

P(N-MAAm) 水凝胶吸附剂的制备及其对亚甲基蓝染料吸附性能的研究

韩志成¹, 贾伟娜¹, 王璇², 于世超¹, 刘奕含¹, 于良民^{2*}

(1. 中国海洋大学三亚海洋研究院, 海南 三亚 572025; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 将 N-羟甲基丙烯酰胺引入聚丙烯酸-丙烯酰胺体系, 采用“一锅煮”法合成了 P(N-MAAm) 水凝胶。结果显示, 当 $n(\text{AM}):n(\text{AA})$ 为 1:4、中和度为 60%、交联剂用量为 0.4%、 $n(\text{AM}):n(\text{N-MA})=9.5:0.5$ 时, P(N-MAAm) 对亚甲基蓝(MB)的实测最大吸附量可达 1 603.77 mg/g; 降低环境温度、盐度, 提高 pH 有利于 P(N-MAAm) 水凝胶吸附 MB; 吸附动力学曲线符合准一级动力学模型($R_1>0.999$), 吸附等温线更符合 Langmuir 模型($R_L>0.981$), P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的吸附过程更倾向于物理吸附, 并且可能是多分子层吸附。P(N-MAAm) 水凝胶通过 Langmuir 模型拟合计算得到理论最大吸附量为 3 170.27 mg/g; 具有良好的可重复利用性能, 5 次吸附-解吸循环后对 MB 的去除率仍高于 95%。

关键词: 水凝胶; N-羟甲基丙烯酰胺; 聚丙烯酰胺; 丙烯酸; 亚甲基蓝

中图分类号: X791; TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0166-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.031

Preparation of P(N-MAAm) hydrogel adsorbent and study on its adsorption performance for methylene blue dye

HAN Zhi-cheng¹, JIA Wei-na¹, WANG Xuan², YU Shi-chao¹, LIU Yi-han¹, YU Liang-min^{1*}

(1. Sanya Oceanographic Institution, Ocean University of China, Sanya 572025, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: By adding N-methylolacrylamide into polyacrylic acid-polyacrylamide system, P(N-MAAm) hydrogel is synthesized through the “one-pot” method. Results show that the maximum adsorption capacity of P(N-MAAm) hydrogel to methyl blue can reach 1 603.77 mg·g⁻¹ when the ratio of acrylamide to acrylic acid is 1:4, the neutralization degree is 60%, the crosslinker dosage is 0.4%, and the ratio of acrylamide to N-methylolacrylamide is 9.5:0.5. Lower environmental temperature, lower salinity, and higher pH favor the adsorption of methylene blue by P(N-MAAm) hydrogel. The adsorption kinetics curve conforms to the pseudo-first-order kinetic model ($R_1>0.999$), and the adsorption isotherm can be better described by Langmuir model ($R_L>0.981$). The adsorption process of methylene blue by P(N-MAAm) hydrogel tends to be physical adsorption, furthermore possibly multilayer adsorption. According to Langmuir model fitting, the theoretical maximum adsorption capacity of P(N-MAAm) hydrogel is 3 170.27 mg·g⁻¹. P(N-MAAm) hydrogel also demonstrates excellent reusability, delivering an above 95% removal rate to methylene blue after five adsorption-desorption cycles.

Key words: hydrogel; n-hydroxymethyl acrylamide; polyacrylamide; acrylic acid; methylene blue

染料废水是指染料制造和使用过程中产生的工业废水, 其主要来源包括染料厂以及纺织、印染等行业^[1-2]。染料废水中常含有复杂的化学成分, 包括多种有机染料^[3]、助剂以及金属离子等^[4]。此外, 染料废水还呈现出酸性或碱性的特性^[5], 使得对其的处理更加具有挑战性。亚甲基蓝染料是所有染料中较为常用的一种, 其使用范围较广^[6], 常见于印染^[7]、生物医药^[8-9]等领域, 其废水毒性和致癌性^[10]不仅对人体健康造成危害, 还可能对水体生态系统产生深远的影响^[4]。

为有效应对染料废水带来的环境问题, 需要采取科学高效的处理方法。传统的物理化学处理法包括沉淀、吸附、氧化还原^[11]等, 这些方法均存在一定

的局限性。近年来, 随着人们对水凝胶的深入研究, 发现水凝胶具有大比表面积、可调孔道结构以及良好吸附性能等特点, 使其具备了成为新型高效吸附材料的发展潜力, 为废水处理提供了新思路^[12]。

水凝胶是一种具有卓越吸水性能的高分子材料, 其名称源于其在水中呈现胶状状态的特性。水凝胶具有三维网状结构, 通过水分子的吸附和膨胀, 能够形成一种类似凝胶的稠密网络结构^[13]。这种独特的结构赋予水凝胶优异的吸附能力和稳定性, 使其在环境领域得到广泛应用。丙烯酸-丙烯酰胺类水凝胶表面含有羧基(COOH)、氨基(NH₂)和酰胺基(COHN₂)等大量亲水性基团, 其在染料吸附的应用上已经有了广泛的研究^[14-15]。本实验室以亚

收稿日期: 2024-02-05; 修回日期: 2024-06-13

基金项目: 山东省重点研发计划(2022CXGC020401)

作者简介: 韩志成(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为聚丙烯酰胺类水凝胶吸附材料, 593849110@qq.com; 于良民(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境友好型海洋防护材料与应用技术、先进高分子复合材料、类天然产物及其生态特性, 通讯联系人, yuyan@ouc.edu.cn。

甲基蓝染料溶液模拟染料废水,对聚丙烯酸-丙烯酰胺(PAAm)合成体系进一步探索,将N-羟甲基丙烯酰胺引入PAAm体系,等摩尔比替换部分丙烯酰胺的用量,合成出了一种具有低溶胀度、高吸附性、高耐酸碱盐性、高重复利用性的P(N-MAAm)水凝胶。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Unipure-R20型多功能超纯水系统(厦门锐思捷水纯化技术有限公司)、HH.S21-8型电热恒温水浴锅(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)、SB-4200DTD型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、BGZ-76型电热鼓风干燥箱(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)。

丙烯酰胺(AM,分析级),麦克林试剂;丙烯酸(AA,分析级)、氢氧化钠(NaOH,分析级),国药集团化学试剂有限公司;N-羟甲基丙烯酰胺(N-MA,分析级)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析级)、偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA,分析级)、氯化钠(NaCl,分析纯),罗恩试剂;亚甲基蓝(MB,分析级)、盐酸(HCl,分析级),西陇科学。

1.2 P(N-MAAm)水凝胶的制备

取适量AA、NaOH、AM和N-MA溶于水,加入交联剂、引发剂,室温下超声搅拌10 min至混合液完全溶解,于电热恒温水浴锅70℃条件下聚合反应0.5 h;合成产物用去离子水洗涤多次以除去未反应的试剂;将水凝胶于50℃电热鼓风干燥箱干燥至恒重,粉碎并筛分备用。

1.3 P(N-MAAm)水凝胶的正交实验设计

将单体配比、中和度、交联剂用量作为变量因素,用正交试验进行合成配方优化^[16],以获得对MB具有最大吸附量的水凝胶配比。正交试验因素-水平表如表1所示。

表1 正交试验因素-水平表[L₉(3⁴)]

| | A | B | C | D |
|----|-----------------|-----------|-------------|-------------------|
| 水平 | n(AM): n(AA) | 中和度/ % | 交联剂用量/ % | n(AM): n(N-MA) |
| 1 | 1:2 | 40 | 10.0 | 9.5:0.5 |
| 2 | 1:3 | 50 | 12.5 | 9:1 |
| 3 | 1:4 | 60 | 15.0 | 8:2 |

1.4 吸附条件对P(N-MAAm)水凝胶吸附性能的影响

准确称取0.05 g水凝胶样品,加入50 mL、1 g/L MB溶液,于200 r/min、20℃条件下恒温振荡24 h,静

置取上清液,稀释后测定溶液中MB的吸收值,并通过公式(1)、(2)计算水凝胶的单位吸附量与去除率^[17]。

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

$$R(\%) = (C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

式中, Q_e 为单位吸附量,mg/g; V 为MB溶液体积,L; C_0 和 C_e 分别为吸附前后MB溶液浓度,mg/L; m 为样品质量,g; R 为去除率。

通过单因素变量法研究不同吸附条件对水凝胶吸附性能的影响。吸附性能实验的变量范围分别为:MB溶液pH值(2~10),吸附温度(15~50℃),Na⁺浓度(0.5~3 g/L)。

1.5 P(N-MAAm)水凝胶的吸附动力学

准确称取0.05 g水凝胶样品,加入50 mL、1 g/L MB溶液中,于200 r/min、20℃条件下恒温振荡吸附不同时间(5、10、15、20、25、30、40、50、60、120 min和180 min);吸附结束后,测定MB溶液剩余浓度,并通过准一级动力学、准二级动力学模型拟合,研究改性水凝胶的反应动力学过程。其方程表达式如公式(3)、(4)所示^[18-19]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad (3)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 Q_e^2) \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间,min; Q_e 和 Q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻水凝胶对MB的单位吸附量,mg/g; k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级吸附速率常数。

1.6 P(N-MAAm)水凝胶的吸附热力学

准确称取0.05 g水凝胶样品于100 mL锥形瓶中,加入50 mL不同初始浓度(1、5、10、50、100、500、1 000、2 000 mg/L和3 000 mg/L) MB溶液,于200 r/min、20℃条件下恒温振荡吸附120 min;吸附结束后,测定MB溶液剩余浓度,计算P(N-MAAm)水凝胶的平衡吸附量,并通过Langmuir和Freundlich吸附等温模型拟合,研究P(N-MAAm)水凝胶的吸附等温线变化规律。其方程表达式如公式(5)、(6)所示^[20]。

$$C_e/Q_e = 1/(K_L \cdot Q_m) + C_e/Q_m \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n(\ln C_e) \quad (6)$$

式中: C_e 为MB溶液初始平衡浓度; Q_e 为吸附平衡时对MB的吸附量,mg/g; Q_m 为水凝胶对MB的饱和吸附量,mg/g; K_L 和 K_F 分别为Langmuir和Freundlich平衡常数; n 为Freundlich吸附指数。

1.7 P(N-MAAm)水凝胶的脱附再生实验

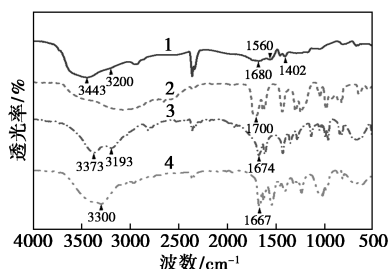
将吸附染料后的水凝胶用0.1 mol/L盐酸浸泡解吸^[21],再用0.1 mol/L NaOH溶液活化,处理完后用去离子水充分浸泡洗涤、烘干,进行再次吸附。进

行 5 个循环。

2 结果与讨论

2.1 P(N-MAAm) 水凝胶的 FTIR 分析

P(N-MAAm) 水凝胶、丙烯酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺的红外光谱见图 1。由图 1 可见, 样品在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 443\ \text{cm}^{-1}$ 间存在强烈光谱吸收带, 是由丙烯酰胺中酰胺基(伯胺)的双峰 $3\ 193\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 373\ \text{cm}^{-1}$ 与 N-羟甲基丙烯酰胺中的胺基(仲胺) $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和羟基吸收峰重合导致; $1\ 680\ \text{cm}^{-1}$ 对应 AA 中二聚体 C=O 的伸缩振动峰, $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 对应羧酸钠中的羰基吸收峰^[22]。 $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处的强烈吸收峰为空气中 CO_2 形成的信号峰, 可忽略不计。通过红外光谱图可侧面证明 AM、AA、N-MA 实现了共聚, 合成了 P(N-MAAm) 水凝胶。



1—P(N-MAAm) 水凝胶; 2—丙烯酸; 3—丙烯酰胺;
4—N-羟甲基丙烯酰胺

图 1 P(N-MAAm) 水凝胶、丙烯酸、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺的红外光谱图

2.2 P(N-MAAm) 水凝胶的 SEM 分析

P(N-MAAm) 水凝胶的 SEM 图见图 2。

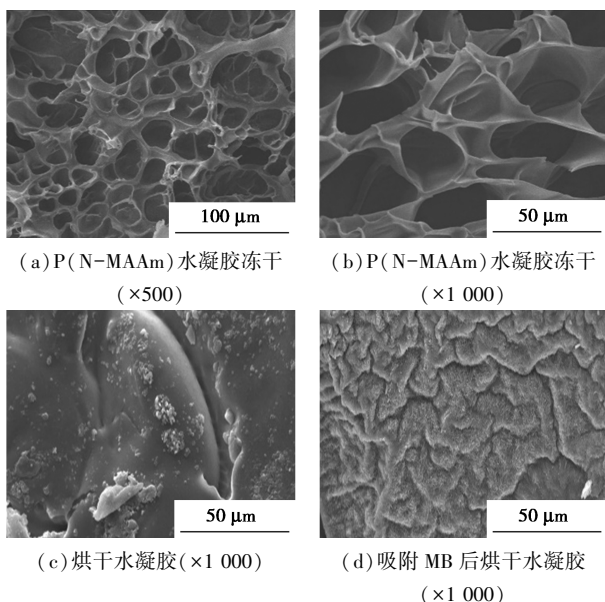


图 2 P(N-MAAm) 水凝胶冻干、烘干以及吸附 MB 后烘干水凝胶的 SEM 图

图 2(a)、2(b) 所示为 P(N-MAAm) 水凝胶放大 500 倍与 1 000 倍后的 SEM 图, 从图中可以看出水凝胶内部均匀分布着大量的孔洞, 孔径范围在 $15\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间, 孔壁较薄。这表明本研究通过一锅法合成出了具有多孔三维网状结构的聚丙烯酸-丙烯酰胺基 P(N-MAAm) 水凝胶。大量的孔洞使得吸附材料具有更大的比表面积, 从而提供更多的活性点位, 有利于结合更多的染料分子, 提高水凝胶的单位吸附量^[23]; 图 2(c) 为经恒温干燥至恒重但未吸附 MB 的水凝胶, 表面相对光滑但有褶皱; 吸附 MB 后恒温干燥的水凝胶如图 2(d) 所示, 表面仍然褶皱但布满絮状凸起, 这可能与吸附 MB 后水凝胶的分子结构有关^[24]。

2.3 P(N-MAAm) 水凝胶共聚正交试验结果

正交试验结果的显著性和极差分析结果表明, P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的最优吸附水平分别为 $A_3B_3C_3D_1$; 因素 A 的不同水平梯度对 P(N-MAAm) 水凝胶吸附 MB 的影响更为显著, 不同因素水平条件下合成的 P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的平衡吸附量最大差值可达 $164.65\ \text{mg/g}$ 。

2.4 P(N-MAAm) 水凝胶的吸附性能

2.4.1 pH 值对吸附效果的影响

溶液 pH 值对 P(N-MAAm) 水凝胶吸附亚甲基蓝溶液的影响如图 3 所示。

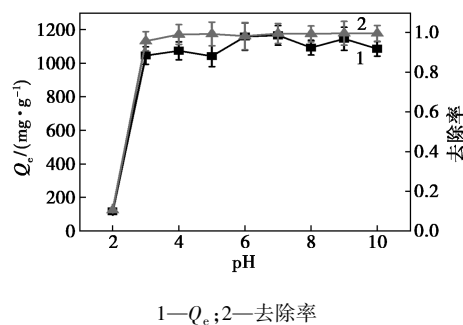


图 3 MB 溶液的 pH 值对吸附效果的影响

从图 3 可以看出, 当溶液 $\text{pH} = 2$ 时, P(N-MAAm) 水凝胶的单位吸附量为 $117.216\ \text{mg/g}$, 去除率为 10.58% 。当 $\text{pH} = 3$ 时, P(N-MAAm) 水凝胶的单位吸附量迅速上升至 $1\ 044.511\ \text{mg/g}$, 去除率也提高到 95.67% 。随着 pH 值继续升高, P(N-MAAm) 水凝胶对亚甲基蓝溶液的单位吸附量与去除率趋于稳定。当 $\text{pH} > 4$ 后不同 pH 值下的单位吸附量存在上下波动, 因为在调节 pH 时, 难以保持各亚甲基蓝染料初始浓度完全一致, 无法维持单一变

量,又因为亚甲基蓝染料的初始浓度对P(N-MAAm)水凝胶的吸附性能有较大影响,因此导致了较明显的波动。但通过对单位吸附量以及去除率整体数据走势的分析可以看出,P(N-MAAm)水凝胶在弱酸性以及碱性环境中对亚甲基蓝溶液均具有优异的吸附性能。

2.4.2 温度对吸附效果的影响

为探究P(N-MAAm)水凝胶的温度适应性,确定实验温度范围在15~50℃,吸附温度对吸附效果的影响结果如图4所示。

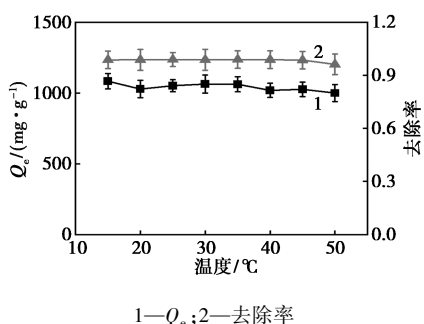


图4 吸附温度对吸附效果的影响

随着环境温度的升高,P(N-MAAm)水凝胶的吸附性能呈下降趋势但降幅较小,可见P(N-MAAm)水凝胶具有良好的温度适应性。15~25℃曲线平缓,最大单位吸附量 Q_e 为1128.386 mg/g。温度升高导致MB溶液水分子与染料分子的运动加剧,不利于P(N-MAAm)水凝胶与MB分子的静电引力结合,因此吸附量随温度升高逐渐降低,在50℃时降低至1120.625 mg/g。P(N-MAAm)水凝胶中亲水功能基团如羧基($-\text{COO}^-$)可以与水分子形成氢键,同时也可以与带正电的染料分子发生静电吸引^[15]。

2.4.3 盐度对吸附效果的影响

为探究P(N-MAAm)水凝胶在复杂水体中的吸附性能,考察了不同盐度环境下对吸附性能的影响,如图5所示。

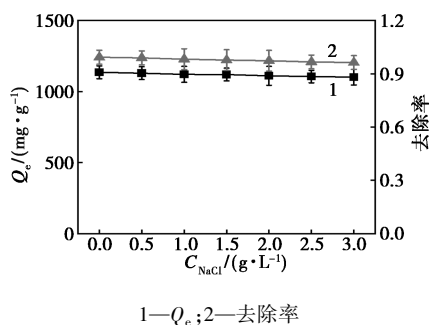


图5 盐度对吸附效果的影响

由图5可见,随着溶液盐度的升高,P(N-MAAm)水凝胶的吸附性能呈下降趋势但降幅较小,可见P(N-MAAm)水凝胶具有良好的耐盐性。NaCl浓度达到3.0 g/L时,单位吸附量为1100 mg/g。亚甲基蓝分子溶于水带有正电荷,NaCl溶于水产生的 Na^+ 离子会与亚甲基蓝分子竞争P(N-MAAm)水凝胶表面的负电荷位点,导致吸附量下降^[25-26]。

2.5 P(N-MAAm)水凝胶的吸附动力学

P(N-MAAm)水凝胶吸附动力学曲线如图6所示,P(N-MAAm)水凝胶在0~5 min内活性位点丰富,亚甲基蓝染料分子与活性位点快速结合,单位吸附量迅速增加到949.457 mg/g;10~40 min内水凝胶活性位点减少并逐渐被染料分子完全占据,吸附量增长速度减缓,40 min后基本趋于平衡,此时水凝胶对MB的去除率达98.98%。因此,水凝胶对于亚甲基蓝溶液的吸附相对较快。

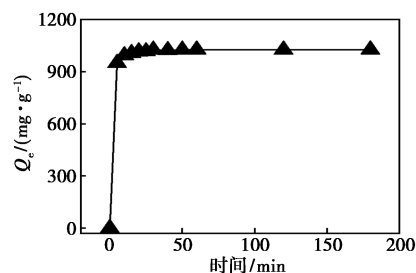
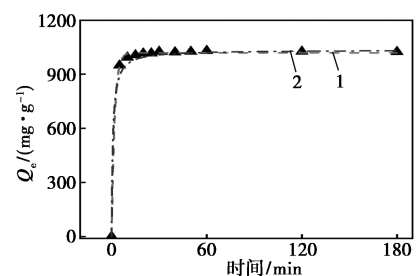


图6 P(N-MAAm)水凝胶吸附MB的动力学曲线

分别采用准一级动力学、准二级动力学模型对水凝胶吸附MB过程进行拟合,结果如图7、表2所示。



1—准一级动力学曲线;2—准二级动力学曲线

图7 P(N-MAAm)水凝胶吸附MB的准一、二级动力学模型拟合曲线

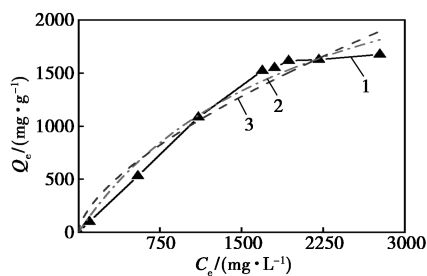
表2 P(N-MAAm)水凝胶对MB的吸附动力学拟合参数

| Q_e / (mg·g ⁻¹) | 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | |
|-------------------------------|----------------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|
| | Q_{e1} / (mg·g ⁻¹) | k_1 | R_1 | Q_{e2} / (mg·g ⁻¹) | k_2 | R_2 |
| 1024.633 | 1019.541 | 0.527 | 0.999 | 1034.628 | 0.001 | 0.918 |

通过动力学模型拟合结果可得,准一级动力学、准二级动力学拟合所得平衡吸附量 Q_{e1} 、 Q_{e2} 均与实际观测值 Q_e 相仿,准一级动力学拟合相关系数 ($R_1 > 0.999$) 大于准二级动力学拟合的相关系数 ($R_2 > 0.918$), 因此 P(N-MAAm) 水凝胶对亚甲基蓝染料的吸附过程可以看作以物理吸附为主、化学吸附为辅,即水凝胶对亚甲基蓝染料的吸附主要是通过亚甲基蓝染料分子与 P(N-MAAm) 水凝胶表面的静电吸引以及作为活性点位的特定功能基团如 $-COO^-$ 等与染料分子发生电荷转移、共价键形成或其他形式的物理、化学等相互作用共同实现的^[19]。

2.6 P(N-MAAm) 水凝胶的吸附热力学

P(N-MAAm) 水凝胶的吸附等温线与拟合曲线如图 8 所示。



1—实测值;2—Langmuir 曲线;3—Freundlich 曲线

图 8 P(N-MAAm) 水凝胶吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合

当亚甲基蓝溶液初始浓度从 0 增大到 1 690.57 mg/L 时,水凝胶的吸附量迅速增大;当浓度大于 1 690.57 mg/L 后吸附量的增加逐渐趋于平缓,但仍然保持上升的趋势。由此可见,染料初始浓度对水凝胶的吸附性能具有一定的影响。对吸附等温线进行 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合,拟合结果表明,Langmuir 模型可以更好的拟合水凝胶对亚甲基蓝溶液的吸附过程,相关系数 R_L 、 R_F 分别为 0.981、0.960。由此可见,P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的吸附过程更倾向于物理吸附,并且可能是多分子层吸附^[20]。实测最大单位吸附量为 1 603.77 mg/g,经拟合计算得到理论最大吸附量为 3 170.27 mg/g。

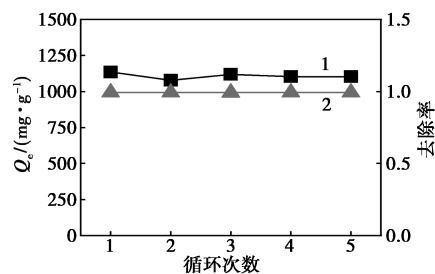
P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的吸附等温线拟合参数见表 3。

表 3 P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的吸附等温线拟合参数

| Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | |
|-------------|---|-------|---------------|-------|-------|
| K_L | $Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R_L | K_F | n | R_F |
| 4.833 | 3170.270 | 0.981 | 12.039 | 1.567 | 0.960 |

2.7 P(N-MAAm) 水凝胶的脱附再生性能

将吸附 MB 后的 P(N-MAAm) 水凝胶用 0.05 mol/L 的 HCl 溶液在 55℃ 下恒温磁力搅拌 10 min 以解吸附,进行 5 次循环再生实验,测定解吸后水凝胶的吸附性能变化,结果如图 9 所示。



1— Q_e ;2—去除率

图 9 脱附次数对 P(N-MAAm) 水凝胶的吸附性能影响

由图 9 可见,5 次循环后,P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的单位吸附量略有下降,但仍然具有较高的吸附性能,说明所制备的 P(N-MAAm) 水凝胶具有良好的回收再利用价值。

3 结论

将 N-羟甲基丙烯酰胺引入丙烯酸-丙烯酰胺水凝胶合成体系,采用水溶液聚合法合成了一种低吸水率、低溶胀度、高吸附性能的 P(N-MAAm) 水凝胶。目前国内研究聚丙烯酰胺-丙烯酸类水凝胶对亚甲基蓝染料的单位吸附量普遍在 1 000 mg/g 左右^[27],P(N-MAAm) 水凝胶通过 Langmuir 模型拟合计算得到理论最大吸附量为 3 170.27 mg/g,实测值为 1 603.77 mg/g,吸附性能取得较大提升。P(N-MAAm) 水凝胶具有均匀的多孔三维网状结构。提高 pH、降低环境温度、降低溶液盐度有利于 P(N-MAAm) 水凝胶对于 MB 的吸附。P(N-MAAm) 水凝胶对 MB 的吸附过程以单分子层的可逆性静电引力吸附为主。在最适解吸条件下,循环解吸 5 次后 P(N-MAAm) 水凝胶仍然具有较高的吸附量,具有良好的重复利用价值。

参考文献

- [1] Nachiyar C V, Rakshi A D, Sandhya S, et al. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review [J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023, 7:100339.
- [2] Samsami S, Mohamadizani M, Sarrafzadeh M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile in-

- dustry: Overview and perspectives [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 143: 138–163.
- [3] Waheed A, Baig N, Ullah N, *et al.* Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112360.
- [4] Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, *et al.* A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater [J]. *Bioengineered*, 2021, 12(1): 70–87.
- [5] Khan M D, Singh A, Khan M Z, *et al.* Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103579.
- [6] Cardoso-Rurr J S, de Paiva J P, Paulino-Lima I G, *et al.* Microbiological decontamination of water: Improving the solar disinfection technique (SODIS) with the use of nontoxic vital dye methylene blue [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2019, 95(2): 618–626.
- [7] El-Aassar M R, Ibrahim O M, Omar B M, *et al.* Hybrid beads of poly (acrylonitrile-co-styrene/pyrrole) @ poly vinyl pyrrolidone for removing carcinogenic methylene blue dye water pollutant [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(7): 2912–2929.
- [8] Vos K A, Gordon P M K, Heyne B. Methylene blue in combination with sunlight as a low cost and effective disinfection method for coronavirus-contaminated PPE [J]. *American Journal of Infection Control*, 2022, 50(8): 906–908.
- [9] Peneyra S M, Lerpriyapong K, Riedel E R, *et al.* Impact of pronase, sodium thiosulfate, and methylene blue combinations on development and survival of sodium hypochlorite surface-disinfected zebrafish (*Danio rerio*) embryos [J]. *Zebrafish*, 2020, 17(5): 342–353.
- [10] Lv X M, Yang X L, Xie X Y, *et al.* Comparative transcriptome analysis of *Anguilla japonica* livers following exposure to methylene blue [J]. *Aquaculture Research*, 2018, 49(3): 1232–1241.
- [11] Soleyman H M, Hossen M A, Abd Aziz A, *et al.* Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109610.
- [12] Pereira A G B, Rodrigues F H A, Paulino A T, *et al.* Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124703.
- [13] Kumari P V K, Sharmila M, Rao Y S. Super porous hydrogels: A review [J]. *J Pharm Res Int*, 2020, 32: 153–165.
- [14] Hamri S, Bouchaour T, Lerari D, *et al.* Cleaning of wastewater using crosslinked poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels: Analysis of rotatable bonds, binding energy and hydrogen bonding [J]. *Gels*, 2022, 8(3): 156.
- [15] Yang Y, Zhu Q, Peng X, *et al.* Hydrogels for the removal of the methylene blue dye from wastewater: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(4): 2665–2685.
- [16] Thakur S, Chaudhary J, Thakur A, *et al.* Highly efficient poly (acrylic acid-co-aniline) grafted itaconic acid hydrogel: Application in water retention and adsorption of rhodamine B dye for a sustainable environment [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134917.
- [17] Yao J, Yang H, Zuo D, *et al.* Facile preparation and adsorption behavior studies of poly (acrylic acid)-based hydrogels reinforced by hydrogen bonds for methylene blue dye [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(2): 552–564.
- [18] 俞洁, 郑继东, 牛韩根, 等. 聚(丙烯酸-co-丙烯酸)水凝胶对孔雀石绿的吸附研究 [J]. *水处理技术*, 2012, 38(11): 59–64.
- [19] Abdolahi G, Dargahi M, Ghazemzadeh H. Synthesis of starch-g-poly (acrylic acid)/ZnSe quantum dot nanocomposite hydrogel, for effective dye adsorption and photocatalytic degradation: Thermodynamic and Kinetic Studies [J]. *Cellulose*, 2020, 27: 6467–6483.
- [20] Makhado E, Pandey S, Modibane K D, *et al.* Sequestration of methylene blue dye using sodium alginate poly (acrylic acid) @ ZnO hydrogel nanocomposite: Kinetic, isotherm, and thermodynamic investigations [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 60–73.
- [21] 刘宛宜, 王天野, 王铨熠, 等. 聚(丙烯酸-co-丙烯酸)水凝胶对阳离子染料亚甲基蓝和孔雀石绿吸附性能的研究 [J]. *分析化学*, 2019, 47(11): 1785–1793.
- [22] 回瑞华, 关崇新, 侯冬岩. 羧酸及其盐红外光谱特性的研究 [J]. *鞍山师范学院学报*, 2001, 3(1): 95–98.
- [23] Sarkar N, Sahoo G, Swain S K. Reduced graphene oxide decorated superporous polyacrylamide based interpenetrating network hydrogel as dye adsorbent [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250: 123022.
- [24] Vijayan J G, Prabhu T N, Pal K. Poly (N-isopropyl acrylamide)-copoly (sodium acrylate) hydrogel for the adsorption of cationic dyes from aqueous solution [J]. *The European Physical Journal E*, 2023, 46(3): 11.
- [25] Hameed M M A, Al-Aizari F A, Thamer B M. Synthesis of a novel clay/polyacrylic acid-tannic acid hydrogel composite for efficient removal of crystal violet dye with low swelling and high adsorption performance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133130.
- [26] Al-Aidy H, Amdeha E. Green adsorbents based on polyacrylic acid-acrylamide grafted starch hydrogels: The new approach for enhanced adsorption of malachite green dye from aqueous solution [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 101(15): 2796–2816.
- [27] Yuan Z, Wang J, Wang Y, *et al.* Preparation of a poly (acrylic acid) based hydrogel with fast adsorption rate and high adsorption capacity for the removal of cationic dyes [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(37): 21075–21085. ■