

芬顿试剂法制备磁性碳纳米管及其对 亚甲基蓝的吸附性能*

周 露¹ 陈君红¹ 于 飞² 袁志文¹ 马 杰^{1**}

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 采用芬顿试剂法在碳纳米管纯化样品表面负载纳米磁性氧化铁颗粒, 制备磁性碳纳米管杂化材料 (MWCNTs/Fe₂O₃), 该杂化材料具有较高的纳米氧化铁负载率 (>50%) 和优异的磁性性能, 制备过程中无需额外添加阳离子, 不会对环境造成不利影响. 将磁性碳纳米管杂化材料应用于染料废水处理中, 结果发现 MWCNTs/Fe₂O₃ 对亚甲基蓝染料吸附性能较好, 吸附后用磁铁易于达到固液分离的效果. 吸附性能研究表明, 磁性碳纳米管对水溶液中亚甲基蓝的吸附在 40 min 内吸附容量迅速上升, 其值达到最大平衡吸附容量的 88% 以上, 60 min 基本达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.999$). 磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝的平衡吸附量 q_e 与亚甲基蓝溶液的平衡浓度 C_e 的关系满足 Langmuir ($R^2 > 0.999$)、Freundlich ($R^2 > 0.97$) 以及 Dubinin-Radushkevich (D-R) ($R^2 > 0.96$) 等温吸附模型. 通过 Langmuir 模型计算可知磁性碳纳米管对亚甲基蓝的最大吸附容量为 69.98 mg·g⁻¹, 吸附过程为有利吸附, 由 D-R 模型计算结果可以推断 MWCNTs/Fe₂O₃ 对水溶液中亚甲基蓝的吸附机制以化学吸附为主.

关键词 磁性碳纳米管, 吸附, 亚甲基蓝, 芬顿试剂.

目前国内的许多行业, 如纺织行业、造纸行业、印染行业等在生产过程中都用到了大量的化学药剂和染料, 因而产生的水体污染问题日趋严重^[1-2]. 水体的色度是一个严重的水污染问题, 而水体中少量的染料残留就会造成很大的色度污染^[3]. 废水中的染料大部分含有致癌、致突变的芳香环^[4], 所以含染料的废水因其高毒性和积累性而倍受关注. 含有一N=N—基团的偶氮染料在工业上有着广泛的应用, 随之产生的偶氮废水的处理也逐渐成为环保关注的热点^[5-6]. 染料 (特别是偶氮染料) 对氧化剂具有化学惰性, 不易氧化降解, 所以染料废水的处理是一个难题. 在过去的 3 年里, 像生物处理法^[7]、混凝/絮凝处理法、臭氧处理法^[8]、化学氧化法^[9]、膜过滤法^[10]、光降解法^[11]、吸附法^[12] 等针对染料废水的处理方法被不断报导提出. 传统的染料废水处理工艺不够经济, 技术复杂, 因而需要寻求高效、简单的染料废水处理方法. 相对于其它处理方法, 吸附法具有效率高、成本低、简单易操作并对有毒物质不敏感等优点, 被认为优于其它的染料废水处理技术^[13].

目前新型纳米材料吸附剂在这一领域得到了越来越多的关注, 碳纳米管 (CNTs) 作为一种新型吸附剂成为研究热点^[14]. CNTs 比表面积大、孔隙率高的特性为自然水体中存在的阳离子、阴离子和其它有机或无机杂质提供了大量的吸附点, 在水体净化中具有广泛的应用前景. 但是由于 CNTs 的粒度很小, 使其从水中的分离变得很困难. 研究表明碳纳米管对人类以及其它生物是有毒性的^[15], 同时它们的存在会影响常规环境污染物的物理化学性能. 通常将 CNTs 从水中分离的方法有离心法和过滤法. 离心法需要很高的转速, 运行成本高; 而传统的过滤法容易造成滤膜孔的堵塞, 不能达到理想的分离效果. 近几年来磁性分离技术因其高效、快速、经济等特性受到了越来越多的关注^[16]. 磁性吸附剂能通过外加磁场从环境中分离并再生. 磁性碳纳米管因同时拥有碳纳米管和磁性氧化铁纳米颗粒的特性而备受关注. 像通过静电自组装将 Fe₂O₃ 复合到碳纳米管上^[17], 通过毛细作用将 Fe₂O₃ 填充到碳纳米管中^[18], 采用高压化学沉积法将 Fe、Co、Ni 纳米颗粒与碳纳米管复合^[19] 等都已有了报导. 绿色纳米科技作为一个新兴的

2011 年 9 月 21 日收稿.

* 国家自然科学基金 (21177095); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20100072110033); 同济大学青年优秀人才培养行动计划 (2010KJ026) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 021-65981831; E-mail: jma@tongji.edu.cn

学科^[20],提倡纳米材料的制造与应用对环境无害化,因此本文提出了一种简单、快速的 MWCNTs/Fe₂O₃ 合成方法.

本文采用芬顿试剂同时实现碳纳米管表面修饰改性和碳纳米管表面负载氧化铁.改性后的 MWCNTs/Fe₂O₃ 具有较高的纳米氧化铁负载率(>50%)和优异的磁性能,合成过程中无需额外添加阳离子.实验结果表明,用该方法得到的 MWCNTs/Fe₂O₃ 具有优异的吸附性能和很好的磁分离性.

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

管式炉(STF55666C-1,美国 Thermo scientific 公司),真空干燥箱(DZF-6020,上海博远实业有限公司),双频超声波清洗机(SB-5200DTS,宁波新艺生物科技股份有限公司),调速多用恒温振荡器(TS-2102C,上海天呈股份有限公司),蠕动泵(BT100-1L,保定兰格恒流泵有限公司),紫外可见分光光度计(UV-VIS 759,上海精科有限公司).

无水乙醇(AR,国药集团化学试剂有限公司);二茂铁(CR,国药集团化学试剂有限公司);噻吩(Alfa Aesar);亚甲基蓝(AR,国药集团化学试剂有限公司);硝酸(AR,国药集团化学试剂有限公司);双氧水(AR,国药集团化学试剂有限公司);硫酸亚铁(AR,国药集团化学试剂有限公司).

1.2 浮动化学气相沉积法制备碳纳米管原始样品

以乙醇为碳源,二茂铁作为催化剂,噻吩作为生长促进剂.将二茂铁溶解在乙醇中(1 g 二茂铁/100 mL乙醇),加入一定量的噻吩(1 mL 噻吩/100 mL 乙醇),超声振荡 10 min 形成透明红褐色溶液,将反应溶液通过蠕动泵(800—1000 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)连续输入到高温炉反应区中,样品随载气(2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$)进入到收集器中,制备获得多壁碳纳米管原始样品.

1.3 碳纳米管原始样品纯化

将采用浮动化学气相沉积法制备获得的碳纳米管原始样品放入石英舟,将石英舟置于石英管中,采用鼓泡器从石英管一端缓慢、持续通入空气,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热 45 min,使催化剂纳米铁颗粒氧化.将热处理后的样品在 800 $^{\circ}\text{C}$ 或 900 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,通入氩气加热 60 min.将得到的样品用 3 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸回流 3 h 后,用 0.45 μm 的微孔聚碳酸酯膜过滤,用蒸馏水清洗至 pH 为中性,将滤饼置于干燥箱中抽真空干燥 8 h(120 $^{\circ}\text{C}$).

1.4 芬顿试剂法制备磁性碳纳米管

取 0.2 g CNTs 纯化样品与 10 mL 0.5 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO₄·7H₂O 溶液混合,搅拌 10 min 后,边搅拌边加入 50 mL H₂O₂ (30 wt%),在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 4 h,之后用 0.45 μm 的微孔聚碳酸酯过滤膜过滤并用蒸馏水清洗,获得碳纳米管表面负载氧化铁的前躯体,将前躯体置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 2 h 后放入石英舟中,将石英舟放入石英管内,通入氮气或氢气在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理 2 h,得到 CNTs 表面负载磁性氧化铁的样品.

1.5 磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝批实验

吸附亚甲基蓝实验采用 50 mL 样品瓶,加入 30 mg 磁性碳纳米管,再加入 40 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液,在摇床下振荡(转速为 150 r $\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$).吸附平衡后,样品通过磁铁快速进行固液分离.吸附后溶液中剩余的亚甲基蓝平衡浓度通过紫外-可见分光光度计,在最大吸收峰($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$)处测得.每个实验都做两个平行样测试,最后平衡浓度取两次实验结果的平均值.

2 结果与讨论

2.1 磁性碳纳米管表征

采用芬顿试剂法制备获得的磁性碳纳米管在亚甲基蓝溶液中具有很好的分散性,可应用于亚甲基蓝溶液吸附实验.加入磁性碳纳米管的亚甲基蓝溶液在超声 2 min 后形成均匀黑色悬浊液,放入摇床进行吸附反应,在达到吸附平衡后用磁铁进行吸附剂和溶液的分离.实验结果表明在磁场作用下吸附剂可

以快速地从溶液中分离并去除.

图 1 为 MWCNTs/Fe₂O₃ 和 MWCNTs 的 XRD 图,由图 2 分析可知,MWCNTs/Fe₂O₃ 是 Fe₂O₃ 和 MWCNTs 两个物质的混合物.图 2(c)中的 MWCNTs 在 2θ = 26.2°和 44.2°两处的衍射峰与 MWCNTs/Fe₂O₃ 这两处的衍射峰相一致,从图 2(a)和图 2(b)可见,α-Fe₂O₃(赤铁矿)在用氮气进行预处理后生成,γ-Fe₂O₃(磁赤铁矿)在氢气气氛下进行预处理后生成,从峰型中可以看出样品中没有杂质,进一步说明采用芬顿试剂法成功制备了 MWCNTs/ Fe₂O₃ 杂化材料.

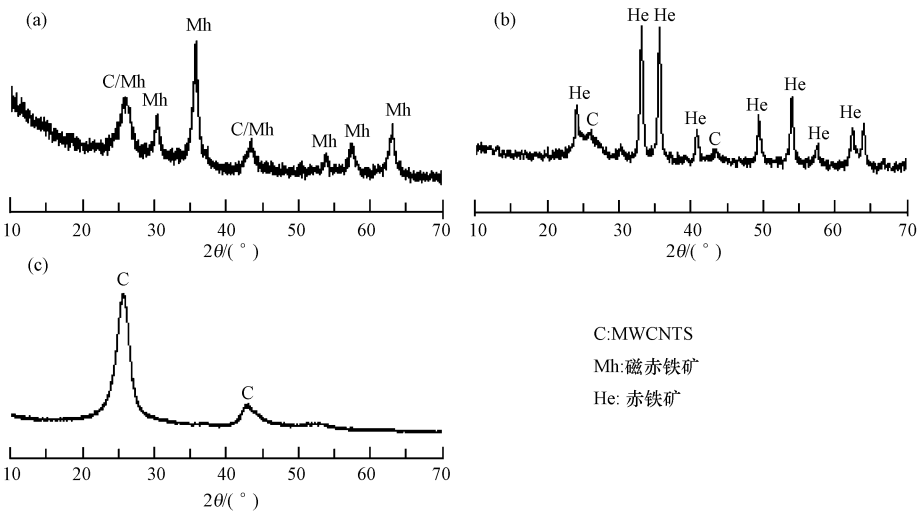


图 1 XRD 图:(a) 氢气预处理后 MWCNTs/Fe₂O₃ ;(b) 氮气预处理后 MWCNTs/Fe₂O₃ ;(c) MWCNTs
Fig.1 XRD of (a) MWCNTs/Fe₂O₃ after H₂ treatment, (b) MWCNTs/Fe₂O₃ after N₂ treatment, (c) MWCNTs

对制备的磁性碳管进行了透射电镜(TEM)分析,如图 2 所示,从图 2 可以清晰观察到碳纳米管以纤维状形态存在,磁性氧化铁纳米颗粒均匀分布在碳纳米管管壁之上,颗粒大小在 20 nm 左右.

2.2 磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝动力学分析

分别称取改性后磁性碳纳米管样品 30 mg 于 16 个 50 mL 样品瓶中,每个样品瓶中各装入 40 mL 70 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液,在 25 ℃ 条件下振荡,在反应 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、80 min、120 min、180 min 时分别取样,取出的样品用磁铁快速分离,用紫外-可见分光光度计在 λ_{max} = 665 nm 测量溶液中剩余的亚甲基蓝浓度.图 3 为吸附平衡时间对亚甲基蓝吸附性能的影响.

由图 3 分析可知,在 60 min 后磁性碳纳米管的吸附容量基本保持不变,说明其对亚甲基蓝的吸附反应在 60 min 时已基本达到平衡,为 61.9 mg·g⁻¹.在吸附反应开始后的前 40 min 内,磁性碳纳米管的吸附容量值已达到最大平衡吸附容量的 88% 以上,且其吸附容量的上升非常快速.之后的 20 min 内吸附量上升趋势趋于平缓,吸附容量的上升变得缓慢.结合吸附机理,可以把吸附过程大致分成两个相对比较明显的阶段:即一个相对比较快的表面吸附阶段和一个相对比较慢的水中亚甲基蓝向碳纳米管的内部迁移、扩散的阶段.

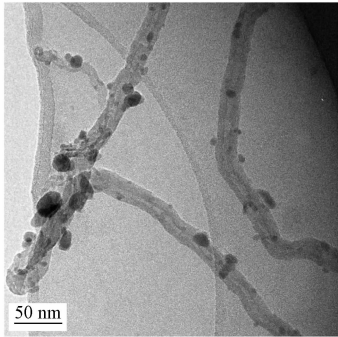


图 2 磁性碳纳米管透射电镜图像
Fig.2 TEM of MWCNTs/Fe₂O₃

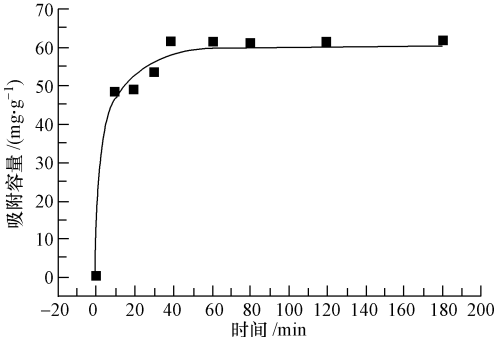


图 3 亚甲基蓝在磁性碳纳米管上的吸附动力学曲线
Fig.3 Adsorption kinetics of methylene blue on the magnetic carbon nanotubes

为了对亚甲基蓝在改性磁性碳纳米管上的吸附速率和潜在速率控制阶段进行进一步探讨,本文采用了准一级动力学模型、准二级动力学模型以及粒子内部扩散模型对磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝的动力学数据进行拟合分析,拟合图形见图 4,拟合数据见表 1.

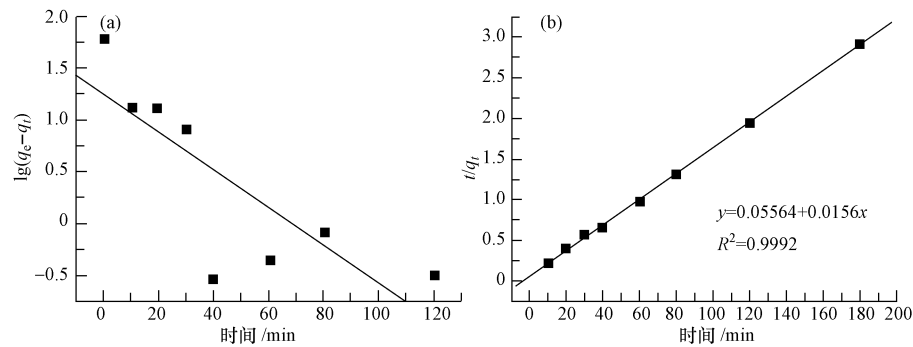


图 4 (a) 准一级动力学模型拟合曲线; (b) 准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 4 The regression of kinetic plots: (a) the first-order model and (b) the second-order model

表 1 25 ℃ 改性后磁性碳纳米管对亚甲基蓝吸附的动力学模型参数

初始浓度 C_0 吸附容量 q_e /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)		准一级动力学模型			准二级动力学模型			粒子内部扩散模型		
		$q_{e,\text{cal}}$ /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_{e,\text{cal}}$ /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 /($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	k_3 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	c	R^2
70	61.88	17.98	0.048	0.651	64.18	0.0048	0.999	3.53	46.9	0.6316

准一级动力学模型可以用下述方程描述:

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

(1)

式中, q_e 为碳纳米管对亚甲基蓝的平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为不同吸附时间碳纳米管对亚甲基蓝的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min .

准二级动力学模型用下述方程描述:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(2)

式中, q_e 为碳纳米管对亚甲基蓝的平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为不同吸附时间碳纳米管对亚甲基蓝的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为吸附时间, min .

内部扩散模型可用下述方程描述:

$$q_t = k_3 t^{1/2} + c$$

(3)

式中, q_t 为不同吸附时间碳纳米管对亚甲基蓝的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_3 为粒子内部扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; t 为吸附时间, min ; c 为截矩, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

由图 4(a)、(b) 和表 1 可以看出准一级动力学模型的相关系数 R^2 为 0.651, 准二级动力学模型的相关系数 R^2 为 0.999, 且准二级动力学模型计算出的 q_e 值与实际 q_e 值 ($61.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更相近. 由此得出磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝过程与准二级动力学模型符合较好, 表明了速率控制步骤是化学吸附.

通过粒子内部扩散模型可以分析研究吸附的潜在速率控制阶段. 吸附动力学是由不同的机理控制的, 其中最常见为扩散机理. 实验中拟合得到的粒子内部扩散模型曲线相关系数 R^2 仅为 0.6316, 并且拟合的直线没有过原点, 表明吸附过程受粒子内部扩散机理控制, 但粒子内部扩散并不是该吸附过程中唯一的速率控制步骤.

2.3 磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝等温曲线

分别称量磁性碳纳米管 30 mg 于 14 个 50 mL 的样品瓶中, 加入 40 mL 浓度分别为 50、60、70、80、90、100、110 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液 (每个浓度有两个平行样), 放入恒温 (25 ℃) 摇床中, 在转速为

150 r·min⁻¹条件下振荡 5 h 后取出,用紫外可见分光光度计测定溶液中剩余的亚甲基蓝溶液的浓度.以吸附容量 q_e 对水溶液中亚甲基蓝吸附平衡时浓度 C_e 作图,得到等温吸附曲线,如图 5 所示.从图 5 中可知,平衡吸附容量随着亚甲基蓝的平衡浓度的增大而增加.

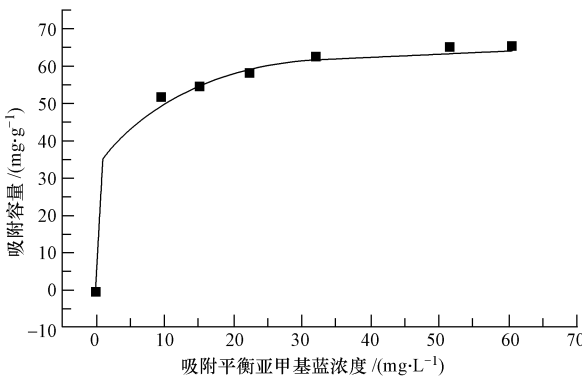


图 5 磁性碳纳米管吸附等温曲线(25 °C)

Fig. 5 The adsorption isotherm of methylene blue on the magnetic carbon nanotubes at 25 °C

为了对于亚甲基蓝在磁性碳纳米管上的吸附热力学行为进行更深入的探讨,采用 Langmuir 等温方程、Freundlich 等温方程以及 Dubinin-Radushkevich 等温方程对其等温吸附方程数据进行分析拟合,拟合图形见图 6,拟合数据见表 2.

Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

(4)

式中, C_e 为吸附平衡后浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为碳纳米管对亚甲基蓝的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; q_m 为最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Freundlich 等温模型可表述为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(5)

式中, K_F 、 n 为特征常数(K_F 表示吸附能力的相对大小, K_F 越大, 吸附能力越大; n 与吸附推动力的强弱有关, n 值越大, 吸附强度越大).

Dubinin-Radushkevich 等温方程可表述为:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

(6)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

(7)

式中, q_e 为碳纳米管对亚甲基蓝的平衡吸附量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; β 为吸附自由能, $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$; ε 为 Polanyi 吸附势; R 为气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为吸附温度, K.

吸附活化能方程为:

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

(8)

表 2 25 °C 磁性碳纳米管对亚甲基蓝吸附的等温吸附模型参数

Table 2 Isotherm parameters for the adsorption of methylene blue on MWCNTs/Fe₂O₃

温度/°C	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_e	K_L	R^2	K_F	n	R^2	q_m	β	R^2
	/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	/ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		/ $(\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1})$			/ $(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	/ $(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	
25	69.98	0.258	0.9996	37.97	7.28	0.9765	0.00037	1.229×10^{-9}	0.9654

由图 6(a)、(b) 和表 2 可以看出,采用磁性碳纳米管对亚甲基蓝进行吸附时,Langmuir 等温模型模拟的相关系数 $R^2 > 0.999$, 计算得到的改性磁性碳纳米管的最大吸附容量为 $69.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Freundlich

方程模拟的相关系数 $R^2 > 0.97$, 表明该吸附过程能与 Langmuir 方程符合很好, 说明该吸附是 Langmuir 方程所描述的可逆吸附且是单分子层吸附. 同时该吸附过程与 Freundlich 方程也能比较好地符合. Freundlich 方程的吸附指数 n 值一般在 0—10 之间: 当 $n > 1$ 时, 表明为有利吸附, $n = 1$ 时为线性吸附, $n < 1$ 则为不利吸附^[21]. 该等温吸附的 n 值为 7.28, 表明碳纳米管对亚甲基蓝的吸附属于有利吸附. 由图 6(c) 可见 Dubinin-Radushkevich 方程拟合的相关系数 $R^2 > 0.96$, 表明改性磁性碳纳米管对亚甲基蓝的等温吸附同样能够较好地符合 Dubinin-Radushkevich 方程. 研究表明, 吸附活化能 E_a 在 1—8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 表明吸附过程为物理吸附^[22]; 当 E_a 在 8—16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 表明吸附过程为离子交换^[23]; 当 E_a 在 18—40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 表明吸附过程为化学吸附^[24]. 该等温吸附的 β 值为 $1.229 \times 10^{-9} \text{ mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$, 则 E_a 为 20.17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 介于 18—40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 说明磁性碳纳米管吸附亚甲基蓝的过程属于化学吸附.

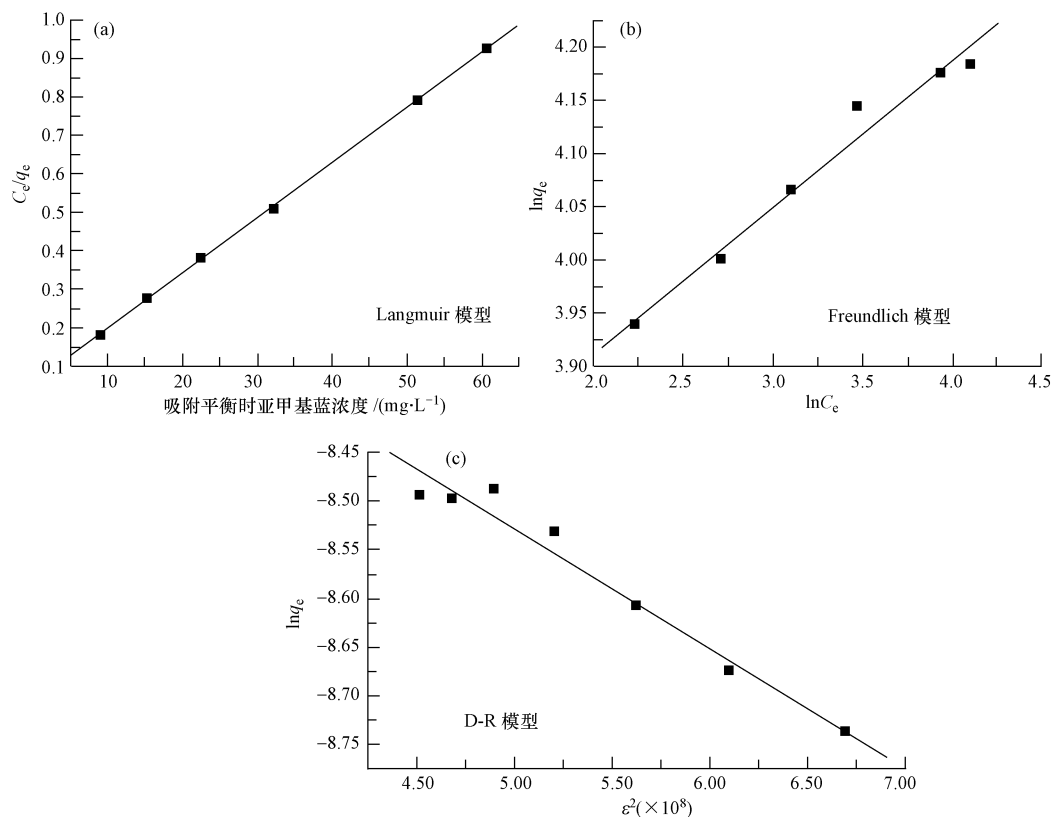


图 6 D-R 等温吸附模型

Fig. 6 D-R isotherm model

3 结论

- (1) 利用芬顿试剂法, 对碳纳米管表面进行修饰改性的同时, 在碳纳米管表面负载磁性氧化铁纳米颗粒, 该杂化材料具有较高的纳米氧化铁负载率 ($> 50\%$) 和优异的磁性能, 该制备过程中无需额外添加阳离子, 不会对生态环境造成不利影响.
- (2) 将磁性碳纳米管杂化材料应用于染料废水处理中, 结果发现 MWCNTs/ Fe_2O_3 对亚甲基蓝染料吸附性能较好 ($61.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 吸附后用磁铁易于达到固液分离的效果. 磁性碳纳米管对水中亚甲基蓝的吸附在 40 min 内基本达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.999$).
- (3) 磁性碳纳米管对水中亚甲基蓝吸附的平衡吸附量 q_e 与亚甲基蓝溶液的平衡浓度 C_e 的关系满足 Langmuir、Freundlich 以及 Dubinin-Radushkevich 模型, 由 Langmuir 模型计算可知改性磁性碳纳米管最大吸附容量为 $69.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 由 Freundlich 模型可知为有利吸附, 由 D-R 模型计算结果可以推断, 改性后的磁性碳纳米管对水溶液中亚甲基蓝的吸附机制以化学吸附为主.

参 考 文 献

- [1] Gang M, Jain N. Waste gypsum from intermediate dye industries for production of building materials[J]. Constr Build Mater, 2010, 24 (9):1632-1637
- [2] Mathur N, Bhatnagar P, Nagar P, et al. Mutagenicity assessment of effluents from textile/dye industries of Sanganer, Jaipur (India): a case study[J]. Ecotox Environ Safe, 2005, 61(1): 105-113
- [3] Banat I M, Nigam P, Singh D, et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review[J]. Bioresource Technol, 1996, 58:217-227
- [4] Mittal A, Mittal J, Kurup L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents [J]. J Hazard Mater, 2006, 136: 567-578
- [5] Ali N, Hameed A, Ahme S, et al. Decolorization of structurally different textile dyes by *Aspergillus niger* SA1 [J]. W J Microbiology and Biotechnology, 2008,24:1067-1072
- [6] Wong Y C, Szeto Y S, Cheung H, et al. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan [J]. Adsorption, 2008, 1(14):11-20
- [7] Kornaros M, Lyberatos G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter[J]. J Hazard Mater, 2006, 136 (1):95-102
- [8] Lajeunesse A, Gagnon C, Gagne F, et al. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment-Evidence of biological effects[J]. Chemosphere, 2011, 83(4):564-571
- [9] Gonzalez-Olmos R, Holzer F, Kopinke F D, et al. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites[J]. Appl Catal a-Gen, 2011, 398 (1/2): 44-53
- [10] Capar G, Yetis U, Yilmaz L. Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters[J]. J Hazard Mater, 2006, 135 (1/3): 423-430
- [11] Ku Y, Wang L C, Ma C M, et al. Photocatalytic oxidation of Reactive Red 22 in aqueous solution using $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalyst[J]. Water Air Soil Poll, 2011, 215: 97-103
- [12] Karim A B, Mounir B, Hachkar M, et al. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay[J]. J Hazard Mater, 2009, 168 (1):304-309
- [13] Wu C H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes:Equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Journal of Hazardous Materials,2007, 144: 93-100
- [14] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 2058-2059
- [15] Fraczek-Szczepia A, Menaszek E, Blazewicz S. Some observations on carbon nanotubes susceptibility to cell phagocytosis [J]. J Nanomater, 2011, doi: 10.1155/2011/473516
- [16] Ngomsik A F, Bee A, Draye M, et al. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review[J]. Comptes Rendus Chimie, 2005, 8(6/7): 963-970
- [17] Li W W, Gao C, Qian H F, et al. Multiamino-functionalized carbon nanotubes and their applications in loading quantum dots and magnetic nanoparticles[J]. J Mater Chem, 2006, 16 (19): 1852-1859
- [18] Korneva G, Ye H H, Gogotsi Y, et al. Carbon nanotubes loaded with magnetic particles[J]. Nano Lett, 2005, 5 (5): 879-884
- [19] El-Gendy A A, Ibrahim E M M, Khavrus V O, et al. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties[J]. Carbon, 2009, 47 (12):2821-2828
- [20] Dahl J A, Maddux B L S, Hutchison J E. Toward greener nanosynthesis[J]. Chem Rev, 2007, 107 (6): 2228-2269
- [21] Stratmann M, Rohwerder M. A pore view of corrosion [J]. Nature, 2001, 410: 420-422
- [22] Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, et al. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 279(2): 341-350
- [23] Helfferich F, Ion Exchange[M]. New York: McGraw-Hill Book Co, 1962
- [24] Tahir S S, Rauf N. Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay [J]. Chemosphere,2006, 63(11): 1842-1848

Adsorption of methylene blue on magnetic multiwalled carbon nanotube synthesized by Fenton reaction

ZHOU Lu¹ CHEN Junhong¹ YU Fei² YUAN Zhiwen¹ MA Jie^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

ABSTRACT

In this paper, novel magnetic carbon nanotubes/iron oxide hybrids (MWCNTs/Fe₂O₃) were synthesized by Fenton reaction without the need of additional cations. The novel magnetic MWCNTs/Fe₂O₃ hybrid was used to remove methylene blue (MB) from aqueous solutions. Experimental results indicated that the MWCNTs/Fe₂O₃ hybrid has good adsorption capacity (q_e) for MB, and the adsorbent was easily separated from aqueous solution after adsorption due to its magnetic properties. The adsorption of MB reached equilibrium within 40 minutes. The regression results showed that the adsorption kinetics were more accurately represented by pseudo second-order model ($R^2 > 0.999$). The equilibrium adsorption data were analyzed using three widely applied isotherms: Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The results suggested that all isotherm models can fit the experimental data reasonably well. Based on the Langmuir model, the maximum adsorption capacity of MWCNTs/Fe₂O₃ was 69.98 mg·g⁻¹, and the adsorption process was favored. The adsorption of MB on the novel magnetic MWCNTs/Fe₂O₃ hybrids was mainly attributed to the chemical adsorption based on the D-R model.

Keywords: magnetic carbon nanotubes, adsorption, methylene blue, Fenton's reagent.