66 (10 mg) 浸泡到 50 mL 染料溶液中。染料溶液的初始浓度为 30 mg/L,初始 pH 为 7。在实验过程中,用针管吸取时间点为 0、10、20、30、60、120、180、240 min 时的染料溶液 1 mL,并用 0.2 μm 的滤头进行过滤,采用紫外-可见分光光度计测试其吸光度值。整个实验分批进行,并重复 3 次,每个实验在室温环境下磁力搅拌 4 h,所有吸附实验均在黑暗环境中进行。

HA@UiO-66 对 MB⁺ 和 MO⁻ 的吸附容量见式(1):

$$Q_e = [(C_0 - C_e)V]/M \quad (1)$$

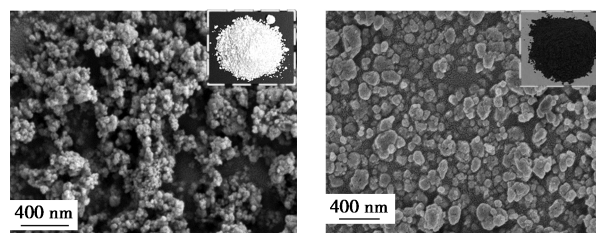
式中:Q_e 为平衡时的吸附容量,mg/g;C_e 为平衡时的质量浓度,mg/L;C₀ 为染料初始质量浓度,mg/L;V 为染料溶液的体积,L;M 为吸附剂质量,g。

3 结果与分析

3.1 材料表征

3.1.1 SEM 表征

通过 SEM 表征了 UiO-66 和 HA@UiO-66 的微观形貌,如图 2 所示:原始 UiO-66 容易团聚,晶体尺寸在 100 nm 范围之内,HA 的引入可以提高纳米颗粒的分散性,减少纳米颗粒团簇,复合材料的粒径增加到 200 nm 左右。



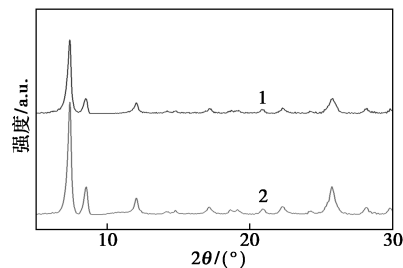
(a) UiO-66

(b) HA@UiO-66

图 2 UiO-66 和 HA@UiO-66 的 SEM 图

3.1.2 XRD 表征

UiO-66 和 HA@UiO-66 的 XRD 谱图如图 3 所



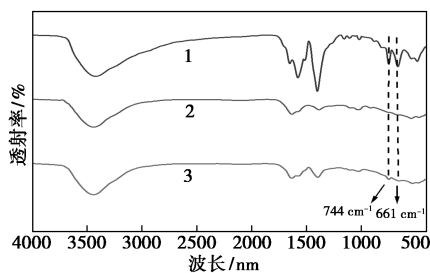
1—UiO-66;2—HA@UiO-66

图 3 UiO-66 和 HA@UiO-66 的 XRD 谱图

示。从图中可以看出复合前后材料的衍射峰位置基本一致,表明 HA 的掺杂并没有影响材料的晶体结构。但是衍射峰强度的不同间接证明了材料的成功复合。

3.1.3 FT-IR 表征

UiO-66 和 HA@ UiO-66 的 FT-IR 谱图如图 4 所示。相较于 HA,HA@ UiO-66 在 744 和 661 cm^{-1} 处存在明显的峰,这归因于 Zr—O 的拉伸振动,表明 HA 和 UiO-66 成功复合。



1—UiO-66;2—HA;3—HA@ UiO-66

图 4 HA、UiO-66 和 HA@ UiO-66 的 FT-IR 谱图

3.1.4 Zeta 电位表征

研究物质表面的电荷正负情况可以进一步了解吸附过程的影响因素。通过动态光散射(DLS)分析仪来测定制备的 HA@ UiO-66 的表面电荷情况。如图 5 所示,HA@ UiO-66 表面带负电,其表面电荷平均值约为 -13.6 mV。

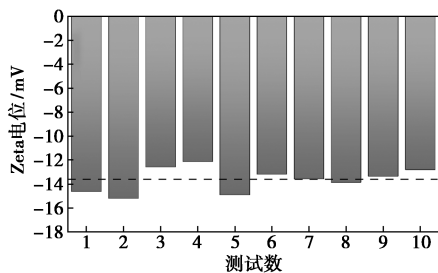
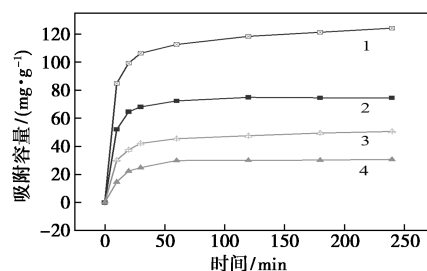


图 5 HA@ UiO-66 的 Zeta 电位表征

3.2 吸附实验

称取 10 mg HA@ UiO-66 和 UiO-66 分别浸泡在 50 mL 质量浓度为 30 mg/L 的染料溶液中,图 6 显示了随着时间的增加,2 种吸附剂分别对 MB^+ 和 MO^- 的吸附容量变化。UiO-66 对 MB^+ 和 MO^- 的吸附容量分别为 74.6 和 29.8 mg/g ,HA@ UiO-66 对 MB^+ 和 MO^- 的吸附容量分别为 123.3 和 49.6 mg/g 。结果表明复合后的材料对阳离子染料 MB^+ 和阴离子染料 MO^- 的吸附容量都大幅度增加。另外, MB^+ 和 MO^- 在 HA@ UiO-66 上的吸附量随着时间的增加而增加。在吸附前 30 min,吸附量迅速增加,30~60 min 区间内吸附量的增幅逐渐降低,60 min 后吸附达到平衡,吸附量基本不变。



1— MB^+ 在 HA@ UiO-66 上的吸附量;2— MB^+ 在 UiO-66 上的吸附量;3— MO^- 在 HA@ UiO-66 上的吸附量;4— MO^- 在 UiO-66 上的吸附量

图 6 HA@ UiO-66 和 UiO-66 对 MB^+ 和 MO^- 的吸附容量对比

3.3 吸附动力学研究

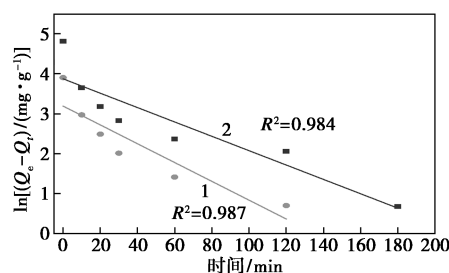
为了进一步研究该吸附过程的吸附机理,使用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型来拟合阳离子染料 MB^+ 和阴离子染料 MO^- 在吸附剂 HA@ UiO-66 上的实验数据。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = (1/k_2) \cdot (1/Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

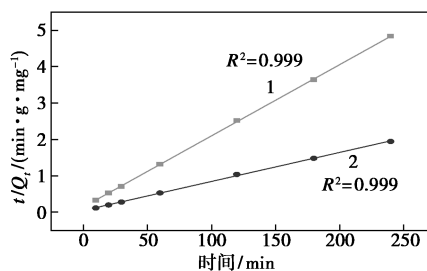
式中: Q_e 为平衡时的吸附量, mg/g ; Q_t 为 t (min) 时刻的吸附量, mg/g ; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 分别是伪一级动力学模型和伪二级动力学模型的动力学常数。

图 7 中显示了 MB^+ 和 MO^- 在 HA@ UiO-66 上



1— MO^- 在 HA@ UiO-66 上的吸附量;2— MB^+ 在 HA@ UiO-66 上的吸附量

(a) 伪一级动力学拟合



1— MO^- 在 HA@ UiO-66 上的吸附量;2— MB^+ 在 HA@ UiO-66 上的吸附量

(b) 伪二级动力学拟合

图 7 HA@ UiO-66 对 MB^+ 和 MO^- 的动力学拟合

的伪一级动力学和伪二级动力学曲线,根据其斜率和截距计算出各参数值见表 1。

表 1 HA@UiO-66 对 MB⁺和 MO⁻的吸附动力学参数

染料	伪一级动力学模型				伪二级动力学模型		
	$Q_e/$ (mg· g ⁻¹)	$Q_e/$ (mg· g ⁻¹)	$k_1/$ min ⁻¹	R^2	$Q_e/$ (mg· g ⁻¹)	$k_2/(g·$ mg ⁻¹ · min ⁻¹)	R^2
MB ⁺	123.6	184	0.120	0.984	123.0	1.8×10^{-3}	0.999
MO ⁻	49.6	47	0.086	0.987	50.9	2.8×10^{-3}	0.999

从表中数值来看,2 种染料的伪二级动力学模型的相关系数均为 0.999,大于伪一级动力学的相关系数且更接近于 1,因此阴阳离子染料的吸附过程与伪二级动力学模型高度一致。观察到 MB⁺和 MO⁻的实际吸附量也与计算得出的吸附量非常一致;伪一级动力学的 R^2 大于 0.98,吸附过程也在一定程度上符合伪一级动力学模型。上述拟合结果表明,阴阳离子染料在 HA@UiO-66 上的吸附过程以化学吸附为主,但也存在一定的物理吸附效应。

3.4 吸附等温线研究

通过等温吸附可以研究吸附剂与吸附质之间的亲和性和表面吸附特性,探究其吸附机理。进一步采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来对 MB⁺和 MO⁻的吸附数据进行分析。Langmuir 模型假设单层表面包含有限数量的吸附位点,并且吸附均匀; Freundlich 模型假设单层或多层表面的非均匀吸附。其中 Langmuir 模型的使用范围更广。

Langmuir 模型的线性表达式为:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L Q_m) \quad (4)$$

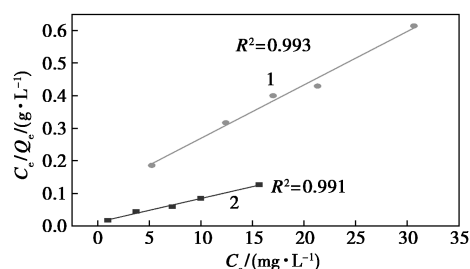
Freundlich 模型的线性表达式为:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中: C_e 为染料的平衡浓度,mg/L; Q_e 为平衡时的吸附量,mg/g; Q_m 为理论最大吸附容量,mg/g; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数,mg/g; n 为经验常数。

图 8 中 (a) 和 (b) 分别是关于 MB⁺和 MO⁻的 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型的线性图。根据其斜率和截距计算出各参数值见表 2。表中总结了 2 种等温吸附模型的相关参数。MB⁺和 MO⁻的 Langmuir 等温模型的 R^2 均为 0.99, Freundlich 等温吸附模型的 R^2 分别为 0.93 和 0.96,表明 MB⁺和 MO⁻在 HA@UiO-66 上的吸附过程更加符合 Langmuir 模型,吸附过程为单层吸附,且吸附位点均匀分布在 HA@UiO-66 的表面。理

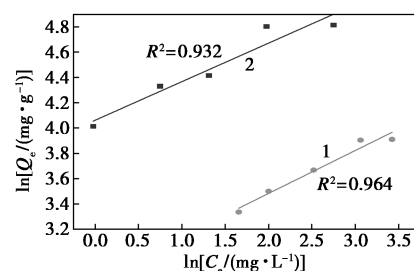
论吸附容量为 139 mg/g,HA 的引入提高了吸附剂对阴阳离子染料的吸附性能。



1—MO⁻在 HA@UiO-66 上的吸附量;

2—MB⁺在 HA@UiO-66 上的吸附量

(a) Langmuir 等温吸附模型



1—MO⁻在 HA@UiO-66 上的吸附量;

2—MB⁺在 HA@UiO-66 上的吸附量

(b) Freundlich 等温吸附模型

图 8 HA@UiO-66 对 MB⁺和 MO⁻的等温吸附模型

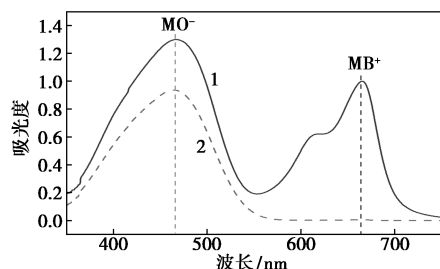
表 2 HA@UiO-66 对 MB⁺和 MO⁻的等温吸附模型参数

染料	$Q_e/$ (mg· g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/$ (mg· g ⁻¹)	$K_L/$ (L· mg ⁻¹)	R^2	$K_F/$ (mg· g ⁻¹)	n	R^2
MB ⁺	123.3	139.0	0.59	0.99	56.90	3.20	0.93
MO ⁻	49.9	61.6	0.16	0.99	16.16	2.89	0.96

3.5 选择性吸附

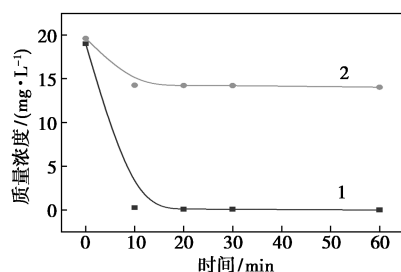
研究了 HA@UiO-66 对阳离子染料 MB⁺和阴离子染料 MO⁻混合溶液的吸附效果。在实验过程中,配制了 MB⁺(20 mg/L)和 MO⁻(20 mg/L)的混合溶液,加入 10 mg HA@UiO-66,室温下磁力搅拌 1 h。图 9 是以 464 nm ($\lambda_{max} = MO^-$)和 664 nm ($\lambda_{max} = MB^+$)为中心的 UV-Vis 吸附变化光谱图。图中显示阳离子染料 MB⁺的吸收峰在吸附平衡后基本消失,而阴离子染料 MO⁻的吸收峰强度略有下降。图 10 是混合染料中 MB⁺和 MO⁻的浓度随吸附时间增加而变化的函数图,阳离子染料 MB⁺的质量浓度下降到 0.001 mg/L,而阴离子染料 MO⁻的质量浓度仅下降到 14.04 mg/L。这可能是由于 HA@

UiO-66 在水溶液中带负电,与带正电的 MB^+ 产生静电吸引,这意味着 HA@UiO-66 在 MB^+-MO^- 混合染料中显示出对 MB^+ 更为优先的吸附。



1—吸附前 MB^+-MO^- ; 2—吸附后 MB^+-MO^-

图 9 HA@UiO-66 对 MB^+-MO^- 吸附前后 UV-Vis 光谱变化谱图



1— MB^+ ; 2— MO^-

图 10 HA@UiO-66 对 MB^+-MO^- 吸附过程中质量浓度随时间的变化曲线

4 结论

本文基于原位生长的方法,将 UiO-66 比表面积大、稳定性好的优点与 HA 具有多种活性官能团的特性相结合,首次成功制备了 HA 包覆 UiO-66 的新型复合纳米材料 HA@UiO-66 。为了验证 HA@UiO-66 在环境处理中的可行性,选择 MB^+ 和 MO^- 作为代表性染料,并对其进行了吸附处理。将复合材料与原始 UiO-66 进行吸附容量对比,结果表明该材料对 MB^+ 和 MO^- 的吸附容量都大幅提高。通过动力学分析和吸附等温线研究表明,该吸附过程更加符合伪二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。将其用于 MB^+-MO^- 的混合染料中,发现该材料对阳离子染料 MB^+ 有更为优先的吸附,这可能是由于带负电的 HA@UiO-66 与带正电的 MB^+ 产生了静电吸引作用。

参考文献

[1] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for eco-

systems: A review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 717:137-222.

- [2] Varjani S, Rakholiya P, Shindhal T, et al. Trends in dye industry effluent treatment and recovery of value added products [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39:101734.
- [3] Yaseen D A, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(2):1193-1226.
- [4] Hou J, Wang H, Zhang H. Zirconium metal-organic framework materials for efficient ion adsorption and sieving [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(29):12907-12923.
- [5] 吴逸, Abu S, 李红林, 等. UiO-66 (Zr) 型改性膜在水处理中的研究进展 [J]. 现代化工, 2022, 42(4):28-32, 8.
- [6] Drout R J, Robison L, Chen Z, et al. Zirconium metal-organic frameworks for organic pollutant adsorption [J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(3):304-317.
- [7] Ru J, Wang X, Wang F, et al. UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2021, 208:111577.
- [8] 杨璐阳, 丁冠文, 戴浩然, 等. 一种水热稳定的金属有机骨架 UiO-66 高效捕获水中磷酸盐的性能及机理 [J]. 环境化学, 2022, 41(5):1746-1756.
- [9] Chen Q, He Q, Lv M, et al. Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66- NH_2 [J]. Applied Surface Science, 2015, 327:77-85.
- [10] Mittal H, Al Alili A, Morajkar P P, et al. Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 323:115034.
- [11] Jin L, Gao Y, Yin J, et al. Functionalized polyurethane sponge based on dopamine derivative for facile and instantaneous clean-up of cationic dyes in a large scale [J]. J Hazard Mater, 2020, 400:123203.
- [12] Semino R, Ramsahye N A, Ghoufi A, et al. Role of MOF surface defects on the microscopic structure of MOF/polymer interfaces: A computational study of the ZIF-8/PIMs systems [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 254:184-191.
- [13] Shi P, Hu X, Duan M. A UiO-66/tannic acid/chitosan/polyether-sulfone hybrid membrane-like adsorbent for the dynamic removal of dye and Cr(VI) from water [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 290:125794.1-125794.10.
- [14] Tian X, Li T, Yang K, et al. Effect of humic acids on physicochemical property and Cd(II) sorption of multiwalled carbon nanotubes [J]. Chemosphere, 2012, 89(11):1316-1322.
- [15] Tang W W, Zeng G M, Gong J L, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review [J]. Sci Total Environ, 2014, 468-469:1014-1027. ■