

引用格式: 姚颖, 赵科理, 郭明. 木质素基复合水凝胶的制备及对阴离子染料的去除性能[J]. 浙江农林大学学报, 2025, 42(X): 1–11. YAO Ying, ZHAO Keli, GUO Ming. Preparation of lignin-based composite hydrogels and their removal properties for anionic dyes[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2025, 42(X): 1–11.

木质素基复合水凝胶的制备及对阴离子染料的去除性能

姚颖¹, 赵科理¹, 郭明²

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 【目的】针对环境废水治理中偶氮类阴离子染料降解难、传统吸附材料环境适应性差等问题, 本研究旨在开发一种基于农林生物质(木质素)新型复合水凝胶, 实现染料高效吸附, 为绿色水处理材料制备提供新策略。【方法】通过自由基共聚合合成一种新型木质素基复合水凝胶 (HPAAM-VIM-LS), 利用扫描电子显微镜 (SEM)、傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征材料微观结构与化学组成; 进行热重分析、拉伸/压缩实验评估热稳定性与力学性能; 通过吸附实验探究 HPAAM-VIM-LS 对阴离子染料刚果红 (CR) 的吸附性能及循环利用性, 并结合吸附动力学与等温线模型阐明吸附机制。【结果】HPAAM-VIM-LS 呈现三维多孔网络结构, 表面富含羟基、羧基及咪唑阳离子基团赋予材料丰富的活性位点, 材料热分解温度大于 189.9 °C, 拉伸应变达 746%, 弹性模量为 15.15 MPa。在 pH 6.0、温度 35 °C 条件下, HPAAM-VIM-LS 对 CR 的去除率达 96.4%, 最大吸附量为 490.58 mg·g⁻¹, 且在 pH 5.0~8.0、温度 25~55 °C 范围内保持高效吸附。结构解析表明: 吸附机制由静电吸引、氢键、 π - π 堆叠、孔隙填充及配位作用协同驱动, 符合准二级动力学模型, 受颗粒外/内扩散与化学吸附共同控制。HPAAM-VIM-LS 7 次吸附-解吸循环后, CR 去除率仍保持 85% 以上。【结论】本研究成功制备了一种环境友好型木质素基复合水凝胶, 它兼具高吸附容量、宽环境适应性和优异机械性能。本研究可为木质素资源化利用及染料废水治理提供了高效、可持续的解决方案。图 11 表 3 参 29

关键词: 木质素; 水凝胶; 刚果红; 吸附机制

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2025)00-0001-11

Preparation of lignin-based composite hydrogels and their removal properties for anionic dyes

YAO Ying¹, ZHAO Keli¹, GUO Ming²

(1. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] To address the challenges of difficult degradation of azo anionic dyes in environmental wastewater treatment and the poor environmental adaptability of traditional adsorbents, this study aimed to develop a novel composite hydrogel based on agricultural and forestry biomass (lignin) for efficient dye adsorption, thereby providing a new strategy for the preparation of green water treatment materials. [Method] A novel lignin-based composite hydrogel (HPAAM-VIM-LS) was synthesized via free radical copolymerization. Its microstructure and chemical composition were characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). Thermogravimetric analysis (TGA) and tensile/compression tests were performed

收稿日期: 2025-03-10; 修回日期: 2025-06-30

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LGN20B070001)

作者简介: 姚颖 (ORCID: 0009-0009-6198-7957), 从事生物质应用于环境治理研究。E-mail: 1332396523@qq.com。通信作者: 郭明 (ORCID: 0000-0002-5255-9952), 教授, 博士, 从事生物质材料研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

to evaluate thermal stability and mechanical properties. Adsorption experiments investigated its adsorption performance and reusability for the anionic dye Congo red (CR). The adsorption mechanism was elucidated by analyzing adsorption kinetics and isotherm models in conjunction with structural characterization. [Result] HPAAM-VIM-LS exhibited a three-dimensional porous network structure. Its surface, rich in hydroxyl, carboxyl, and imidazolium cationic groups, provided abundant active sites. The thermal decomposition temperature exceeded 189.9 °C. The material demonstrated a tensile strain of 746%, an elastic modulus of 15.15 MPa, and high adsorption efficiency across pH 5.0–8.0 and temperatures of 25–55 °C. Under optimal conditions (pH 6.0, 35 °C), a CR removal rate of 96.4% and a maximum adsorption capacity of 490.58 mg·g⁻¹ were achieved. Structural analysis revealed that the adsorption mechanism was synergistically driven by electrostatic attraction, hydrogen bonding, π — π stacking, pore filling, and coordination. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and was jointly controlled by external/intraparticle diffusion and chemisorption. HPAAM-VIM-LS maintained a CR removal rate more than 85% after 7 adsorption-desorption cycles. [Conclusion] This study successfully prepared an environmentally friendly lignin-based composite hydrogel, HPAAM-VIM-LS, combining high adsorption capacity, broad environmental adaptability, and excellent mechanical properties. It provides an efficient and sustainable solution for the resource utilization of lignin and the treatment of dye-containing wastewater. [Ch, 11 fig. 3 tab. 29 ref.]

Key words: lignin; hydrogel; Congo red; adsorption mechanism

随着纺织、涂料、造纸、皮革、塑料等行业的快速发展,染料废水受到越来越多的重视。在各种染料中,偶氮染料占有机染料的 60%~70%,它在环境中的持久性和潜在的生态毒性已引发广泛关注^[1]。刚果红 (Congo red, CR) 作为典型的阴离子型偶氮染料,广泛用于纺织印染、酸碱指示剂以及在医疗应用中检测淀粉样蛋白^[2]。刚果红卓越的染色稳定性归因于苯和萘环以及共轭双键的存在,也正是因为这些特性使其具有毒性和抗分解性^[3]。目前,去除水中染料已有许多方法,包括吸附、膜过滤、电催化、光催化、生物好氧/厌氧处理和高级氧化^[4]。考虑到许多技术的价格高昂、操作复杂和适用性有限,简单高效的吸附已成为处理染料废水的主要方法,其中吸附剂是决定吸附效率高低的关键因素。

水凝胶是由单体以物理或化学方式交联聚合产生的三维网络结构,是一种能够吸水溶胀而不溶于水的高稳定性聚合物^[5]。水凝胶的交联网络结构提供了较大的比表面积和高孔隙率,同时拥有丰富的官能团,具有良好的亲水性、柔韧性、生物相容性和可生物降解性,使它成为一种新型环保吸附材料^[6]。与其他环境污染处理中的功能性吸附剂相比,水凝胶的溶胀能力和多孔结构促进了污染物快速扩散到水凝胶框架中,可以快速高效去除污染物。在制备工艺方面,以环境友好型生物质为基础的结构型基材已成为当前的研究热点。通过交联或表面修饰等改性技术,可以进一步优化水凝胶性能,显著提升其对特定污染物的吸附效率^[7]。

木质素作为生物质的主要成分,因其可持续和可再生性,已成为开发先进吸附材料的重要原料^[8]。这种天然高分子具有独特的芳香族结构,富含羟基和酚基,有极强的化学修饰潜力,可以引入新的官能团,增强其吸附性能。但在吸附材料领域的应用仍显不足,特别是在水凝胶体系的研究较有限^[9]。将木质素进行结构修饰,并用于合成具有特定结构和功能的水凝胶,不仅能充分发挥其固有的化学特性,还有助于推动可再生资源在环境治理中的应用^[10]。

本研究通过自由基共聚法合成了一种新型改性木质素基多重网络复合水凝胶,以丙烯酰胺、丙烯酸为单体共聚生成刚性主网络,引入端氨基超支化聚酰胺形成半互穿结构,以增强韧性,利用 1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐的动态离子键和木质素-银纳米粒子增强吸附性能,探究该水凝胶的合成机制和对阴离子染料刚果红的吸附性能及机制,以期为木质素资源化利用及染料废水治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

参照文献 [11–12] 的方法,在碱性体系中通过纳米沉淀法和还原工艺制备木质素-银纳米粒子 (Lig-Ag

NPs)。0.2 g 碱性木质素 (LA, 质量分数 $\geq 99\%$) 溶解在 1.0 mL 氢氧化钠 (NaOH) 溶液 ($0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中, 超声处理得到木质素-氢氧化钠溶液, 磁力搅拌下, 将 2.0 mL 硝酸银 (AgNO_3) 溶液 ($0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 加入到 1.0 mL 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0.175 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中, 得到银氨络合物溶液, 将木质素-氢氧化钠溶液缓慢滴加到银氨络合物溶液中, 通过磁力搅拌 ($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 反应 1 h, 得到木质素-银纳米粒子悬浮液。

0.1 g 端氨基超支化聚酰胺 (分子量为 $1\,900 \sim 2\,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶于 5 mL 去离子水中, 加入 0.02 g 过硫酸铵 (质量分数 $\geq 98\%$), 超声混合均匀。取 2 g 丙烯酰胺 (质量分数 $\geq 98\%$), 0.04 g 过硫酸铵, 0.03 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (质量分数 $\geq 99\%$), 2 g 丙烯酸 (体积分数 $\geq 99\%$), 2 g 1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐 (体积分数 $\geq 99\%$), 溶于 5 mL 端氨基超支化聚酰胺溶液中, 加入两口烧瓶中, 磁力搅拌 10 min 混合均匀后, 滴加木质素-银纳米粒子于反应液中, 氮气保护下 40°C 磁力搅拌 1 h, 形成均匀的预聚物, 倒入模具中密封, 置于 60°C 真空干燥箱中反应 1 h 后得到复合水凝胶。将得到的复合水凝胶用去离子水冲洗多次, 洗净表面未反应的单体, 得到最终的改性木质素基水凝胶 (HPAAM-VIM-LS)。其中, 将未添加木质素制备的水凝胶编号为 HPAAM-VIM, 未添加 1-乙基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐制备的水凝胶编号为 HPAAM-LS, 未添加端氨基超支化聚酰胺的水凝胶编号为 PAAM-VIM-LS。

1.2 水凝胶表征

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察凝胶材料的表面形貌。将水凝胶冷冻干燥 12 h 后进行粉碎, 使用傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行化学成分和结构分析。在 XPS 分析中, 针对不同元素选择特定轨道进行测定, 以优化信噪比与化学信息量, 对于碳 (C)、氮 (N)、氧 (O) 等轻元素, 其 1s 轨道电离截面高且化学位移显著, 是分析的理想选择 (C1s 谱、N1s 谱、O1s 谱); 硫 (S) 元素 2p 轨道结合能适中 (S2p 谱), 化学位移灵敏度优于 1s 轨道; 银 (Ag) 元素其内层轨道结合能过高, 3d 轨道则信号强、分辨率佳, 成为标准分析依据 (Ag3d 谱)。使用热重分析仪 (TGA) 测试凝胶在氮气氛围下从 30°C 以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 800°C , 记录凝胶随温度的质量变化。通过对凝胶材料进行 X 射线衍射 (XRD), 分析其衍射图谱, 获得凝胶材料的成分、内部原子或分子结构或形态等信息。

1.3 水凝胶的性能实验

将水凝胶反应液倒入聚四氟乙烯模具中成型, 室温下利用电子万能试验机 (INSTRON 5982) 进行拉伸 ($10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) 和压缩 ($2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) 性能测试, 研究不同水凝胶组分对其力学性能的影响。

取 1 000 mL 去离子水溶液, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和盐酸 (HCl) 调整溶液 pH 值, 随后加入 0.1 g 刚果红试剂, 通过稀释配制一定初始浓度的刚果红溶液, 最后取 30 mL 溶液于 50 mL 试管中, 加入 0.05 g 吸附剂, 将试管置于恒温振荡机中震荡一定时间至吸附平衡, 用紫外-可见分光光度计 (UV-SPA) 在 495 nm 处的溶液吸光度, 计算吸附剂对污染物的吸附数值, 得到水凝胶的吸附量和去除率。通过改变吸附时间 (0.5~36.0 h)、刚果红溶液质量浓度 ($5 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、恒温振荡箱的温度 ($15 \sim 65^\circ\text{C}$)、刚果红溶液 pH (2.0~12.0) 等因素来探究水凝胶的吸附性能。采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠-乙醇混合液作为脱附剂, 将吸附后的水凝胶浸泡于 50 mL 的脱附剂中振荡脱附 3 h, 分离后用去离子水洗涤多次, 即完成再生, 脱附后的吸附剂进行下一次吸附实验。

1.4 数据处理

使用 Excel 进行数据整理和统计分析。基于 3 个平行实验的结果, 计算吸附量、去除率等数据。利用 Origin 2022 作图, 图中数据为平均值 $\pm$ 标准差。吸附动力学数据在 Origin 中分别采用准一级和准二级动力学模型对平均数据进行非线性拟合, 以确定最佳描述吸附过程的动力学模型。吸附等温线数据则通过 Langmuir 和 Freundlich 模型对平均数据进行拟合, 分析其平衡吸附特征。

2 结果与讨论

2.1 改性木质素基复合水凝胶的形态结构分析

2.1.1 水凝胶的微观形貌分析 如图 1 所示: 在 $500 \mu\text{m}$ 下, HPAAM-VIM-LS 水凝胶具有连续且均匀的三维网状结构, 说明水凝胶聚合很成功, 这种稳定的骨架结构不仅为材料提供力学支撑, 还通过分子链的伸展与缠结形成开放孔隙, 为吸附过程提供基础框架。在 $100 \mu\text{m}$ 下, 观察到均匀分布的多级孔洞结构, 这种多孔形貌特征赋予了 HPAAM-VIM-LS 水凝胶较大的比表面积, 提供了丰富的吸附位点, 此

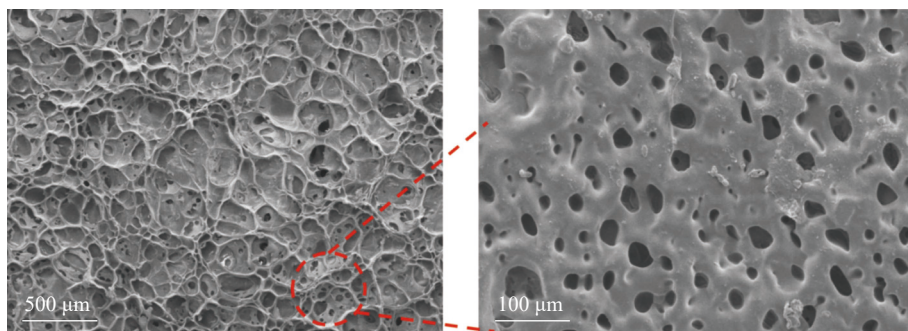


图 1 HPAAM-VIM-LS 的扫描电子显微镜图

Figure 1 Scanning electron microscopy diagram of HPAAM-VIM-LS

外, 孔洞之间的连通性则有利于吸附过程中的传质扩散。HPAAM-VIM-LS 的扫描电子显微镜验证了水凝胶的成功合成, 揭示了其多级孔隙与三维网络的协同效应, 赋予水凝胶优异的吸附性能, 利于染料的高效吸附。

2.1.2 水凝胶的红外表征 从图 2 可见: $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰对应 O—H 伸缩振动, 这是木质素中的酚羟基的显著特征^[13], 表明木质素通过氢键作用成功嵌入聚合物基质。 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 的峰对应的是 C=O 伸缩振动, 主要来源于酰胺基团和羧基基团, 证明了聚丙烯酰胺和聚丙烯酸的水凝胶主链形成。HPAAM-VIM-LS 在 $3\,160\text{ cm}^{-1}$ 较 PAAM-LA 有更强的 N—H 伸缩振动峰^[14], 表明超支化聚酰胺通过氢键网络与主链结合。 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与咪唑环中的 C=N 双键的伸缩振动相关^[15], 证实了 1-乙炔基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐成功接枝至凝胶网络。

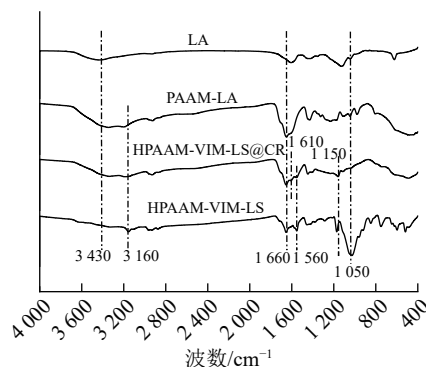


图 2 HPAAM-VIM-LS 的红外光谱图

Figure 2 Infrared spectrum of HPAAM-VIM-LS

HPAAM-VIM-LS 吸附刚果红后在 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 的弱峰是偶氮基团 (N=N) 的振动, 在 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 的新增峰是磺酸基 S=O 伸缩振动^[16], 说明了刚果红被吸附在了水凝胶上。 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是醚键中 C—O 的伸缩振动, 吸附刚果红后该峰消失, 这是由于刚果红的萘环与木质素芳环形成 π — π 堆积作用, 改变了醚键的电子云分布, 导致振动模式被抑制^[17]。HPAAM-VIM-LS 的红外光谱证实了水凝胶各组分的成功复合和对刚果红的多机制吸附路径, 为材料的功能设计与性能优化提供了分子层面的理论依据。

2.1.3 水凝胶的 X 射线光电子能谱表征 根据吸附前的 C1s 谱 (图 3A)、N1s 谱 (图 3B) 和 O1s 谱 (图 3C) 可知: HPAAM-VIM-LS 水凝胶含有 N—C=O、O—C=O、C—N、C—OH 等基团, 说明 PAM-PAA 共聚物主链的形成和木质素的引入。其中 N1s 谱在 401.2 eV 处的咪唑阳离子峰再次证实了 1-乙炔基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐接枝至水凝胶网络。Ag3d 谱 (图 3D) 可研究杂化纳米粒子中 Ag 的价态, Ag3d 3/2 和 Ag3d 5/2 分别在 374.0 、 368.0 eV 处出现明显的峰, 这些峰都归因于氧化银 (Ag_2O)。与 Ag^0 (374.3 和 368.3 eV) 相比, 这些峰均向下移动, 表明 Ag 原子周围的化学环境发生了变化, 说明银纳米粒子成功负载在木质素上, 证明了木质素-银纳米粒子的存在^[18]。S2p 谱 (图 3E) 中没有明显的峰, 表明吸附前材料在 X 射线光电子能谱探测深度内未检测到硫 (S) 信号。

吸附后的 C1s 谱 (图 3F) 在 284.8 eV 处的主峰 (C—C/C—H) 强度降低, 可能与木质素芳环和刚果红萘环之间的 π — π 共轭作用有关, 而在 286.4 eV (C—OH/C—N) 和 287.7 eV (N—C=O) 处的峰强度增加, 表明酰胺基和羟基与刚果红分子之间产生氢键作用。N1s 谱 (图 3G) 在 401.2 eV 处的峰强度增加, 表明刚果红分子中的氨基与银离子 (Ag^+) 形成配位键^[19]。X 射线光电子能谱从化学组成和电子结构层面阐明了 HPAAM-VIM-LS 水凝胶对刚果红有高效的吸附位点与作用机制。O1s 谱 (图 3H) 在 531.5 eV (C=O/S=O) 和 532.5 eV (C—OH) 处的峰强度明显增加^[20], 证实了刚果红磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 与水凝胶表面羧基和羟基的静电吸引与氢键作用。Ag3d 谱 (图 3I) 中显示: 吸附后 Ag3d 信号强度明显减弱, 可能归

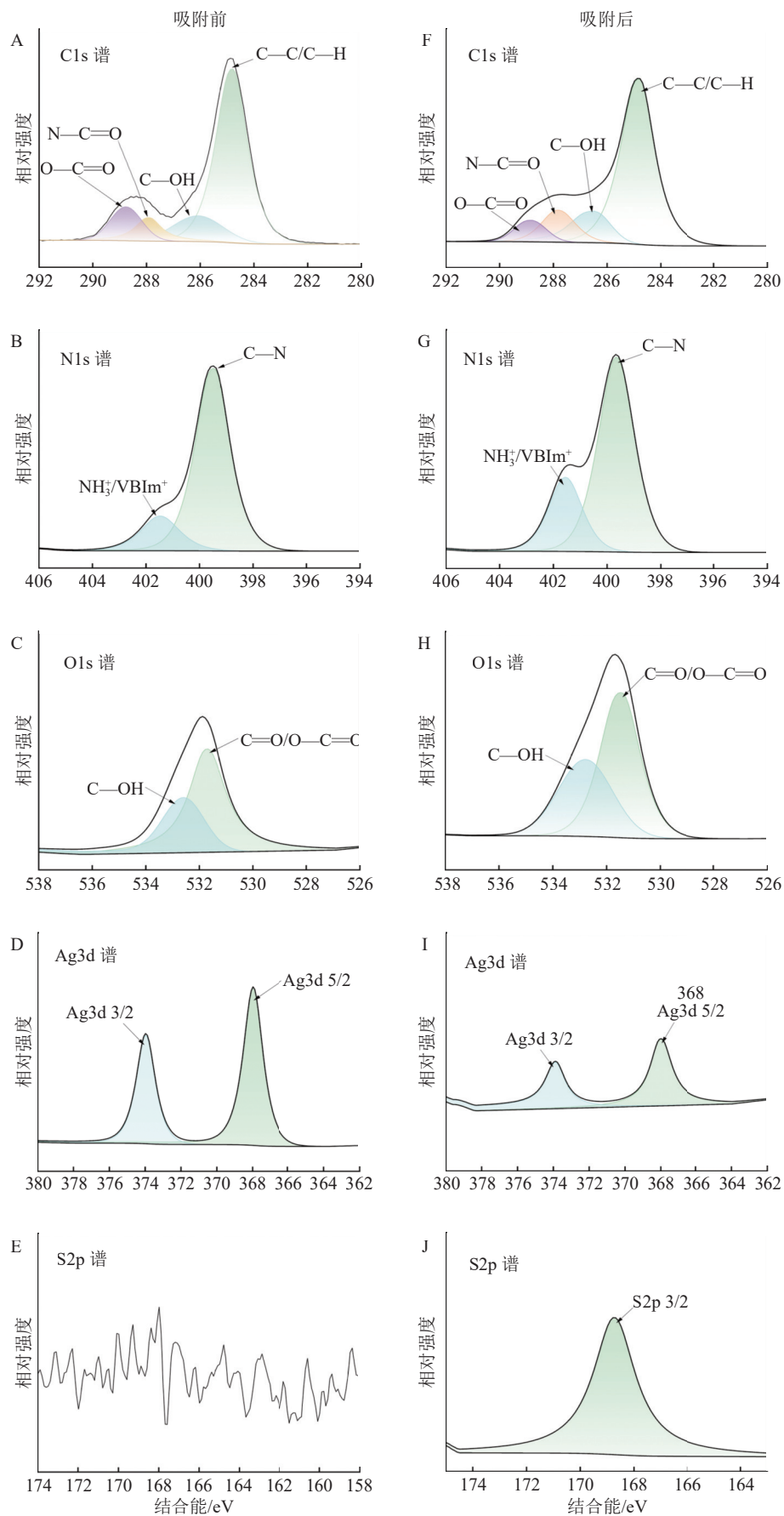


图 3 HPAAM-VIM-LS 吸附刚果红前 (A~E) 和吸附刚果红后 (F~J) 的 X 射线光电子能谱图

Figure 3 X-ray photoelectron spectroscopy of HPAAM-VIM-LS before (A—E) and after (F—J) adsorption of Congo red

因于刚果红的偶氨基与磺酸基同木质素-银纳米粒子形成的配位键,染料分子包覆银表面导致光电子逃逸深度损失。吸附后的 S2p 谱(图 3J)中有硫信号,说明刚果红染料中的磺酸基团在材料表面有化学固定。

2.1.4 水凝胶的 X 射线衍射表征 水凝胶的聚合物基体大多数呈无定形态,因此不会表现出强烈的衍射峰。如图 4 所示:在 2θ 为 $15^\circ\sim 30^\circ$ 时出现宽弥散峰,表明 HPAAM-VIM-LS 水凝胶基质具有非晶态结构。在 2θ 为 38° 、 44° 时出现尖锐衍射峰,分别对应 Ag 的 (111)、(200) 晶面^[21],证实了 HPAAM-VIM-LS 水凝胶上银纳米粒子的存在,增强的静电作用提高了对刚果红的吸附性能。

2.1.5 水凝胶的热稳定性分析 如图 5 所示:水凝胶的失重过程可以分为 3 个阶段。第 1 阶段温度从 30.0°C 升至 250.3°C ,此阶段水凝胶的质量损失 22.16%,在 189.9°C 前只有轻微的质量损失,应该是水凝胶中的水分由于温度的升高而挥发, 189.9°C 开始有明显的下降趋势,表明水凝胶在这个温度区间开始发生较为明显的质量损失,主要原因是水凝胶中的酰胺基团 ($-\text{CONH}_2$) 发生亚胺反应^[22],咪唑基团开始发生轻微的热解反应,尤其是与羧酸基团 ($-\text{COOH}$) 之间的氢键断裂。第 2 阶段温度从 250.3°C 升至 411.3°C ,此阶段水凝胶的质量损失为 59.72%,在 345.4°C 前质量损失较为缓慢,一些主链开始断裂, 345.4°C 后开始有大幅度的质量损失,主要是由于聚合物主链的断裂和分解炭化,特别是 C—C 键和 C—N 键的断裂导致了有机成分的解聚^[23],同时会有分解产物二氧化碳 (CO_2)、一氧化碳 (CO) 和其他挥发性有机化合物被释放。第 3 阶段温度从 411.3°C 升至 800.0°C ,该阶段的热失重曲线逐渐趋于平衡,说明聚合物的有机部分被完全分解,质量损失逐渐减缓,最终剩余 18.08% 的炭化物。说明当温度超过 189.9°C 时,水凝胶中的结构才开始发生变化,而实际染料废水的处理温度不会超过 100°C ,因此水凝胶结构基本不会受到温度的影响,有着良好的热稳定性。

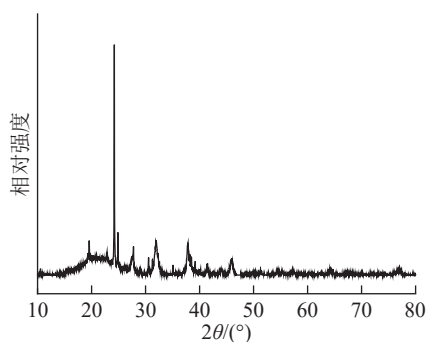


图 4 HPAAM-VIM-LS 的 X 射线衍射谱图

Figure 4 X-ray diffraction pattern of HPAAM-VIM-LS

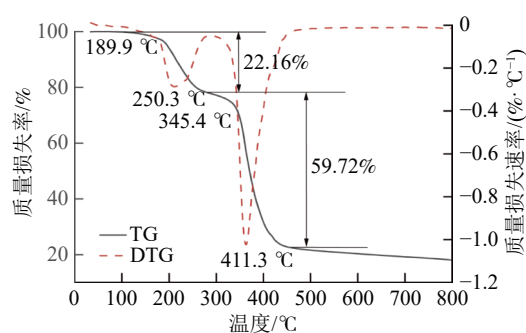


图 5 HPAAM-VIM-LS 的热重分析 (TG) 和微分热重分析 (DTG) 曲线图

Figure 5 Thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG) curves of HPAAM-VIM-LS

2.2 水凝胶的力学性能

由图 6A 可知:4 种不同组分水凝胶中 HPAAM-VIM-LS 的拉伸性能最好,有 746% 的拉伸应变和 564.33 KPa 的拉伸应力。HPAAM-VIM 的拉伸应变明显降低,因为该水凝胶缺少了木质素-银纳米粒子通过其芳香环结构提供的增强作用,使水凝胶结构较为松散,显示出较差的拉伸性能。HPAAM-LS 缺少 1-乙烯基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐的动态网络和可逆交联,使得其拉伸应力和拉伸应变均大幅降低。PAAM-VIM-LS 中没有添加端氨基超支化聚酰胺,使得水凝胶中的氢键交联减少,物理交联网络强度下降,导致其拉伸应力和拉伸应变均显著降低^[24]。由图 6B 可知:添加了木质素-银纳米粒子的水凝胶压缩性能显著增强,木质素-银纳米粒子可以作为水凝胶中的纳米填料,增强水凝胶的结构稳定性。HPAAM-VIM-LS 的压缩性能较好,弹性模量为 15.15 MPa,最大压缩应力为 1.08 MPa。

2.3 水凝胶对刚果红染料的吸附

2.3.1 初始质量浓度、pH 和温度对水凝胶材料吸附的影响 由图 7A 可知:在 25°C 、pH 7.0 条件下,HPAAM-VIM-LS 对初始质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红去除效果最佳,达 96.49%,且在刚果红质量浓度为 $10\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内去除率均能维持在 90% 以上。初始质量浓度过低 (如 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,由于染料分子数量较少,难以充分利用水凝胶表面的吸附位点,同时染料分子与材料接触的机会也相对减少,导致去

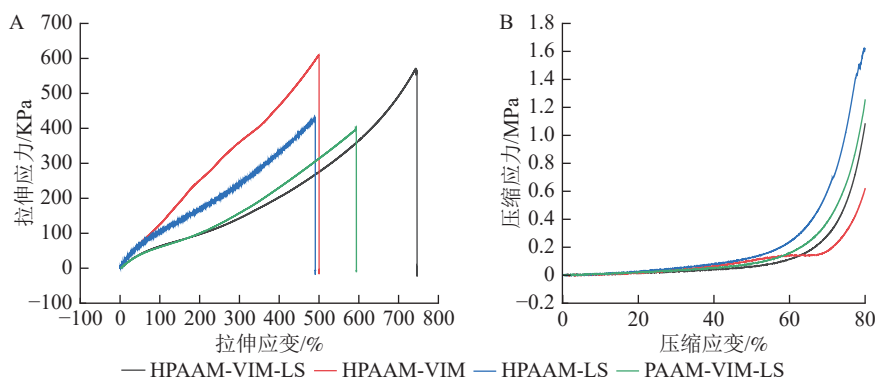


图 6 不同组分水凝胶的拉伸 (A) 和压缩 (B) 应力-应变关系图

Figure 6 Stress-strain relationship diagrams of tensile (A) and compressive (B) for hydrogels with different components

除率略有降低。而当初始质量浓度过高, 达 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水凝胶表面的有效吸附位点趋于饱和, 染料分子之间还可能产生空间位阻, 阻碍其与吸附位点的有效接触, 致使去除率明显下降。由图 7B 表明: 在不同刚果红质量浓度下, 材料吸附性能均随着溶液 pH 的变化呈先升高后降低的趋势。在 pH 为 2.0~4.0 的强酸性条件下, 刚果红在水中的溶解度降低, 影响了其向材料表面的扩散, 导致去除率不高; 在 pH 6.0 的弱酸性条件下, 材料表面的氨基和咪唑基团质子化带正电荷^[25], 与带负电荷的刚果红阴离子之间产生强烈的静电吸引作用, 明显提升了吸附效率, 此时 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 染料的去除率高达 96.4%; 当 pH 升至 8.0~12.0 的碱性范围时, 材料表面的羧基电离带负电荷, 与同样带负电荷的刚果红染料分子之间发生静电排斥作用, 严重削弱了吸附效果。由图 7C 可知: 在 pH 6.0、初始质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 材料对刚果红的吸附在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最佳。适度升温有助于增强染料分子的热运动, 提高其扩散速率和与吸附位点的碰撞频率, 促进吸附过程; 然而温度超过一定临界值后, 分子热运动过于剧烈, 反而降低了有效吸附碰撞的概率^[26], 致使吸附量下降。综合来看, HPAAM-VIM-LS 在较大的质量浓度、pH 和温度范围内均表现出优异的吸附性能, 展现出良好的环境适应性。

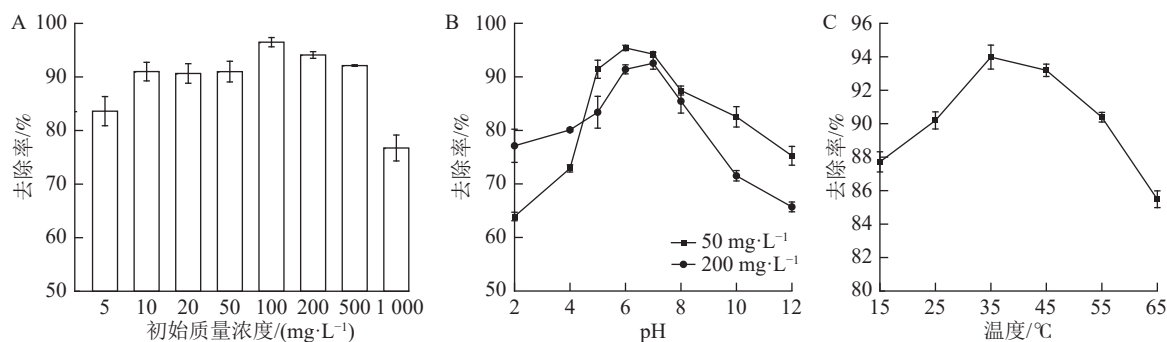
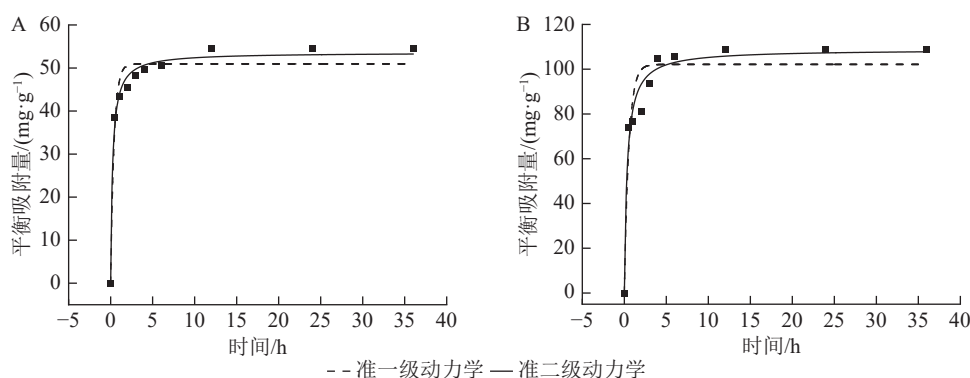


图 7 初始质量浓度、pH 和温度对 HPAAM-VIM-LS 吸附的影响

Figure 7 Influence of initial concentration, pH and temperature on the adsorption of HPAAM-VIM-LS

图 8 HPAAM-VIM-LS 对 100(A) 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) 刚果红的吸附动力学拟合Figure 8 Adsorption kinetics fitting of 100 (A) and $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) Congo red by HPAAM-VIM-LS

2.3.2 吸附动力学 如图 8 所示：在吸附的初始阶段 (0~2 h) 吸附容量快速增加，吸附速率加快，可能是因为初始阶段水凝胶上有大量可用的吸附位点，并且水凝胶表面与刚果红溶液间存在质量浓度差，促进了刚果红向固液界面移动^[27]。随着接触时间的增加，溶液主体与固液界面的质量浓度趋于平衡，吸附位点逐渐饱和，在 3~6 h 时，吸附速率放缓，6 h 后吸附逐渐达到平衡状态。如表 1 所示：在刚果红质量浓度为 100 mg·L⁻¹ 时，准一级动力学拟合的回归决定系数 (R^2) 为 0.96，准二级动力学拟合的 R^2 为 0.99，更符合准二级动力学的拟合模型，说明其吸附主要是以化学吸附为主，起主导作用的有咪唑阳离子与刚果红磺酸基结合的静电吸引作用，还有木质素-银纳米粒子与刚果红的偶氮基或磺酸基产生配位键形成的配位络合物。在刚果红质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 时，准一级动力学拟合的 R^2 为 0.91，准二级动力学拟合的 R^2 为 0.97，准二级动力学拟合仍优于准一级动力学，但是拟合度有所下降，表明初始质量浓度升高后物理扩散作用较为明显，将会与化学吸附共同作用。准二级模型吸附速率常数 (K_2) 也有明显的降低，说明吸附速率在质量浓度高时会下降，这与吸附位点竞争有关。

表 1 HPAAM-VIM-LS 对 100 和 200 mg·L⁻¹ 刚果红的吸附动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetics of 100 and 200 mg·L⁻¹ Congo red by HPAAM-VIM-LS

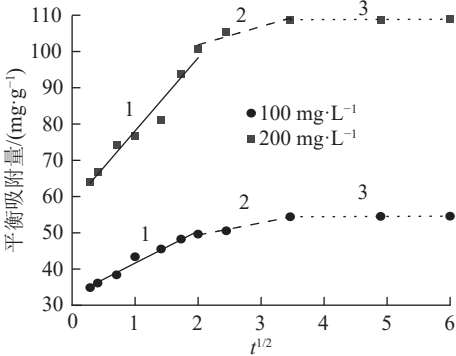
刚果红/(mg·L ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
	q_e /(mg·g ⁻¹)	K_1 /h ⁻¹	R^2	q_e /(mg·g ⁻¹)	K_2 /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R^2
100	50.95	2.45	0.96	53.59	0.08	0.99
200	102.14	1.85	0.91	108.86	0.03	0.97

说明： q_e 为平衡吸附量； K_1 为准一级模型吸附速率常数； K_2 为准二级模型吸附速率常数； R^2 为回归决定系数。

如图 9 和表 2 所示：HPAAM-VIM-LS 对 100 和 200 mg·L⁻¹ 刚果红的吸附过程均可划分为 3 个不同的线性区域。在阶段 1 时，吸附常数远大于其他阶段，刚果红分子从溶液中扩散到 HPAAM-VIM-LS 表面，由于存在大量的吸附位点，因此吸附速率很快。在阶段 2 时，随着吸附位点逐渐饱和，内扩散成为主要的控制因素，吸附速率受到内部扩散阻力的限制，导致吸附速率逐渐减慢。阶段 3 时，所有吸附位点都被刚果红分子占据，吸附容量达到平衡。每个阶段的直线均没有通过原点，说明整个吸附过程是由内扩散和外扩散共同控制的。

2.3.3 等温吸附模型 由图 10 和表 3 可知：当温度分别为 15、25、35 ℃ 时，Langmuir 吸附等温模型的 R^2 均高于 Freundlich 吸附等温模型，这表明

HPAAM-VIM-LS 对刚果红的吸附是通过单层吸附发生的，根据 Langmuir 吸附等温模型的预测，HPAAM-VIM-LS 对刚果红的最大理论吸附量为 490.58 mg·g⁻¹。为了进一步研究吸附过程的可利性，引



1、2、3 分别为吸附的阶段 1、阶段 2、阶段 3。

图 9 HPAAM-VIM-LS 对 100 和 200 mg·L⁻¹ 刚果红的颗粒内扩散模型

Figure 9 Intramural diffusion model of HPAAM-VIM-LS for 100 and 200 mg·L⁻¹ Congo red

表 2 HPAAM-VIM-LS 对 100 和 200 mg·L⁻¹ 刚果红的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of HPAAM-VIM-LS for intragranular diffusion models of 100 and 200 mg·L⁻¹ Congo red

吸附阶段	100 mg·L ⁻¹ 刚果红			200 mg·L ⁻¹ 刚果红		
	C /(mg·g ⁻¹)	k^d /[mg·(g·h ^{1/2}) ⁻¹]	R^2	C /(mg·g ⁻¹)	k^d /[mg·(g·h ^{1/2}) ⁻¹]	R^2
1	32.75	8.86	0.97	57.92	20.16	0.95
2	42.66	3.36	0.97	91.72	5.05	0.80
3	54.21	0.06	0.99	108.62	0.04	0.87

说明：1、2、3 分别为吸附的阶段 1、阶段 2、阶段 3，具体详见图 9。 C 为边界层厚度参数； k^d 为韦伯-莫里斯吸附速率常数； R^2 为回归决定系数。

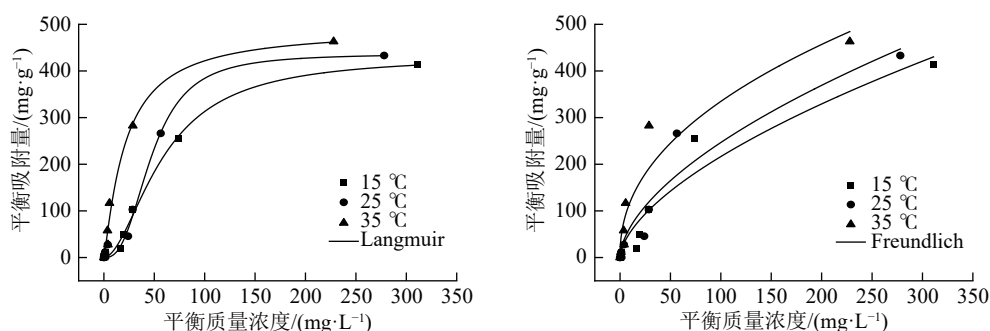


图 10 HPAAM-VIM-LS 对刚果红的吸附等温线模型

Figure 10 Adsorption isotherm model of Congo red by HPAAM-VIM-LS

表 3 HPAAM-VIM-LS 对刚果红的吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of Congo red by HPAAM-VIM-LS

温度/℃	Langmuir模型				Freundlich模型		
	R^2	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	n	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
15	0.99	432.12	0.000 6	0.623	0.93	1.65	13.31
25	0.99	436.64	0.000 3	0.770	0.92	1.72	16.89
35	0.98	490.58	0.027 5	0.040	0.91	2.23	42.37

说明： $q_{\max}$ 为最大吸附量； K_L 、 K_F 分别为 Langmuir、Freundlich 的吸附平衡常数； R_L 为分离因子，无量纲常数； n 为 Freundlich 模型的吸附强度； R^2 为回归决定系数。

入一种无量纲常数分离因子 (R_L)，当 $R_L > 1$ 表示吸附是不利的， $R_L = 1$ 表示吸附是线性的， $R_L = 0$ ，表示吸附是不可逆的， $0 < R_L < 1$ 表示吸附是有利的^[28]。通过计算，当温度分别为 15、25、35 °C 时， R_L 均在 0~1 的范围内，表明该吸附过程是有利的。

2.3.4 重复再生性 吸附剂的再生性能与循环稳定性是其实际应用中的关键评价指标。本研究通过连续 7 次吸附-解吸循环实验，对 HPAAM-VIM-LS 水凝胶的可重复使用性能进行了系统评估。实验采用 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液作为模型污染物，并以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl/乙醇混合液作为解吸剂进行再生处理。

由图 11 可知：随着循环次数的增加，HPAAM-VIM-LS 对刚果红的去除率和吸附量均呈现逐渐下降的趋势，这主要归因于染料分子在水凝胶吸附位点上的不可逆残留^[29]。经过 7 次循环后，HPAAM-VIM-LS 仍保持着优异的吸附性能，其去除率维持在 85% 以上，充分证实了该水凝胶在刚果红染料吸附领域具有良好的循环稳定性和可重复使用性。

2.4 吸附机制

综上所述：HPAAM-VIM-LS 对刚果红的吸附主要有静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$ 堆积作用、物理吸附与孔隙填充、配位作用与协同效应。刚果红为阴离子染料，其分子中带有磺酸基，HPAAM-VIM-LS 中由 1-乙烯基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐引入的咪

唑阳离子及在酸性条件下部分质子化的羧酸基，可通过静电吸引作用与刚果红的负电荷产生强烈相互作用，促进染料的吸附。HPAAM-VIM-LS 中的羟基、酰胺基及羧基等极性官能团能与刚果红分子中的含氧、含氮基团形成氢键，进一步稳固吸附复合物，增强染料在水凝胶中的固定。木质素作为纳米填料具有丰富的芳香环结构，而刚果红染料本身也含有多个芳香环，两者之间可发生 $\pi-\pi$ 堆积作用，使染料分子在水凝胶表面或孔隙内聚集，有利于提高吸附量。水凝胶的三维交联网络构造出多孔结构，根据扫描电子显微镜图可以看出：HPAAM-VIM-LS 表面粗糙、多孔，有大量的物理吸附位点，染料分子在溶

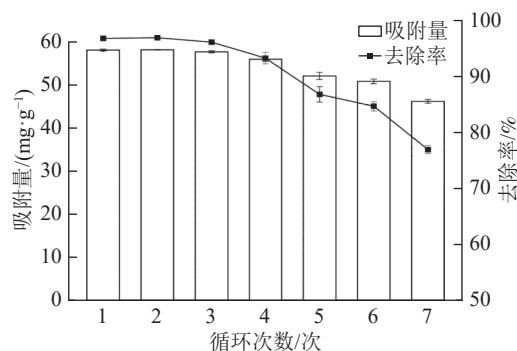


图 11 HPAAM-VIM-LS 对刚果红的重复吸附-解析循环

Figure 11 Repeated adsorption-resolution cycle of Congo red by HPAAM-VIM-LS

液中可通过扩散进入水凝胶内部并孔隙填充吸附到水凝胶上。水凝胶体系中的木质素-银纳米粒子与刚果红的偶氮基或磺酸基产生配位键形成配位络合物,同时纳米粒子与聚合物网络间的协同效应也有助于提升吸附效率。

3 结论

本研究通过自由基共聚法合成了一种改性木质素基复合水凝胶 (HPAAM-VIM-LS), 并对其吸附废水中阴离子染料刚果红的性能及机制进行了研究。HPAAM-VIM-LS 通过静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$ 堆叠作用、物理吸附与孔隙填充以及配位作用等多重作用力, 高效吸附刚果红, 最佳条件下的去除率可达 96.4%。在 pH 为 5.0~8.0、温度为 25~55 °C 的范围内, 水凝胶均能保持较高的吸附效率, 显示出良好的环境适应性。HPAAM-VIM-LS 对刚果红的吸附行为更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 最大吸附量为 490.58 mg·g⁻¹。水凝胶表现出良好的可重复利用性, 经 7 次吸附-脱附循环后, 去除率仍保持在 85% 以上。HPAAM-VIM-LS 具有优异的吸附性能、热稳定性、机械强度和可重复利用性, 在偶氮类阴离子染料废水处理领域具有潜在应用价值。

4 参考文献

- [1] MOBARAK M B, PINKY N S, CHOWDHURY F, *et al.* Environmental remediation by hydroxyapatite: solid state synthesis utilizing waste chicken eggshell and adsorption experiment with Congo red dye[J/OL]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2023, **27**(5): 101690[2025-03-01]. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101690.
- [2] ESPARGARÓ A, LLABRÉS S, SAUPE S J, *et al.* On the binding of Congo red to amyloid fibrils [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(21): 8104–8107.
- [3] NGUYEN N T T, NGUYEN L M, NGUYEN T T T, *et al.* Green synthesis of ZnFe₂O₄@ZnO nanocomposites using *Chrysanthemum* spp. floral waste for photocatalytic dye degradation[J/OL]. *Journal of Environmental Management*, 2023, **326**: 116746[2025-03-01]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116746.
- [4] PALACIO D A, BECERRA Y, URBANO B F, *et al.* Antibiotics removal using a chitosan-based polyelectrolyte in conjunction with ultrafiltration membranes[J/OL]. *Chemosphere*, 2020, **258**: 127416[2025-03-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127416.
- [5] EL SAYED M M. Production of polymer hydrogel composites and their applications [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, **31**(7): 2855–2879.
- [6] 王珏, 郭明, 孙立苹. 磁性海藻酸钠复合凝胶球的制备及对铅离子的吸附性能[J]. *浙江农林大学学报*, 2020, **37**(6): 1112–1119.
WANG Jue, GUO Ming, SUN Liping. Preparation of magnetic sodium alginate composite gel balls and their adsorption properties for Pb²⁺ [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2020, **37**(6): 1112–1119.
- [7] SINGHAL R, GUPTA K. A review: tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters) [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, **55**(1): 54–70.
- [8] 李钧洋, 霍丽竹, 龚著祥, 等. 木质素磺酸钠吸附材料的制备及对刚果红的吸附性能[J]. *浙江农林大学学报*, 2024, **41**(4): 870–878.
LI Junyang, HUO Lizhu, GONG Zhuxiang, *et al.* Preparation of sodium lignosulfonate adsorption materials and their adsorption properties for Congo red [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2024, **41**(4): 870–878.
- [9] GRISHECHKO L I, AMARAL-LABAT G, SZCZUREK A, *et al.* New tannin-lignin aerogels [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, **41**: 347–355.
- [10] AFEWERKI S, EDLUND U. Combined catalysis: a powerful strategy for engineering multifunctional sustainable lignin-based materials [J]. *ACS Nano*, 2023, **17**(8): 7093–7108.
- [11] MILCZAREK G, REBIS T, FABIANSKA J. One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, **105**: 335–341.
- [12] GAN Donglin, XING Wensi, JIANG Lili, *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-Lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry[J/OL]. *Nature Communications*, 2019, **10**: 1487[2025-03-01].

DOI: [10.1038/s41467-019-09351-2](https://doi.org/10.1038/s41467-019-09351-2).

- [13] MARULASIDDESHWARA M B, KUMAR P R. Synthesis of Pd(0) nanocatalyst using lignin in water for the Mizoroki-Heck reaction under solvent-free conditions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **83**: 326–334.
- [14] WANG Chao, FENG Xuezhen, SHANG Shibin, *et al.* Lignin/sodium alginate hydrogel for efficient removal of methylene blue[J/OL]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **237**: 124200[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2023.124200](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124200).
- [15] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
WENG Shifu, XU Yizhuang. *Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis* [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [16] DIKSHA K, BHAVANAM A, GIRIBABU D. Lignin and black liquor based composite hydrogels for the enhanced adsorption of malachite green dye from aqueous solutions: kinetics, rheology and isotherm studies[J/OL]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, **296**: 139613[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2025.139613](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139613).
- [17] WU Meiyang, ZHANG Yidong, FENG Xiaoyan, *et al.* Fabrication of cationic cellulose nanofibrils/sodium alginate beads for Congo red removal[J/OL]. *iScience*, 2023, **26**(10): 107783[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.isci.2023.107783](https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107783).
- [18] SU Haize, QIU Weipeng, DENG Tianren, *et al.* Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu(II) contaminants[J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **330**: 125321[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.seppur.2023.125321](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125321).
- [19] LÜ Aowei, LÜ Xue, XU Xiaoyan, *et al.* Tailored multifunctional composite hydrogel based on chitosan and quaternary ammonium ionic liquids@montmorillonite with different chain lengths for effective removal of dyes and 4-nitrophenol[J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **342**: 127019[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.seppur.2024.127019](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127019).
- [20] WANG Jinxia, TAN Yunfeng, YANG Hongjun, *et al.* On the adsorption characteristics and mechanism of methylene blue by ball mill modified biochar[J/OL]. *Scientific Reports*, 2023, **13**: 21174[2025-03-01]. DOI: [10.1038/s41598-023-48373-1](https://doi.org/10.1038/s41598-023-48373-1).
- [21] AFEWERKI S, WANG Xichi, RUIZ-ESPARZA G U, *et al.* Combined catalysis for engineering bioinspired, lignin-based, long-lasting, adhesive, self-mending, antimicrobial hydrogels [J]. *ACS Nano*, 2020, **14**(12): 17004–17017.
- [22] FENG Li, LIU Shuang, ZHENG Huaili, *et al.* Using ultrasonic (US)-initiated template copolymerization for preparation of an enhanced cationic polyacrylamide (CPAM) and its application in sludge dewatering [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, **44**: 53–63.
- [23] AYATZHAN A, TASHENOV A, NURGELDI A, *et al.* P(DADMAAC-co-DMAA): synthesis, thermal stability, and kinetics [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, **32**(7): 2669–2675.
- [24] ZHANG Xiao, LIU Weifeng, CAI Junqi, *et al.* Equip the hydrogel with armor: strong and super tough biomass reinforced hydrogels with excellent conductivity and anti-bacterial performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(47): 26917–26926.
- [25] REN Jie, WANG Xuemiao, ZHAO Lingling, *et al.* Double network gelatin/chitosan hydrogel effective removal of dyes from aqueous solutions [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, **30**(5): 2007–2021.
- [26] 王丽琼, 李霞, 侯淋, 等. 玉米芯-环糊精交联复合材料对染料分子的吸附性能[J]. *应用化工*, 2024, **53**(1): 10–14.
WANG Liqiong, LI Xia, HOU Lin, *et al.* Adsorption properties of corncob and cyclodextrin crosslinked composites for dye molecules [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, **53**(1): 10–14.
- [27] LIU Qiang, XIA Na, WAN Wenjing, *et al.* Selective capture of toxic anionic dyes of a novel prepared DMDAAC-grafted chitosan/genipin/cellulose hydrogel beads with antibacterial activity [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, **189**: 722–733.
- [28] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review[J/OL]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **393**: 122383[2025-03-01]. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.122383](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383).
- [29] LIN Qingwen, CHANG Jiali, GAO Mengfan, *et al.* Synthesis of magnetic epichlorohydrin cross-linked carboxymethyl cellulose microspheres and their adsorption behavior for methylene blue [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2017, **52**(2): 106–116.