



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301061 中图分类号 X703 文献标识码 A

陈振宇, 肖春艳, 刘宏. 淀粉/三维磁性氧化石墨烯的制备及其对 Cd(II) 的吸附性能和机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2130-2144.
[CHEN Zhenyu, XIAO Chunyan, LIU Hong. Preparation of starch/3D magnetic graphene oxide and its adsorption performance and mechanism to Cd(II)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2130-2144.]

淀粉/三维磁性氧化石墨烯的制备及其对 Cd(II) 的吸附性能和机理

陈振宇^{1,2}, 肖春艳^{1,✉}, 刘宏²

1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454003; 2. 季华实验室 半导体技术研究部, 佛山 528000

摘要 采用电化学法和水热合成法成功制备了淀粉/三维磁性氧化石墨烯(SMGO), 通过红外光谱、扫描电镜和磁性分析证实了 SMGO 的成功制备。通过正交实验研究了 pH、吸附时间、反应温度和转速对 SMGO 吸附性能的影响, 采用吸附动力学和热力学分析并结合红外光谱、Zeta 电位和光电能谱等手段探讨了 SMGO 的材料特性及吸附机理。结果表明: SMGO 具有超顺磁性, 其最大吸附量可达 $(598.7 \pm 155.4) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; pH 对吸附效果的影响最大; 转速 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、pH=10、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 60 min 为最佳吸附条件; SMGO 对 Cd(II) 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型, 主要为单分子层化学吸附过程; 经过 5 次循环再生后 SMGO 对 Cd(II) 的去除率仍可达到 75%, 是一种极具潜力的 Cd(II) 绿色吸附剂。实验证明在吸附过程中 SMGO 吸附剂与 Cd(II) 之间主要存在静电吸附和络合作用。以上研究结果可为 SMGO 应用于含 Cd(II) 废水处理提供参考。

关键词 氧化石墨烯; 绿色吸附剂; Cd(II) 去除; 磁性材料

镉(Cd)具有致畸和致癌作用, 是对环境和人体危害最大的重金属之一^[1]。环境中 Cd 主要来源于开采金属、电镀、农药、化肥及防腐剂等行业的排放^[2]。国内外研究表明, Cd 具有器官毒性, 会通过空气、水、食物进入人体, 长期接触可能导致癌症以及骨骼、神经、泌尿、生殖系统病变^[3]。2022 年 3 月, 生态环境部发布了《关于进一步加强重金属污染防控的意见》, 对包括 Cd 在内的 5 种重金属污染物排放量实施总量控制, 进一步提升绿色发展。目前, 处理 Cd(II) 的方法有吸附法、电渗析法^[4]、微生物法^[5]、沉淀过滤^[6]等多种, 因吸附法具有简单、高效、经济等优点被广泛应用^[7]。

氧化石墨烯(graphene oxide, 简称 GO)是一种近年来备受关注的新型吸附材料, 其表面分布众多羟基、羧基, 并拥有巨大的比表面积和优异的力学性能^[8]。传统 GO 制备方法是將石墨、高锰酸钾和 98% 的浓硫酸混合氧化 2 h, 具有一定危险性。使用电解氧化法制备 GO 与传统方法制备出的 GO 性能相似, 并且减少了强氧化剂的使用, 缩短了制备时间^[9]。但以上 2 种方法制备出的 GO 易团聚, 分散在水中较难分离。近年来, 国内外学者利用各种材料对 GO 进行功能化改性, 或通过

收稿日期: 2023-01-16; 录用日期: 2023-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42007175); 高等学校基本科研业务费(NSFRF200326); 广东省佛山市季华实验室青年创新基金(X201191XA200); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110714); 粤港澳大湾区半导体装备及零部件产业技术创新联盟(X210601QA210)

第一作者: 陈振宇(1997—), 男, 硕士研究生, czy121454787@163.com; ✉通信作者: 肖春艳(1980—), 女, 博士, 副教授, xiaochunyan@hpu.edu.cn

自组装法构建一种基于石墨烯的 3D 宏观结构材料来解决此类问题^[10-11]。GO 复合材料不仅能够去除有毒重金属，如 Cr(VI)^[12]、Hg(II)^[13]、Pb(II)^[14]、Zn(II)^[15]、Cu(II)^[16] 和放射性污染物 U(VI)^[17] 等，还可去除多种有机物和染料，如亚甲基蓝^[18]、罗丹明 B^[19]、刚果红^[20] 等。MADADRANG 等^[14] 成功将乙二胺四乙酸 (EDTA) 合成在 GO 的表面，以此增加材料表面的螯合基团，提高 Pb(II) 的吸附容量。磁性纳米铁具有顺磁性，可以被磁铁吸引，WANG 等^[21] 制备出磁性 GO，不仅可以使吸附材料重复使用，并且增强了对 Cr(VI) 的吸附性能。绿色吸附材料是近年来研究的热点，廉价材料受到极大的关注^[22]。利用淀粉可降低材料的制备成本，BHAT 等^[23] 制备出马铃薯双淀粉磷酸盐用于吸附铅和铜，去除率可达 78.1% 和 58.5%，但这种复合材料存在制备复杂、难分离的缺点。淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成，含有许多糖苷基和羟基，并且具有一定的还原性^[24]。利用这种还原性将 GO 组装为 3D 结构，同时使用磁性纳米铁降低 GO 的团聚，并提高吸附容量。目前，国内外对于利用淀粉特性制备的淀粉/三维磁性氧化石墨烯 (starch/3D magnetic graphene oxide, 简称 SMGO) 鲜有报道。

本研究使用电解氧化法制备 GO，并利用改性淀粉的还原性与磁性纳米铁一步水热合成 SMGO。通过扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM)、能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS)、傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 等方法对材料进行表征分析；考察了不同因素对 Cd(II) 在 SMGO 上吸附的影响，采用正交实验探讨了 SMGO 对 Cd(II) 的最佳吸附条件；采用吸附热力学和动力学研究 SMGO 的吸附能力和吸附特性，以期对 Cd(II) 污染废水处理的实际应用提供科学依据与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本实验所用试剂均为分析纯，其中，石墨纸 (0.2 mm) 购置廊坊运存保温材料有限公司，浓硫酸 (98%) 购置广州广试试剂科技有限公司，淀粉、氯化铁 (FeCl₃)、氯化亚铁 (FeCl₂)、过氧化氢 (H₂O₂)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、柠檬酸钠 (C₆H₅Na₃O₇)、硝酸镉 (Cd(NO₃)₂) 等购置阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。实验过程中使用电阻率为 18.2 MΩ 的超纯水。

实验所用仪器有：水热反应釜 (SYF-280, 上海申生科技有限公司)、恒温磁力搅拌器 (IKA RCT, 德国 IKA 公司)、超声波清洗机 (YM-120ST, 深圳市洁盟清洗设备有限公司)、电热鼓风干燥箱 (DHG-9920, 上海一恒科学仪器有限公司)、pH 计 (PHSJ-3F, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、小型移动电源 (HY3005ET, 东莞华仪仪表科技有限公司) 等。

1.2 SMGO 的制备

首先使用电化学法制备 GO。将石墨纸裁成合适尺寸的薄片，浸入浓硫酸中插层 15~20 min，之后浸入稀硫酸中电解剥离 3~5 min，用抽滤装置回收稀硫酸，剩余部分用超纯水和 H₂O₂ 洗涤至中性，超声后用冷冻干燥器干燥 24 h，得到 GO。

以共沉淀法制备的磁性纳米铁为磁源。称取 0.63 g FeCl₂ 和 1.62 g FeCl₃ 溶于 100 mL 超纯水，用 NaOH 溶液调节溶液 pH=10，加热至 60 ℃，期间不断搅拌，冷却沉淀后，用磁铁分离并洗涤至中性，得到磁性纳米铁。

以淀粉为有机连接配体，通过水热法合成 SMGO。将淀粉加热至 80 ℃ 进行改性，同时称取 1.5 g GO 超声分散 20 min，加入磁性纳米铁、柠檬酸钠和改性淀粉，放入水热反应釜中在 180 ℃ 下反应 8 h，冷冻干燥后得到 SMGO。SMGO 具体制备见图 1。

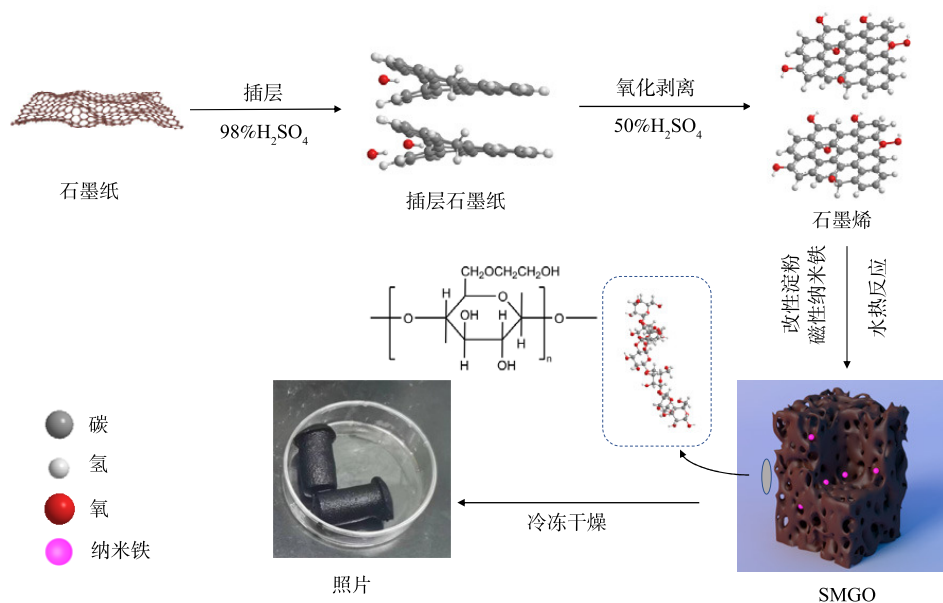


图1 SMGO制备路线图

Fig. 1 The preparation route of SMGO

1.3 SMGO 吸附实验

1) 溶液 pH 对 SMGO 吸附 Cd(II) 的影响。取 20 mL 溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9 和 10 的 Cd(II) 溶液于锥形瓶中，投加 20 mg SMGO 吸附材料，置于 308.15 K 的恒温气浴振荡箱中以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡 1 h，使用磁铁分离后取样，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cd(II) 质量浓度。

2) 吸附时间对 SMGO 吸附 Cd(II) 的影响。称取 10 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液于锥形瓶中，投加 10 mg SMGO 吸附材料，置于 308.15 K 的恒温气浴振荡箱中以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡，分别于 10、30、50、70、90、120、180 和 240 min 使用磁铁分离后取样，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cd(II) 质量浓度。在 t 时刻的吸附容量根据式 (1) 进行计算。

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

式中： q_t 是 t 时刻 Cd(II) 的吸附质量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C_0 是 Cd(II) 溶液初始质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_t 是 Cd(II) 溶液 t 时刻的质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； V 是吸附溶液体积，L； m 是吸附剂的质量，g。

3) 多因素影响下 SMGO 吸附 Cd(II) 的正交实验。以 SMGO 为吸附剂吸附水中的 Cd(II)。基于溶液 pH、吸附时间的单因素实验结果，并结合相关文献，确定对去除率有明显影响的 4 个因子 (溶液 pH、吸附时间、反应温度和转速) 作为实验影响因素，选用 $L_9(3^4)$ 型正交表进行实验设计，每个因素设置 3 个水平，共 9 组处理。实验设计详见表 1。9 组实验中的不同质量浓度 Cd(II) 溶液均用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和超纯水配置，不同 pH 溶液使用 $0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 NaOH 溶液配置，反应温度和转速使用恒温气浴箱进行调节。使用磁铁分离后取样，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cd(II) 质量浓度。实验过程中的吸附实验结果同样列于表 1 中。

4) 吸附热力学。取 20 mL 质量浓度分别为 10、50、100、125、150、200 和 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液于锥形瓶中，投加 20 mg SMGO 吸附材料，置于 308.15 K 的恒温气浴振荡箱中以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡 1 h，使用磁铁分离后取样，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cd(II) 质量浓度。吸附等温线模型采用 Langmuir 模型 (式 (2))^[25] 和 Freundlich 模型 (式 (4))^[26] 进行拟合，并分别转换为 Langmuir 线性表达式 (式 (3)) 和 Freundlich 线性表达式 (式 (5))。

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (5)$$

式中: C_0 是初始时刻 Cd(II) 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 是平衡时刻 Cd(II) 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 是平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 是最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 和 n 是 Freundlich 常数。

5) 吸附动力学。称取 10 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液于锥形瓶中, 投加 10 mg 吸附材料, 根据吸附时间进行采样, 通过磁铁分离后采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定剩余溶液 Cd(II) 质量浓度。吸附动力学模型采用准一级动力学方程 (式 (6))^[27] 和准二级动力学方程 (式 (8))^[28], 并分别转换为准一级动力学线性方程 (式 (7)) 和准二级动力学线性方程 (式 (9)) 进行拟合。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为一级反应速率常数, s^{-1} ; k_2 为二级反应速率常数, $\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 。

6) SMGO 再生实验。取 20 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液于锥形瓶中, 投加 20 mg SMGO 吸附材料, 置于 308.15 K 的恒温气浴振荡箱中以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡, 使用磁铁将 SMGO 分离, 采用超声波再生法洗涤至中性, 冻干后重复进行吸附实验, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cd(II) 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 SMGO 的表征

使用 SEM 和 EDS 对 GO 和 SMGO 进行表征分析, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出, 制备的 GO 具有明显褶皱的片层结构, 且片层长度超过 $10 \mu\text{m}$, 呈层状堆叠。这说明通过电化学法剥离的 GO 保留了良好的片层结构。SMGO 的电镜照片显示出相似的片层结构 (图 2(b)), 同时可以清楚

表 1 正交试验设计和结果

Table 1 Orthogonal experiment design and the results

名称	因素				吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附 率/%
	(1)转速	(2)pH	(3)反应 温度/ $^{\circ}\text{C}$	(4)吸附 时间/min		
实验1	40	4	25	30	70.95	71
实验2	40	7	35	60	81.39	81
实验3	40	10	45	90	85.65	86
实验4	80	4	35	90	69.46	69
实验5	80	7	45	30	72.22	72
实验6	80	10	25	60	88.38	88
实验7	120	4	45	60	69.53	70
实验8	120	7	25	90	83.53	84
实验9	120	10	35	30	85.24	85
K_1	237.99	209.94	242.86	228.40	—	—
K_2	230.06	237.14	236.08	239.31	—	—
K_3	238.30	259.27	227.40	238.63	—	—
k_1	79.33	69.98	80.95	76.13	—	—
k_2	76.69	79.05	78.69	79.77	—	—
k_3	79.43	86.42	75.80	79.54	—	—
R	2.74	16.44	5.15	3.63	—	—

注: $K_1\sim K_3$ 为每个因素各水平下的指标总和; $k_1\sim k_3$ 为每个因素各水平下的均值; R 表示极值; “—”表示无数据。

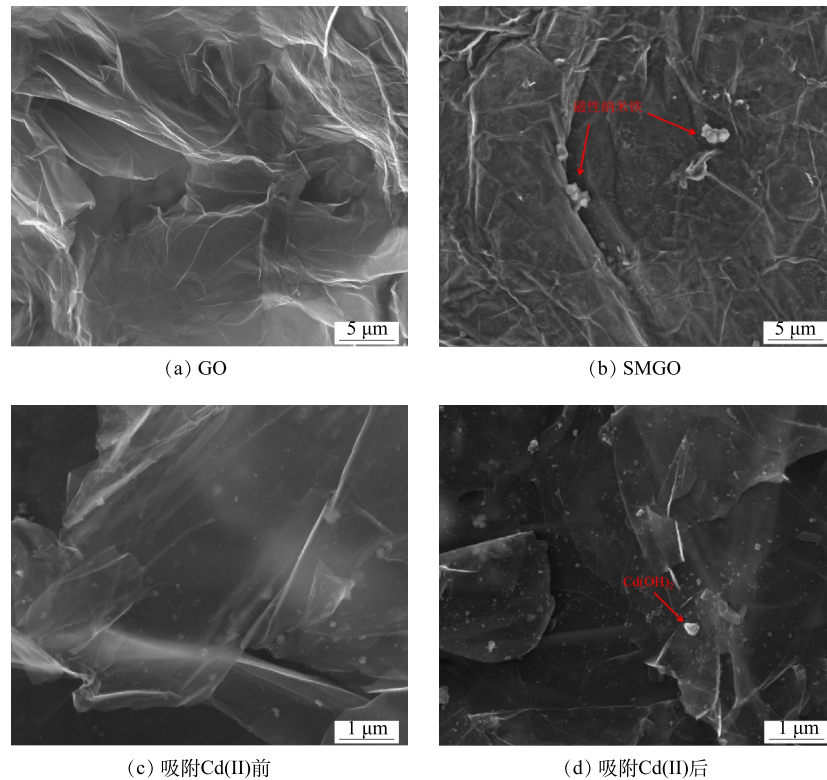


图2 材料的SEM图

Fig. 2 SEM images of the material

看到圆形颗粒附着在 SMGO 片层之中。经 EDS 分析, SMGO 中元素包括 75.76% C、22.33% O、0.59% Na、1.08% S 和 0.25% Fe。吸附后的材料出现了 Cd 峰, 占比为 0.44%, 同时氧元素占比降至 17.75%。SMGO 中含有的铁元素表明分散在 SMGO 表面的类球型颗粒为磁性纳米铁(图 2(c)), 其在 SMGO 中占据一部分空间位点, 可减少 GO 之间重叠和团聚作用。对比图 2(c) 和图 2(d) 可以看出, 吸附后的 SMGO 中包含 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 颗粒。结合吸附前后的 EDS 分析, SMGO 材料可以成功吸附 $\text{Cd}(\text{II})$, 具有作为吸附重金属材料的能力。

使用 FTIR 对 GO 和 SMGO 进行分析, 图谱如图 3 所示。可以看出, GO 和 SMGO 均有 4~5 个尖锐吸收峰, 位于 3450 cm^{-1} 处的峰源自 O—H 的伸缩振动, 可能是由吸附在表面的水分子氢键引起, SMGO 相对强度较高, 淀粉颗粒的负载使—OH 增加, 两者共同表现为在 3450 cm^{-1} 处吸收峰增强^[29]。 587 cm^{-1} 处的峰源属于 Fe_3O_4 , 是由 Fe—O—H 振动引起的, 说明磁性纳米铁成功负载在 GO 上^[30]。 1735 cm^{-1} 处有 C=O 特征峰, 是由于制备 GO 片层中有部分缺陷, 在断层处的碳原子会与氧原子形成双键结构。 1623 cm^{-1} 处的特征峰源自 C=C 的伸缩振动, 通常是由于共轭大 π 键造成的, 说明 GO 片层之间成功剥离, 形成多而少层的 GO。 1409 cm^{-1} 处是 C—OH 形变振动特征峰, 1222 cm^{-1} 处特征峰源自 C—O 伸缩振

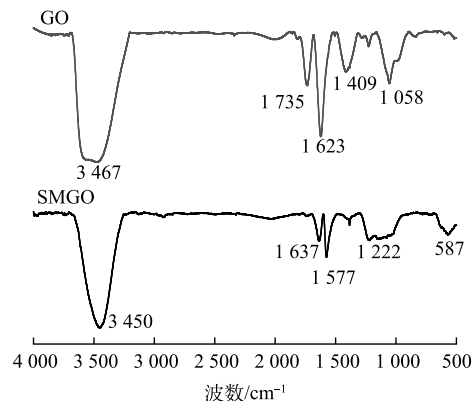


图3 材料的FTIR图

Fig. 3 FTIR spectra of GO and SMGO

动, GO 的氧化通常是由边缘开始, 故羟基、羧基等含氧基团多分布于 GO 的边缘, 说明 GO 的氧化程度较高^[31]。对比 GO 和 SMGO 可以看出, SMGO 的红外光谱发生了蓝移, 可能是由于共轭体系的共平面性被破坏, 产生了空间障碍。此外, C—O 振动吸收峰增强, C=C 振动吸收峰减弱, 表明成功地将淀粉引入到 GO 中。

使用 VSM 对材料进行磁性测试, 得到磁滞回线如图 4 所示。由图 4 可知, GO 并无磁性, 而制备出的磁性纳米铁、磁性 GO 和 SMGO 均具有铁磁材料的特征, 磁性纳米铁的饱和磁化强度为 $47.76 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 磁性 GO 的饱和磁化强度为 $34.54 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, SMGO 饱和磁化强度为 $31.85 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 三者剩余磁化强度接近 0, 使用磁铁均可使磁性纳米铁、磁性 GO 和 SMGO 分离。此外, SMGO 的饱和磁化强度与其他磁性材料相较略低, 这可能与非磁性成分的复合有关^[32-33]。通过在烧杯旁放置磁铁, 测试了 SMGO 的磁分离性, 实验过程中黑色物质在 30 s 内被磁铁吸引, 说明 SMGO 具有高磁灵敏度。结合 SEM 和 EDS 观察发现, 磁性纳米铁已成功附着在 GO 片层之间。这些结果表明 SMGO 成功制备。

对不同 pH 下 SMGO 的 Zeta 电位进行了表征, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 pH=2 时, SMGO 水溶液的 Zeta 电位为 15.6 mV。说明 SMGO 表面带有正电荷; 随着 pH 增加, Zeta 电位逐渐降低, pH=2.5 为 SMGO 的等电点。当 pH>2.5 时, SMGO 水溶液的 Zeta 电位由正转负, 此时 SMGO 表面带负电荷。随着 pH 继续增加, SMGO 表面所带的负电荷逐渐增多, pH=10 时 Zeta 电位达到 -38.2 mV, 有利于对带有正电荷物质进行吸附。

2.2 SMGO 吸附性能分析

溶液 pH、吸附时间是影响吸附剂吸附性能的重要因素^[34-35]。溶液 pH 不仅影响吸附剂表面的电荷数量, 而且还影响吸附剂表面功能基团的解离度^[36]。由图 6 可知, SMGO 对 Cd(II) 的吸附率随 pH 的升高而增加。SMGO 在 pH < 4 时对 Cd(II) 的吸附量较小, 与在 pH 较低时, SMGO 表面的负电荷较少有关。随着 pH 的增加, 溶液中的氢质子减少, SMGO 表面的负电荷增多, 吸附容量由 $67.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

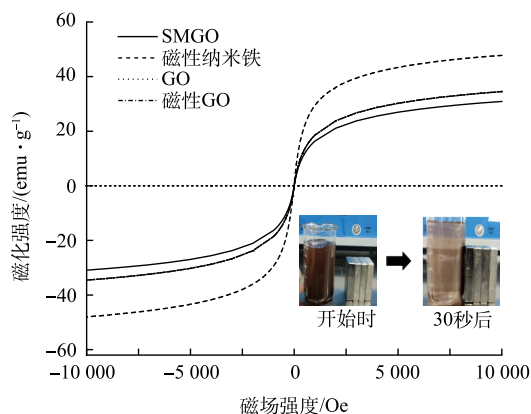


图 4 磁滞回线

Fig. 4 The magnetization hysteresis loops of material

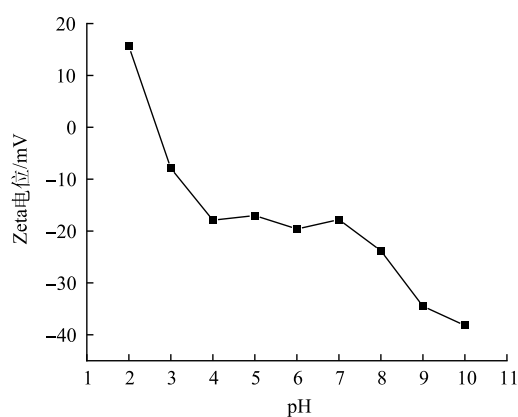


图 5 SMGO 在不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potentials of SMGO at different pHs

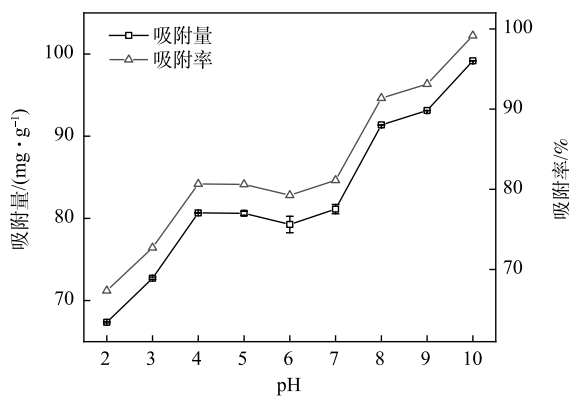


图 6 pH 对 SMGO 吸附性能影响

Fig. 6 Effect of pH on the adsorption properties of SMGO

增加至 $80.66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附率由 67% 升至 80%。pH 在 4~7 时, 吸附量和吸附率增长变缓, 吸附量增加至 $81.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附率升为 81%, 此时 SMGO 表面逐步发生去质子化反应, 去质子化位点更容易保留金属离子, 有利于 Cd(II) 的吸附^[37]。当 pH 大于 7 后, SMGO 表面负电荷增加, 吸附量和吸附率迅速上升; 同时溶液中 H^+ 浓度较低, 减少了与 Cd(II) 的竞争吸附^[38]。

吸附平衡时间是吸附剂实际应用过程中需考虑的重要因素^[39]。地表水环境 pH 通常在 6~9, 在 pH=6 时, 吸附时间对 SMGO 吸附 Cd(II) 的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在 0~50 min 内, SMGO 对 Cd(II) 的吸附量迅速增加, 于 50 min 后吸附量逐渐减缓, 并在 60 min 后达到吸附平衡。这是由于最初的 SMGO 有关 Cd(II) 的吸附位点较多, 吸附速率较快; 随时间推移, SMGO 表面的有效吸附位点逐渐减少, 最终接近平衡状态。SMGO 的吸附率从 10 min 时的 25% 迅速提升至 30 min 时的 45%, 并在 50 min 后增长速度减缓。这时因为 SMGO 在吸附初期有较多微孔, 有利于吸附质通过微孔进入内部, 随着吸附的进行, 有效位点逐步减少, 吸附率趋于平稳。

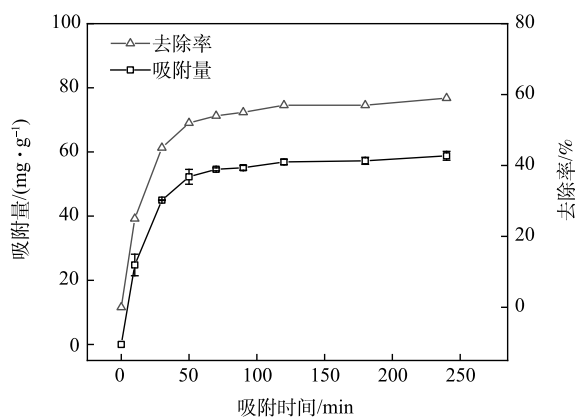


图 7 吸附时间对 SMGO 吸附 Cd(II) 影响 (pH=6)

Fig. 7 Effect of time on Cd(II) adsorption by SMGO (pH=6)

反应温度和转速也是研究吸附剂吸附性能的重要因素。一般认为, 在 $0\sim 150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下吸附剂对污染物的影响较大, 转速越高, 流体动力学越强, 其传质能力越强; 但转速过高, 污染物扩散速率降低, 不利于 SMGO 的传质吸附^[34]。此外, 反应温度的变化引发了 GO 内部结构的变化, 低温促进了 GO 的平面效应, 而升温则抑制其反应^[35]。

利用上述制备 SMGO 对模拟含 Cd(II) 的废水进行吸附, 在单因素实验结果的基础上, 根据正交设计原理, 并结合前人研究设计四因素三水平实验^[40]。本文选择溶液 pH、吸附时间、反应温度和转速 4 个因子, 取 3 个水平, 以 SMGO 对 Cd(II) 的吸附率为考察指标, 采用 $L_9(3^4)$ 正交实验探讨 SMGO 对 Cd(II) 的最佳吸附条件。不同因子影响 SMGO 吸附 Cd(II) 的强弱可根据其显著性得出, 其最适条件可通过比较各因素的平均值 k 得出^[41]。由表 1 可知, 溶液 pH、吸附时间、反应温度和转速 4 种因素均对 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的效果具有一定影响, 其影响程度存在差异性。与其他处理相比, 实验 6 的效果最好, 对水中 Cd(II) 的去除率达到 88%, 吸附容量为 $88.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。实验 4 和实验 7 处理效果相对较差, 去除率分别为 69% 和 70%, 吸附容量分别为 $69.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $69.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。各因子综合评分的极值为 $R_2 > R_3 > R_4 > R_1$, 即 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的实验因素影响程度依次为: pH > 反应温度 > 吸附时间 > 转速。结合方差分析结果(表 2)可知, 转速的离差平方和在 4 种影响因素中最小, 可将其作为误差列进行分析。溶液 pH 对 SMGO 吸附水中 Cd(II) 综合效果的影响达到显著水平 ($P < 0.05$)。溶液 pH 往往通过影响吸附剂表面电荷及被吸附物质的离子化程度和存在形态来影响吸附过程^[36]。实验过程中溶液 pH 对 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的影响最大, 对 Cd(II) 去除率的综合评分的平均值随着 pH 的升高而增大。当溶

表 2 SMGO 吸附水中 Cd(II) 效果的综合评分方差分析
Table 2 Comprehensive evaluation of variance analysis for Cd(II) adsorption on SMGO in the water

方差来源	离差平方和	自由度	均方差	F	P	显著性
转速	14.542	2	7.271	1	0.5	—
pH	407.003	2	203.502	27.988	0.034	显著
温度	40.040	2	20.02	2.753	0.283	—
时间	24.853	2	12.427	1.709	0.369	—
误差	14.542	2	—	—	—	—

注: “—”表示无数据; $P < 0.05$ 时为显著。

液 pH 升高时, 吸附点位的增加以及静电作用使得 SMGO 更容易吸附重金属离子^[42], 因此, 本实验条件下较高的 pH 更利于 SMGO 对 Cd(II) 的去除。反应温度、吸附时间和转速对吸附结果的影响不显著 ($P>0.05$)。一般而言, 在未达到吸附平衡时, 温度的升高使得吸附剂表面可利用的活性位点增多或者使吸附质的扩散速率增高, 从而使吸附量增加; 一旦达到了吸附平衡, 吸附率会降低^[43]。过大的转速影响液体剪切力, 可能导致吸附能力降低^[44]。吸附发生的初始时刻, 吸附剂表明有大量的吸附位点可供吸附, 有利于吸附质通过孔进入微粒内部, 随着吸附的进行可利用位点逐渐减少^[45]。综合分析可知, 利用 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的最佳影响因素组合为 k_{13} 、 k_{23} 、 k_{31} 、 k_{42} , 即最佳工艺条件为: pH=10, 反应温度 25 °C, 吸附时间 60 min, 转速 120 r·min⁻¹。

为了更直观反应转速、溶液 pH、反应温度和吸附时间 4 个因子对 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的影响, 通过绘制单因素效应曲线图进行分析, 并结合效应曲线直观判断 SMGO 的最佳吸附条件。影响 SMGO 吸附因素的效应曲线如表 3 所示。由表 3 可知, 转速 120 r·min⁻¹、pH=10、温度 25 °C 是 SMGO 吸附水中 Cd(II) 的最佳实验条件。在最佳实验条件下进行 SMGO 吸附 Cd(II) 实验, 最佳吸附时间 60 min 后溶液中 Cd(II) 的质量浓度为 6.89 mg·L⁻¹。根据式 (1) 计算得出 SMGO 吸附水中 Cd(II) 量可达 93.11 mg·g⁻¹, SMGO 对 Cd(II) 的吸附率达到 93%。

表 3 不同影响因素下的去除率

Table 3 Removal rate at different effect factors

不同转速下的去除率/%			不同pH下的去除率/%			不同温度下的去除率/%			不同时间下的去除率/%		
40 r·min ⁻¹	80 r·min ⁻¹	120 r·min ⁻¹	4	7	10	25 °C	35 °C	45 °C	30 min	60 min	90 min
79.33	76.69	79.43	69.98	79.05	86.42	80.95	78.69	75.8	76.13	79.77	79.54

由表 4 可知, 与传统吸附材料 (活性炭等) 和其他石墨烯吸附剂相比, SMGO 对溶液中 Cd(II) 表现出优异的吸附性能, 吸附量远高于活性炭, 约为其他 GO 吸附剂的 2~4 倍。XIE 等^[46] 制备的新型氮化碳复合吸附材料对 Cd(II) 有较好的吸附效果, 但制备过程需要 500 °C 以上的高温。SMGO 制备过程相对简单, 淀粉等原料亦廉价易得。SMGO 通过利用改性淀粉的弱还原性增强了 SMGO 材料的稳定性, 在提高吸附容量和控制成本的同时, 简化了 GO 复合材料的制备过程, 由此进一步表明 SMGO 具有较大的实际应用潜力。

2.3 SMGO 吸附动力学分析

为深入了解 SMGO 对 Cd(II) 的吸附过程, 采用准一级动力学 (式 (6)) 和准二级动力学模型 (式 (8)) 对实验数据进行拟合, 结果如图 8 和表 5 所示。由图 8 和表 5 可知, 与准一级动力学模型 ($R^2=0.847$) 相比, 准二级动力学模型 ($R^2=0.999$) 更符合 SMGO 对 Cd(II) 的吸附过程。准一级动力学模型表示吸附剂对吸附质的结合位点较少, 吸附主要受扩散作用控制; 准二级动力学模型通常与化学反应控制整体吸附动力学有关, 吸附/解吸过程中涉及电子的转移, 吸附剂表面有多个用于吸附的交换位点^[52]。化学键的形成是影响准二级动力学吸附作用的主要因子^[53], 因此, SMGO 对 Cd(II) 的吸附过程主要以化学吸附为主, 吸附剂表面有多种 Cd(II) 结合位点, 主要来源于磁性纳米铁和淀粉。准二级动力学模型拟合得到的平衡吸附容量为 61.501 mg·g⁻¹, 接近实际值 ($q_{e,exp}$)

表 4 SMGO 与其他含石墨烯吸附剂对 Cd(II) 吸附性能对比

Table 4 Comparison of Cd(II) adsorption properties of SMGO with other graphene-based adsorbents

吸附剂	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	文献来源
活性炭	0.124 8	[47]
碱性脱氧GO	156	[48]
GO/SiO ₂	222.222	[49]
磁性介孔二氧化钛/GO	294.12	[50]
磁性GO	234	[51]
SMGO	598.7±155.4	本研究

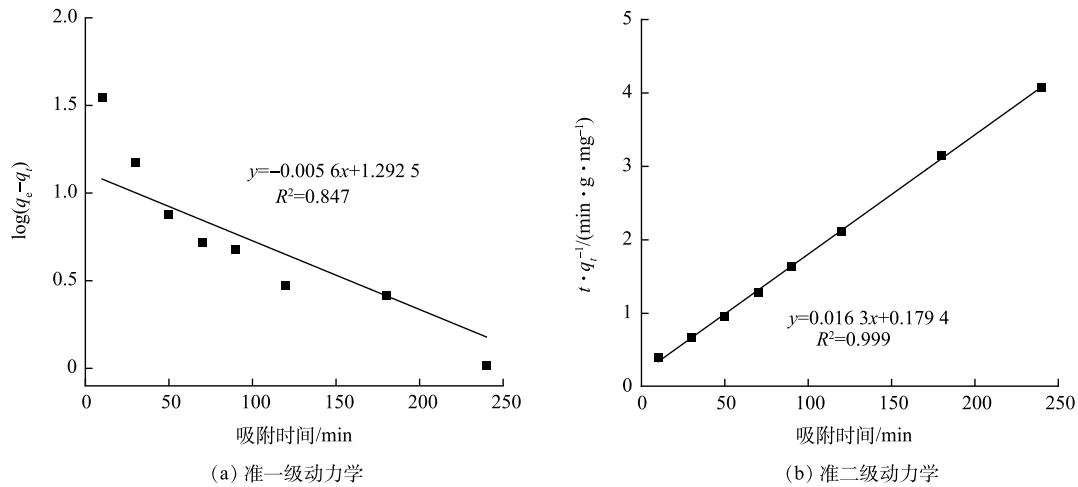


图 8 动力学模型拟合

Fig. 8 Pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic adsorption kinetics

表 5 SMGO 吸附动力学模型参数

Table 5 Adsorption kinetics models parameters of SMGO

C_0 (mg·g ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
		K_1	q_e (mg·g ⁻¹)	R_1^2	K_2	q_e (mg·g ⁻¹)	R_2^2
100	59.84	0.012 9±0.002	19.609±5.611	0.847	0.002±0.000 2	61.501±0.671	0.999

59.84 mg·g⁻¹。而准一级动力学方程模拟得到的平衡吸附量则与实际值存在较大偏差。

2.4 SMGO 吸附热力学分析

为进一步探讨 SMGO 的吸附机理，使用 Langmuir 等温线 (式 (3)) 和 Freundlich 等温线模型 (式 (4)) 对吸附等温线进行拟合，结果如图 9 和表 6 所示。Langmuir 模型表示吸附质在吸附剂表面形成单分子层，并且含有氧或氮等高静电官能团；Freundlich 模型适用于吸附质被不均匀表面吸附，吸附剂含有强官能团和弱官能团的组合^[54]。由图 9 和表 6 可以看出，SMGO 对 Cd(II) 的吸附的 Langmuir 可决系数 ($R^2=0.984 9$) 大于 Freundlich ($R^2=0.979 1$)，同时，由 Langmuir 等温线模型计算得出的最大单层吸附容量 (598.7 ± 155.4) mg·g⁻¹ 更接近实验数值，由此表明 SMGO 对 Cd(II) 的吸附更符合

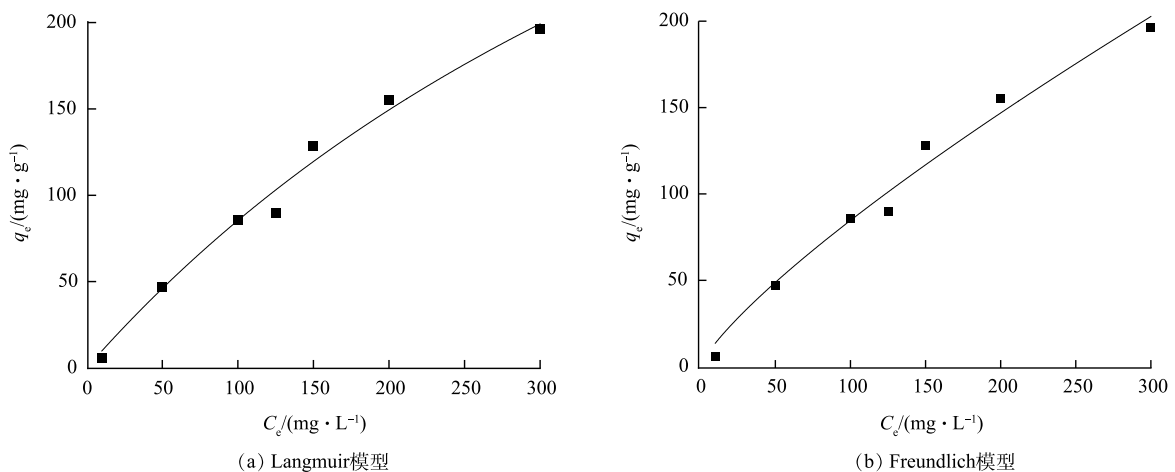


图 9 吸附等温线模型拟合

Fig. 9 Langmuir model and Freundlich model adsorption isotherms

表 6 吸附等温线模型参数
Table 6 Adsorption isotherms models parameters

温度/K	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
308	598.7±155.4	0.001 6±0.000 6	0.984 9	2.18±0.77	0.79±0.06	0.979 1

合 Langmuir 等温线模型, 属于单分子层的吸附。这与前人的研究结果一致^[55]。SMGO 表面有较多高静电官能团, 以单层吸附为主, 同时 SMGO 具有的大比表面积增加了对 Cd(II) 的吸附位点。

2.5 SMGO 循环利用与无害化处理

再生性能是吸附剂可大规模应用于实际水处理工艺中的重要因素之一。若一次性吸附剂使用后被遗弃, 则其吸附的有毒重金属可能会长期存在并再次污染环境, 因此绿色吸附剂除了具有较好的吸附能力外, 还应具有优异的循环再生能力^[56]。由图 10 可知, 随着循环次数的增加, 吸附剂 SMGO 对 Cd(II) 的吸附能力略有下降, 可能与不完全解吸有关^[57]。经过 5 次循环吸附后, SMGO 在循环使用时对 Cd(II) 的吸附容量变化较小, Cd(II) 的去除率由 80% 降至 75%, 仍保持了较高的去除率。由此可以看出, 吸附剂 SMGO 具有良好的

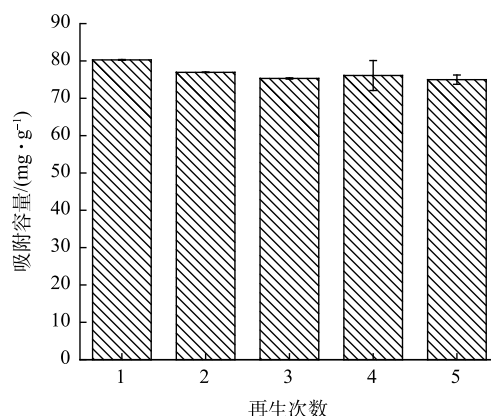


图 10 SMGO 的再生性能

Fig. 10 Regeneration performance of the SMGO

的循环吸附性能和稳定性能, 在实际水处理工程中可提高应用周期, 降低规模化应用的成本, 在去除环境水体中的 Cd(II) 方面具有很大的应用潜力。

对重金属的吸附去除日渐趋向全过程无害化处理, 包括吸附材料的再生以及废液的资源化处理。超声波再生是处理吸附材料的有效途径之一, 相较于传统处理方法, 其具有能耗小、可回收、对材料结构影响小的优点^[58]。本研究中磁铁可将烧杯中的 SMGO 在 1 min 内分离, 再结合超声波再生法从 SMGO 中解吸出 Cd(II)。产生的废液中含有较高浓度的 Cd(II), 可使用浓盐酸回流混合液, 将其重结晶后得到 CdCl₂, 产品在重结晶后进行干燥, 回收氯化镉。废盐酸用滤压式电解槽电解, 对产生的氯气进行回收, 实现资源重复利用。

2.6 吸附机理分析

对吸附 Cd(II) 前后的 SMGO 样品进行了 FTIR 和 XPS 分析, 结果如图 11 所示。由图 11(a) 和图 12(b) 可以看出, SMGO 上存在较多的羟基和羧基等含氧官能, 吸附 Cd(II) 后, 3 441 cm⁻¹ 处的峰移动至 3 430 cm⁻¹, 1 637 cm⁻¹ 处的峰移动至 1 633 cm⁻¹, 可能与 Cd(II) 和 SMGO 表面羟基 (—OH) 之间的相互作用有关, 电荷的转移导致吸收峰的变化。由图 11(b) 可以看出, SMGO 对 Cd(II) 吸附导致 1 167 cm⁻¹ 和 1 550 cm⁻¹ 处峰强度降低, C—O 伸缩振动减弱, 而 1 300~1 500 cm⁻¹ 处峰强度增加, 氢氧弯曲振动增强。上述结果表明, C=O、O—C=O 和 C—O 等相关基团中的孤对电子向 Cd(II) 提供了配位, 镉离子与含氧官能团之间形成了金属配体键, 从而易于产生表面络合^[59]。由图 12(a) 可知, SMGO 主要含有 C、O、Fe 主要元素, 结合能分别为 284.1、532.2 和 710.7 eV, 对应 C1s、O1s 和 Fe2p。SMGO 在吸附后结合能为 411、405 和 403 eV 处出现了明显的 Cd 3d 特征峰。吸附后 O1s 分峰图 (图 12(c)) 显示, M—OH、M—O、M—OH₂ 分别占比为 70.20%、12.14%、17.66%。结合 Cd 3d 分峰图 (图 12(d)) 可知, 水溶液中镉离子主要以 Cd(OH)⁺、Cd(OH)₂ 等形式存

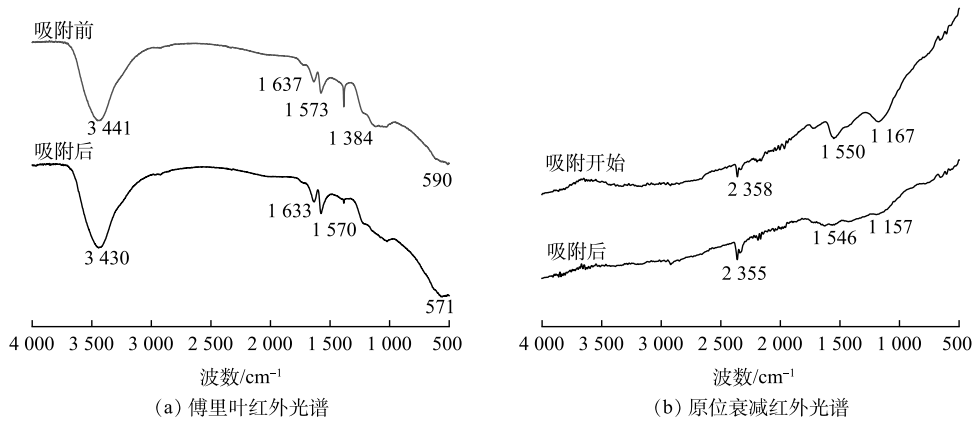


图 11 SMGO 吸附前后的 FTIR 图

Fig. 11 FTIR-spectra of SMGO and SMGO samples after adsorption

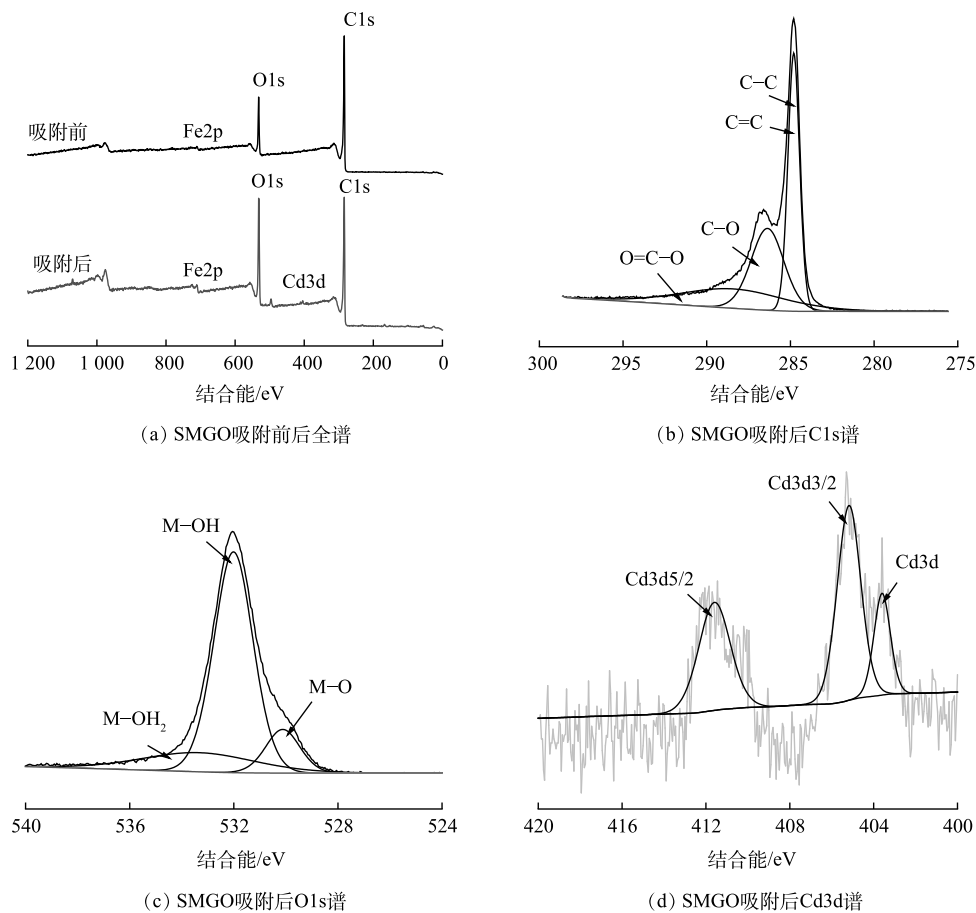


图 12 SMGO 吸附前后的 XPS 图

Fig. 12 XPS spectra of SMGO and SMGO samples after adsorption

在 SMGO 中含氧基团与其络合生成 C—O—Cd(OH)、O—C—O—Cd(OH) 等物质，部分通过静电作用在表面形成分子层。

pH 影响了溶液中离子的存在形式，对 SMGO 的吸附性能产生显著影响。根据 Zeta 电位分析结果 (图 5)，在 pH<2.5 的情况下，SMGO 中的羟基、羧基发生质子化反应，使其表面带有正电荷。SMGO 表面含氧基团以 COOH、COOH₂⁺、C—OH 等形式存在，游离 H⁺ 会减少 SMGO 的吸附位

点, 溶液中 Cd^{2+} 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 被 SMGO 表面永久负电荷点位所吸附; 随着 pH 升高并超过等电点, SMGO 发生去质子化反应, 表面逐渐转为负电, 羟基、羧基等含氧基团成为主要吸附点位, 部分镉离子被吸附后形成络合物。同时, SMGO 中的 $-\text{COOH}$ 和磁性纳米铁中的 $-\text{FeOH}$ 拥有一定的离子交换能力, 可进行离子交换反应, 共同促进 SMGO 对 Cd(II) 的吸附^[60]。

为了进一步证明重金属吸附在 SMGO 表面, 通过 SEM 和 EDS 分析研究了 SMGO 吸附前后的形貌和组成(图 2(c)、图 2(d))。可以看出, Cd(II) 被 SMGO 成功吸附, 并均匀分布在其表面。综上所述, SMGO 对 Cd(II) 的吸附主要依靠静电吸附和络合反应, 并体现出优异的吸附性能。

3 结论

1) 采用 GO 作为载体, 成功将磁性纳米铁和淀粉引入, 制备出 SMGO。使用改性淀粉替代了有毒还原剂的使用, 并将更多的羟基和羧基引入到 SMGO 材料之中, 增强了其吸附性能; 磁性纳米铁的负载, 使其在兼顾吸附量的同时被易分离再生。

2) 4 种因子对 SMGO 吸附 Cd(II) 的影响依次为 pH>温度>时间>转速; SMGO 吸附 Cd(II) 的最佳吸附条件为: 转速 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、pH=10、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 60 min, 该条件下 SMGO 对 Cd(II) 的吸附率可达 93%。

3) SMGO 对 Cd(II) 的吸附更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型, 表明该吸附过程为单分子层化学吸附过程。由上述 2 个模型计算得到 SMGO 对 Cd(II) 的平衡吸附量和最大吸附量分别为 $61.501 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $598.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 5 次吸附-解吸以后, Cd(II) 的去除率仍可达到 75%。SMGO 对 Cd(II) 的吸附能力远高于其他 GO 材料, 具有很高的应用价值。

4) SMGO 中的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 等官能团在吸附 Cd(II) 过程中起主要作用, 溶液 pH 会影响 Cd(II) 的存在形式和 SMGO 的表面电荷, 高 pH 有利于 SMGO 对 Cd(II) 的吸附, 同时静电吸附、络合反应是 SMGO 吸附 Cd(II) 的主要途径。

参 考 文 献

- [1] BOSU S, RAJAMOHAN N, RAJASIMMAN M. Enhanced remediation of lead (II) and cadmium (II) ions from aqueous media using porous magnetic nanocomposites: A comprehensive review on applications and mechanism[J]. *Environmental Research*, 2022, 213: 113720.
- [2] WEI B, YANG L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2): 99-107.
- [3] RAFATI RAHIMZADEH M, RAFATI RAHIMZADEH M, KAZEMI S, et al. Cadmium toxicity and treatment: An update[J]. *Caspian Journal of Internal Medicine*, 2017, 8(3): 135-145.
- [4] JAKOBSEN M. Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106(2-3): 127-132.
- [5] 刘红娟, 张慧, 党志, 等. 一株耐镉细菌的分离及其富集Cd的机理[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(2): 367-371.
- [6] 滕云, 游少鸿, 陈梦华, 等. 香蒲根际过滤对水中镉的去除[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1545-1548.
- [7] SHEN C, ZHAO Y, LI W, et al. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 1019-1027.
- [8] AHMAD S Z N, WAN SALLEH W N, ISMAIL A F, et al. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126008.
- [9] PEI S, WEI Q, HUANG K, et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [10] ABU-NADA A, MCKAY G, ABDALA A. Recent advances in applications of hybrid graphene materials for metals removal from wastewater[J]. *Nanomaterials*, 2020, 595(10): 1-31.
- [11] ZHANG Z, XIAO F, GUO Y, et al. One-pot self-assembled three-dimensional TiO_2 -graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(6): 2227-2233.
- [12] SINGH S, ANIL A G, KHASNABIS S, et al. Sustainable removal of Cr(VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics[J]. *Environmental Research*, 2022, 203: 111891.
- [13] TANG J, HUANG Y, GONG Y, et al. Preparation of a novel graphene

- oxide/Fe-Mn composite and its application for aqueous Hg(II) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 151-158.
- [14] MADADRANG C J, KIM H Y, GAO G, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1186-1193.
- [15] HOU W, XINGZHONG Y, YAN W, et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 432-440.
- [16] LI X, TANG X, FANG Y. Using graphene oxide as a superior adsorbent for the highly efficient immobilization of Cu(II) from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 199: 237-243.
- [17] SUN Y, YANG S, CHEN Y, et al. Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: A combined experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4255-4262.
- [18] SARKAR A K, BEDIAKO J K, CHOI J, et al. Functionalized magnetic biopolymeric graphene oxide with outstanding performance in water purification[J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 4(11): 1-10.
- [19] CHANG S, ZHANG Q, LU Y, et al. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116400.
- [20] RAMALINGAM B, PARANDHAMAN T, CHOUDHARY P, et al. Biomaterial functionalized graphene-magnetite nanocomposite: A novel approach for simultaneous removal of anionic dyes and heavy-metal ions[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(5): 6328-6341.
- [21] WANG Y, ZHAO D, FENG S, et al. Ammonium thiocyanate functionalized graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron for adsorption and reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 345-353.
- [22] GUPTA A D, RAWAT K P, BHADAURIA V, et al. Recent trends in the application of modified starch in the adsorption of heavy metals from water: A review[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 269: 1-66.
- [23] BHAT M A, CHISTI H, SHAH S A. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked potato di-starch phosphate polymer[J]. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(12): 1741-1747.
- [24] 谢冬冬, 侯英, 黄贵臣, 等. QCM-D研究淀粉和油酸钠与磁铁矿的吸附机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(7): 1514-1520.
- [25] 李明恩, 冯庆革, 林海英, 等. 氨基功能化石墨烯的制备(DH-GO)及其对废水中Cr(VI)的去除效果[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(3): 926-936.
- [26] 莫京倚, 张卫民, 陈家鸿, 等. 2种不同碱度钢渣及其负载HAP吸附剂的比较[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 1800-1808.
- [27] 杨月红, 舒敦涛, 宁平. 微波场诱导改性磷石膏吸附Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺和Cd²⁺的动力学与热力学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(5): 2157-2164.
- [28] 肖海梅, 蔡蕾, 张朝晖, 等. 磁性氧化石墨烯/MIL-101(Cr)表面金属离子印迹聚合物制备及其对Cu(II)和Pb(II)选择性吸附[J]. *应用化学*, 2020, 37(9): 1076-1086.
- [29] CUI L, WANG Y, GAO L, et al. EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 1-10.
- [30] SAMUEL M S, SHAH S S, BHATTACHARYA J, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using a magnetic chitosan/graphene oxide composite and its toxicity studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 1142-1150.
- [31] ZHANG Y, WU L, DENG H, et al. Modified graphene oxide composite aerogels for enhanced adsorption behavior to heavy metal ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 106008(5): 1-10.
- [32] ZHU J, WEI S, GU H, et al. One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 977-985.
- [33] AI L, ZHANG C, CHEN Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1515-1524.
- [34] ZHOU W, ZHANG W, CAI Y. Enzyme-enhanced adsorption of laccase immobilized graphene oxide for micro-pollutant removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 1-10.
- [35] REN W, CHANG H, MAO T, et al. Planarity effect of polychlorinated biphenyls adsorption by graphene nanomaterials: The influence of graphene characteristics, solution pH and temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 160-168.
- [36] LI X, ZHOU H, WU W, et al. Studies of heavy metal ion adsorption on chitosan/sulfhydryl-functionalized graphene oxide composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 448: 389-397.
- [37] LI J, ZHANG S, CHEN C, et al. Removal of Cu(II) and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4991-5000.
- [38] HUONG L M, THINH D B, TU T H, et al. Ice segregation induced self-assembly of graphene oxide into graphene-based aerogel for enhanced adsorption of heavy metal ions and phenolic compounds in aqueous media[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101309.
- [39] SITKO R, TUREK E, ZAWISZA B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(16): 5682-5689.
- [40] 刘国, 吴茜, 李君. 乙二胺四乙酸插层水滑石吸附Cd(II)的影响因素研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(7): 41-45.
- [41] 罗冬, 谢翼飞, 谭周亮, 等. NaOH改性玉米秸秆对石油类污染物的吸附研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(1): 28-32.
- [42] FU W, HUANG Z. Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced

- graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 449-456.
- [43] GAO Y, LI Y, ZHANG L, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368(1): 540-546.
- [44] 杜文琪, 曹玮, 周航, 等. 磁性生物炭对重金属污染废水处理条件优化及机理[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 492-500.
- [45] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 537-544.
- [46] XIE H, ZHANG J, WANG D, et al. Construction of three-dimensional g-C₃N₄/attapulgite hybrids for Cd(II) adsorption and the reutilization of waste adsorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144456.
- [47] 邓清, 李春阳, 邓志华, 等. 活性炭对含Zn²⁺和Cd²⁺的重金属废水吸附净化效果研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(4): 204-207.
- [48] LIU J, DU H, YUAN S, et al. Alkaline deoxygenated graphene oxide as adsorbent for cadmium ions removal from aqueous solutions[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(11): 1611-1619.
- [49] 李仕友, 熊凡, 王亮, 等. 氧化石墨烯/SiO₂复合材料对Cd(II)的吸附[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1205-1211.
- [50] 唐振平, 谢严兴, 毕玉玺, 等. 磁性介孔二氧化钛/氧化石墨烯复合材料的制备及其对Cd(II)的吸附[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(35): 388-394.
- [51] HUANG D, WU J, WANG L, et al. Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1399-1409.
- [52] PLAZINSKI W, RUDZINSKI W, PLAZINSKA A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152(1): 1-13.
- [53] 杨秀敏, 王文, 谢琼丹. 改性膨润土对废水中Cd(II)的吸附特征及吸附动力学研究[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(11): 1512-1520.
- [54] DIAGBOYA P N, MMAKO H K, DIKIO E D, et al. Synthesis of amine and thiol dual functionalized graphene oxide for aqueous sequestration of lead[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6): 1-7.
- [55] DENG X, LÜ L, LI H, et al. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 923-930.
- [56] JAIN A, KUMARI S, AGARWAL S, et al. Water purification via novel nano-adsorbents and their regeneration strategies[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 152: 441-454.
- [57] JORGE GONÇALVES F, ALVES GURGEL L V, CATONE SOARES L, et al. Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282: 1-18.
- [58] 刘晓咏, 欧阳平. 吸附材料超声波再生的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(11): 110-115.
- [59] LI H, DONG X, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [60] ZOU Y, WANG X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7290-7304.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of starch/3D magnetic graphene oxide and its adsorption performance and mechanism to Cd(II)

CHEN Zhenyu^{1,2}, XIAO Chunyan^{1,*}, LIU Hong²

1. School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Semiconductor Technology Research Department of Ji Hua Laboratory, Foshan 528000, China

*Corresponding author, E-mail: xiaochunyan@hpu.edu.cn

Abstract Starch/3D magnetic graphene oxide composite (SMGO) was successfully prepared by electrochemical and hydrothermal synthesis, and the successful preparation of SMGO was confirmed by infrared spectrum, scanning electron microscope and vibrating sample magnetometer. The orthogonal experiments were conducted to study the effects of pH, adsorption time, reaction temperature and rotation speed on the adsorption properties of SMGO. The materials characteristic and adsorption mechanism of SMGO were discussed by adsorption kinetics, thermodynamics, infrared spectrum, Zeta potential and photoelectric energy spectrum. The results show that SMGO had superparamagnetic property, and its maximum adsorption capacity could reach $(598.7 \pm 155.4) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH had the greatest influence on the adsorption effect. The optimum adsorption conditions were following: rotation speed of $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, pH10, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and 60 min. The adsorption of Cd(II) by SMGO conformed to the quasi-secondary kinetic model and the Langmuir isotherm model, was dominated by the monolayer chemisorption process; The removal rate of Cd(II) by SMGO could still maintain 75% after 5 cycles of regeneration. SMGO is a type of green adsorbent with high-performance. The experiments proved that electrostatic adsorption and complexation between SMGO adsorbent and Cd(II) occurred in the adsorption process between SMGO and Cd(II). The results can provide a reference for the application of SMGO in the treatment of wastewater containing Cd(II).

Keywords graphene oxide; green adsorbent; Cd(II) removal; magnetic material