



第 18 卷 第 6 期 2024 年 6 月 Vol. 18, No.6 Jun. 2024

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

DOI 10.12030/j.cjee.202402001 中图分类号 X703 文献标识码 A

# 番石榴树叶/镁铝类水滑石复合材料对镉的吸附 性能及机制

朱玉祺<sup>1</sup>, 尹涓涓<sup>1</sup>, 钟凯<sup>2</sup>, 卢定添<sup>1</sup>, 顾心怡<sup>1</sup>, 张超兰<sup>1, ∞</sup> 1. 广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004; 2. 广西大学农学院, 南宁 530004

摘要采用共沉淀法将番石榴树叶 (guava leaf,Gl) 和镁铝类水滑石 (MgAl-layered double hydroxide, MgAl-LDH) 复合得到一种环保的新型复合吸附剂 Gl/MgAl-LDH,并将其用于吸附溶液中的镉 (cadmium,Cd)。通过吸附动力学、等温吸附探究了 Gl/MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能,并使用各种表征手段探究了材料的理化性质及吸附机理。结果表明,Gl/MgAl-LDH 在 60 min 时即可达到吸附平衡,吸附量为 37.50 mg·g<sup>-1</sup>,高于 MgAl-LDH 和 Gl。Gl/MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程符合拟二级动力学模型及 Freundlich 模型,最大吸附量为 68.43 mg·g<sup>-1</sup>。表征结果表明 LDH 通过金属离子与 Gl 上的有机官能团发生络合反应,成功构筑到 Gl 表面。Gl/MgAl-LDH 吸附后的 XPS 图谱中出现了 Cd 元素的谱峰,证实了 Cd<sup>2+</sup>被有效吸附到材料表面。Gl/MgAl-LDH 去除 Cd<sup>2+</sup>的主要机理为吸附沉淀和有机络合。以上研究结果可为生物质作为吸附剂的资源化利用提供参考。

关键词 吸附; 生物质; 镁铝类水滑石; 复合材料; 镉; 资源化利用

随着人类生产生活的发展,越来越多的镉 (cadmium, Cd) 通过不同的途径进入到水环境中,对环境和生物产生潜在的危险。Cd<sup>2+</sup>在环境中的污染具有持久性,并且对生物器官有毒害作用甚至具有致癌风险<sup>[1]</sup>。因此,去除水溶液中的 Cd<sup>2+</sup>十分重要。

目前已有多种方法可以去除水溶液中的 Cd<sup>2+</sup>,其中吸附法是一种成熟有效的技术<sup>[2]</sup>。在生产生活中产生的大量生物质废弃物往往没有得到有效利用,近年来一些研究报道生物质可以直接作为吸附剂使用。贾郁菲等<sup>[3]</sup>利用甲壳生物质去除酸性矿坑水中的 Cd<sup>2+</sup>,最大吸附量为 235.45 mg·g<sup>-1</sup>。LEE 等<sup>[4]</sup>利用柿子树叶生物质作为吸附材料,能够有效吸附水溶液中的 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>,其中对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量为 18.26 mg·g<sup>-1</sup>。刘栖萍等<sup>[5]</sup>通过 10 种树皮类吸附材料对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>污染废水进行吸附,均有不错的吸附效果,对实际工业区废水中的 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的吸附率最高可达 98.21%。生物质材料对比生物炭可以有效降低材料制备时的能耗和污染,具有可观的利用前景。

番石榴是一种常见的亚热带水果,其果实和枝叶含有丰富的有机类物质。有研究表明番石榴树叶 (guava leaf, Gl) 可以吸附水中的 Cd、Cr 等重金属元素,ABDELWAHAB 等<sup>[6]</sup> 研究了 Gl 活化前后对 Cd<sup>2+</sup>的吸附 性能,研究表明 Gl 和 AGl 通过有机络合反应吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>,最大吸附量分别为 10.53 mg·g<sup>-1</sup> 和 19.20 mg·g<sup>-1</sup>。MITRA 等<sup>[7]</sup> 使用 Gl 作为反应柱填料来吸附 Cr<sup>6+</sup>,吸附量最高为 8.72 mg·g<sup>-1</sup>。BEHERA 等<sup>[8]</sup> 利用 Gl 吸附 30 mg·L<sup>-1</sup> 的 As<sup>3+</sup>溶液,去除率达到 90.88%。上述研究可以看出 Gl 直接作为吸附剂使用效果并不出 色,因此可以通过改性或与其他材料复合来提高吸附性能。类水滑石 (layered double hydroxide, LDH) 是一种具有层状结构的无机黏土矿物材料,其具有金属氢氧化物组成的阳离子层板和层间阴离子夹层,利用其组 成可调控性等特性可以有效的去除 Cd<sup>2+(9]</sup>。SHAN 等<sup>[10]</sup> 通过共沉淀法合成的镁铝类水滑石 (MgAl-Layered double hydroxide, MgAl-LDH) 可以有效吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>,最大吸附量能达到 47.30 mg·g<sup>-1</sup>。ZHONG 等<sup>[11]</sup>利用合成的 MgAl-LDH 和 MgAlFe-LDH 修复重金属污染的土壤,加入材料后土壤中的水提态 Cd 含量均降

收稿日期: 2024-02-01; 录用日期: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U22A20590)

**第一作者:**朱玉祺 (1995—),男,硕士研究生, 673575492@qq.com; ⊠通信作者:张超兰 (1971—),女,博士,教授, zhangcl@gxu.edu.cn

低了 90% 以上。通过将 LDH 和其他材料如生物炭等进行复合可以提升对重金属的去除能力, TAN 等<sup>[12]</sup>将 MgFe-LDH 与猕猴桃枝生物炭复合用来吸附 Cd<sup>2+</sup>,复合之后吸附量由 1.78 mg·g<sup>-1</sup> 提升到 25.60 mg·g<sup>-1</sup>。

本研究通过将 Gl 与 MgAl-LDH 进行复合,合成了一种新型环保的复合材料 Gl/MgAl-LDH,通过吸附 动力学、等温吸附等实验探究了该复合材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附特性,同时通过 XRD、FT-IR 和 XPS 等表征手段 探究其性质特征和吸附机理,为生物质作为吸附剂的资源化利用提供了参考。

## 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与材料

六水合硝酸镁 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、九水合硝酸铝 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、四水合硝酸镉 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、 氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 均为分析纯,硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 为优级纯。所使用水为超纯水。本研究使用 的 Gl 采自广西壮族自治区,经超纯水洗净后于 70 ℃ 烘干至恒重,粉碎后过 100 目筛,储存备用。

#### 1.2 MgAl-LDH 和 GI /MgAl-LDH 的制备

通过稳态共沉淀法制备 MgAl-LDH,称取 7.69 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 3.75 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于超纯水 中 (*c*(Mg<sup>2+</sup>): *c*(Al<sup>3+</sup>)=3:1),记为溶液 A;称取 3.20 g NaOH 和 0.74 gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶于超纯水中,记为溶液 B。将 A、B 溶液常温下同时逐滴滴入到 100 mL 超纯水中,期间保持磁力搅拌,调整滴加速度以保持反应溶液 pH 在 10.0 左右。滴加完成后继续搅拌 2 h,抽滤洗涤生成物至 pH 趋近于中性,之后在 60 ℃ 下干燥 24 h 得到 MgAl-LDH,磨碎过筛。Gl/MgAl-LDH 的制备方法与 MgAl-LDH 类似,取 5 g Gl 倒入 A 溶液中搅拌浸泡 48 h 形成悬液,按照制备 MgAl-LDH 的方法进行共沉淀制备,全程对 A 悬液持续搅拌以保持均匀。干燥研磨后得到 Gl/MgAl-LDH。

#### 1.3 表征方法

采用 SEM(TESCAN MIRA4 LMS,Czech) 配备能谱仪 (OXFORD,UK) 对材料的形貌结构进行观察。采用比表面积分析仪 (MicromeriticsTristar 3000,USA) 探究材料的表面特性及孔隙分布。采用 XRD(Bruker D8,Germany) 进行材料的晶体结构分析。采用 FT-IR(Thermo Scientific iN10,USA) 测定材料波长 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内的官能团特征。采用 XPS(Thermo Scientific K-Alpha,USA) 测定了材料表面的元素组成及 化学形态。对材料吸附前后的 XPS、FT-IR 以及 XRD 进行分析,探究 Gl /MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附机理。

## 1.4 吸附实验

使用 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 配置 Cd<sup>2+</sup>溶液,通过 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节 pH 为 6.0。进行吸附动力学实验研究 不同材料对 Cd<sup>2+</sup>的吸附速率及平衡时间。分别称取 0.01 g 的 Gl/MgAl-LDH、Gl 及 MgAl-LDH 添加到 20 mL 的 Cd<sup>2+</sup>溶液 (20 mg·L<sup>-1</sup>) 中,振荡 5~360 min,吸附完毕后离心取上清液测定 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度。分别 使用以下动力学模型对对实验数据进行拟合:拟一级动力学方程 (式 (1))、拟二级动力学方程 (式 (2))、Elovich 方程 (式 (3))。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1}$$

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

## $q_t = A + k_3 \ln t \tag{3}$

式中:  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $q_t$  为 t 时刻的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; t 为吸附时间, min;  $k_1$  为拟一级 动力学方程的速率常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$  为拟二级动力学方程的速率常数, g·(mg·min)<sup>-1</sup>;  $k_3$  为 Elovich 方程的速 率常数。

等温吸附实验分别称取 0.01 g 的 Gl/MgAl-LDH、Gl 及 MgAl-LDH 添加到 20 mL 不同质量浓度 (10、 20、 30、 50、 70、 100 mg·L<sup>-1</sup>) 的 Cd<sup>2+</sup>溶液中,振荡 6 h 后离心取上清液测定 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度。采用 Langmuir 方程 (式 (4)) 和 Freundlich 方程 (式 (5)) 对实验数据拟合。

$$\frac{c_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{c_{\rm e}}{q_m} \tag{4}$$

$$\ln q_{\rm e} = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_{\rm e} \tag{5}$$

式中:  $c_e$  为吸附平衡时的溶液剩余 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $q_m$  为最大 吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $k_L$  为 Langmuir 吸附常数, L·mg<sup>-1</sup>;  $k_F$  为 Freundlich 吸附常数, mg<sup>1-n</sup>·L<sup>n</sup>·g<sup>-1</sup>; n 为常数。

采用 0.45 μm 的滤膜对上清液进行过滤后,使用原子吸收分光光度计 (Shimadzu AA-7000,Japan) 测定 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度。根据式 (6) 计算 Cd<sup>2+</sup>的吸附量。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \tag{6}$$

式中:  $q_t$ 为 t 时刻 Cd<sup>2+</sup>的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $c_0$  为初始溶液中的 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $c_t$  为的 t 时刻溶液 中剩余 Cd<sup>2+</sup>的质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>; V 为加入的 Cd 溶液体积, L; m 为投加的材料的质量, g。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 材料的特性

由图 1 的 SEM 图像中可以观察到, Gl 呈现纤维状的植物组织形态 (图 1(a)~(b)),表面光滑没有明显的 植物特征。由图 1(d)~(e) 可见, MgAl-LDH 为典型的 LDH 片状结构并因其电荷特性团聚在一起<sup>[13]</sup>,材料尺 寸为纳米级。图 1(g) 中,经过复合后 Gl/MgAl-LDH 表面不再像 Gl 一样光滑,而是附着有密集的结晶状物



Fig. 1 SEM-EDS images of Gl, MgAl-LDH and Gl/ MgAl-LDH

质。进一步放大后 (图 1(h)),可以清晰地看到 LDH 分散在 Gl 表面,呈明显的片状结构,证明了 LDH 成功 构筑到 Gl 上。复合造成的分散分布有效减轻了 LDH 的团聚,变相提升了 LDH 与污染物质的接触面积。结 合图 1 的 EDS 能谱图,复合后 Gl/MgAl-LDH(图 1(i))的图谱中对比 Gl(图 1(c))出现了 Mg、Al 元素的谱 峰,且 Mg、Al 元素的原子比接近 3:1,与材料制备的比例相吻合,进一步证实了 LDH 已经成功构筑到 Gl 上。

如图 2(a) 所示, Gl/MgAl-LDH 和 MgAl-LDH 的 BET 等温吸脱附曲线类型为IV 型等温线 (IUPAC 分类<sup>[14]</sup>),并具有明显的吸附回滞环,回滞类型为 H3 型,这表明 2 种材料的孔结构并不规整。结合图 2(b) 可知,Gl/MgAl-LDH 和 MgAl-LDH 孔径范围分布广泛,不仅存在大量的介孔,还具有一定数量的大孔。这说明 2 种材料均属于分级多孔结构的介孔吸附剂。Gl 的 BET 等温吸脱附曲线为 II 型吸附等温线, II 型等温线 代表非孔性或者大孔吸附剂上典型的物理吸附过程,说明 Gl 没有丰富的孔隙且孔径多集中在大孔范围内。由表 1 可以看出,经过复合之后,Gl/MgAl-LDH 的比表面积 (42.41 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 和孔容 (0.23 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) 明显大于Gl,但要小于 MgAl-LDH。说明 MgAl-LDH 有着丰富的孔隙结构,通过将 LDH 构筑到 Gl 上,可为材料提供更多的孔隙。





#### 2.2 吸附动力学

如图 3 所示, Gl/MgAl-LDH 复合材料有着更高的吸附量,吸附平衡时 (60 min),吸附量为 37.50 mg·g<sup>-1</sup>,大于 MgAl-LDH(24.58 mg·g<sup>-1</sup>)和 Gl(13.86 mg·g<sup>-1</sup>)。这是因为复合之后 Gl/MgAl-LDH 相比 Gl 有着更大的比表面积和更多的吸附位 点,同时由于树叶的疏水性 Gl/MgAl-LDH 在溶液 中相比 MgAl-LDH 更加分散,进一步降低了 LDH

Table 1 Surface properties of Gl/ MgAl-LDH, MgAl-LDH and Gl						
吸附剂	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm			
Gl/MgAl-LDH	42.41	0.23	21.57			
MgAl-LDH	92.10	0.54	23.37			

0.01

17.39

1.68

的团聚,加大了与 Cd<sup>2+</sup>的接触面积。此外,Gl/MgAl-LDH 还表现出良好的吸附速率,在吸附的初始阶段时 吸附速率迅速提升,5 min 时吸附量达到 32.97 mg·g<sup>-1</sup>,10 min 后吸附速率开始减缓,并在 60 min 时达到吸 附平衡。这说明吸附初始阶段 Gl/MgAl-LDH 表面含有大量吸附位点,Cd<sup>2+</sup>主要由溶液扩散到材料表面,随 后这一过程逐渐转变为颗粒内扩散,直至达到吸附平衡。值得注意的是,MgAl-LDH 的吸附速率要低于其他 材料,在 6 h 后仍未达到吸附平衡,这可能与 MgAl-LDH 的团聚现象有关,随着吸附的 Cd<sup>2+</sup>不断增加, MgAl-LDH 的电荷特性发生改变,可能导致团聚减弱,从而暴露出新的吸附位点。

Gl

由表 2 的拟合结果可见, Gl/MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附更符合拟二级动力学方程 (*R*<sup>2</sup>=0.997), 涉及吸附 剂与 Cd<sup>2+</sup>之间的电子共用和电子转移等机理,可能存在化学沉淀等机理。由拟二级动力学方程得到的最大吸 附量为 37.95 mg·g<sup>-1</sup> 与实验实际所测数据 (37.50 mg·g<sup>-1</sup>) 基本一致。此外,由拟二级动力学方程所得的速率

常数  $k_2$ 也可以看出, Gl/MgAl-LDH 的吸附速率要 远高于其他材料。MgAl-LDH 一定程度上也符合 拟二级动力学方程 ( $R^2$ =0.973), 但更适合 Elovich 方程的拟合 ( $R^2$ =0.989), Elovich 方程属于经验方 程,更合适描述非均相的扩散过程<sup>[15]</sup>,这可能与 MgAl-LDHs 的结构特性和团聚效应有关。Gl 作为 生物质材料也展现出一定的吸附效果,最高吸附量 可以达到 14.50 mg·g<sup>-1</sup>,这与 Abdelwahab 等的研 究结果接近<sup>[6]</sup>。Gl 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附可由拟一级动力 学方程 ( $R^2$ =0.985) 和拟二级动力学方程 ( $R^2$ =0.970) 进行描述。

#### 2.3 等温吸附

由表 3 可知, Gl/MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的等温吸 附更符合 Freundlich 模型 ( $R^2$ =0.983),表明吸附 为不均匀表面吸附。同时,其 Freundlich 拟合的



图 3 Gl/ MgAl-LDH、MgAl-LDH 及 Gl 吸附 Cd<sup>2+</sup>的动力学

Fig. 3 Kinetics of Cd<sup>2+</sup> adsorption by Gl/ MgAl-LDH, MgAl-LDH and Gl

表 2	2 Gl/ MgAl-LDH、 N	MgAl-LDH 以及	Gl 吸附 Cd <sup>2+</sup>	的动力学拟合
Table 2 I	Kinetic fitting of Cd <sup>24</sup>	adsorption by G	l/MgAl-LDH,	MgAl-LDH and G

吸附剂	拟一级动力学		拟二级动力学			Elovich			
	$k_1/(\min^{-1})$	$q_{\rm e}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	$q_{\rm e}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$R^2$	A	<i>k</i> <sub>3</sub>	$R^2$
Gl/MgAl-LDHs	0.67	37.10	0.894	0.04	37.95	0.997	29.11	1.87	0.794
MgAl-LDHs	0.10	27.07	0.878	0.01	28.85	0.973	7.55	4.00	0.989
Gl	0.17	13.78	0.985	0.02	14.37	0.970	7.67	1.24	0.766

#### 表3 Gl/MgAl-LDH、MgAl-LDH及Gl吸附Cd<sup>2+</sup>的等温吸附拟合

Table 3 Isothermal adsorption fitting of Cd<sup>2+</sup> adsorption by Gl/MgAl-LDH, MgAl-LDH and Gl

吸附剂 -	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})$	$k_{\rm L}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	$R^2$	$k_{\rm F}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	1/ <i>n</i>	$R^{2}$
Gl/MgAl-LDH	64.14	1.49	0.843	35.63	0.16	0.983
MgAl-LDH	81.34	0.04	0.911	9.33	0.46	0.985
Gl	27.42	0.08	0.931	0.33	0.12	0.997

1/n 指数为 0.16(0.1<1/n<0.5),说明吸附较为容易。MgAl-LDH和 Gl 也均更符合 Freundlich 模型,说明两者表面较为复杂,可能存在多相吸附。由图 4 可见,Gl/MgAl-LDH对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为 68.43 mg·g<sup>-1</sup>。有趣的是,在较高 Cd<sup>2+</sup>质量浓度下 MgAl-LDH 的吸附量接近于 Gl/MgAl-LDH,推测可能是由于高 Cd<sup>2+</sup>浓度环境下 MgAl-LDH的表面电荷性质发生变化,导致团聚减弱,更有利于吸附的发生。

## 2.4 机理分析

1) XRD 分析。 Gl/MgAl-LDH 和 MgAl-LDH 的 XRD 图谱如图 5 所示。可见,2 种材料 均具有明显的 MgAl-LDH 晶面衍射峰,说明复合 之后 LDH 仍然保持着良好的晶型结构。比较吸附



## 图 4 GI/ MgAI-LDH、MgAI-LDH 及 GI 吸附 Cd<sup>2+</sup>的 等温吸附





图 5 吸附前后 GI/MgAl-LDH 和 MgAl-LDH 的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of Gl/MgAl-LDH and MgAl-LDH before and after adsorption

Cd<sup>2+</sup>前后,Gl/MgAl-LDH 峰型并没有出现明显的Cd 化合物衍射峰,这可能是因为Cd<sup>2+</sup>高度分散吸附在Gl/MgAl-LDH上,未能形成晶体结构物质<sup>[16-17]</sup>,同时复合材料中有机类物质的大量加入也对少量生成的Cd 化合物的衍射产生影响。MgAl-LDH 在吸附后出现了CdCO<sub>3</sub>的峰型,说明Cd<sup>2+</sup>与 MgAl-LDH 阴离子夹层中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反应产生了CdCO<sub>3</sub>,这和SHAN等<sup>[10]</sup>的研究结果一致。在吸附后,Gl/MgAl-LDH 图谱(图 5(a))中代表(003)、(006)、(012)晶面的衍射峰20分别由11.130°、22.443°、34.577°偏移至11.238°、22.701°、34.569°。通过计算不同晶面的晶格间距,(003)、(006)、(012)晶面的晶格间距*d*分别由0.795、0.397、0.259 nm 减少到 0.786、0.393 和 0.258 nm,晶格间距变化的原因可能为Cd<sup>2+</sup>与LDH 层间CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>发生反应有关<sup>[17]</sup>。MgAl-LDH 的(003)、(006)晶面的晶格间距在吸附后同样发生了变化,分别由0.779 nm、0.390 nm 减小到 0.774 nm、0.388 nm,这在一定程度上证明了Gl/MgAl-LDH 拥有和 MgAl-LDH 相同的吸附机理。

2) FT-IR 分析。由图 6 中的 FT-IR 图谱可以看出,GI 作为生物质材料有着丰富的官能团,其中在 3 423 cm<sup>-1</sup> 处出现 O—H 的宽峰,来源于分子间氢键的伸缩振动。这表明 GI 中含有大量含有羟基的高分子化 合物<sup>[6-8]</sup>。2 925 cm<sup>-1</sup> 和 2 859 cm<sup>-1</sup> 处的谱带为 C—H 键引起的 CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动。1 624 cm<sup>-1</sup> 的尖峰为芳香 化合物的 C=C 骨架振动造成的,同时在 780 cm<sup>-1</sup> 处出现了芳香族 C—H 键的面外弯曲振动峰,说明 GI 中含 有丰富的以木质素为主的芳香族聚合物<sup>[6-7]</sup>。出现在 1 518 cm<sup>-1</sup> 和 1 384 cm<sup>-1</sup> 谱带处的吸收峰归因于 —COO—键,而 1 720 cm<sup>-1</sup> 处的肩峰应该为 C=O 键的伸缩振动峰,分布在 1 000~1 300 cm<sup>-1</sup> 内的峰则是 C—O 键的伸缩振动峰,证实了 GI 中有着丰富的羧基及羟基。此外,也有研究<sup>[18]</sup>表明,GI 也含有丰富的醛

和酮类等有机物。随着 MgAl-LDH 的加入,LDH 中大量的氢氧根导致 Gl/MgAl-LDH 的 O—H 峰发 生偏移和变化,1384 cm<sup>-1</sup> 处的变化为 LDH 中的 CO<sub>3</sub><sup>2</sup>的加入导致的<sup>[10]</sup>,1636 cm<sup>-1</sup> 处峰的偏移则 是因为 LDH 中夹层结晶水带来的影响<sup>[17]</sup>,同时 在 660 cm<sup>-1</sup> 和 421 cm<sup>-1</sup> 处出现了 LDH 的特殊金 属骨架 M—O 的振动峰,这些均证明了 LDH 的成功复合。对比复合前后 Gl 中 1 720 cm<sup>-1</sup> 处代表 的 C=O 峰消失,并且 1 518 cm<sup>-1</sup> 谱带的—COO—峰偏移至 1 502 cm<sup>-1</sup> 且有所减弱,1105 cm<sup>-1</sup> 及 1 035 cm<sup>-1</sup> 谱带处的 C—O 峰也出现一定程度的减弱。这些变化表明复合的机理可能是 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>与羟基和羧酸基团发生有机络合反应形成化学 键,从而使类 LDH 构筑到 Gl 上。

吸附 Cd<sup>2+</sup>之后可以看到 Gl/MgAl-LDH 的 O—H 峰以及 1 384 cm<sup>-1</sup> 谱带处的—COO—峰均出



## 图 6 吸附前后 Gl/ MgAl-LDH、MgAl-LDH 及 Gl 的 FT-IR 图谱

Fig. 6 FT-IR patterns of Gl/ MgAl-LDH, MgAl-LDH and Gl before and after adsorption





现了明显的减弱,比较 MgAl-LDH 吸附前后也出现了此现象,原因可能为 Gl/MgAl-LDH 通过复合得到的 OH<sup>-</sup>和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 Cd<sup>2+</sup>发生吸附沉淀作用<sup>[10]</sup>。同时 421 cm<sup>-1</sup> 处 M—O 峰偏移至 412 cm<sup>-1</sup> 处,可能与 Cd<sup>2+</sup>与 LDH 中的 Mg<sup>2+</sup>发生同晶取代有关。1 720 cm<sup>-1</sup> 和 1 061 cm<sup>-1</sup> 处的有机官能团峰也出现了少量的减弱和偏 移,结合 Gl 吸附前后的光谱变化证明有机官能团的有机络合作用对 Cd<sup>2+</sup>的吸附也起到了一些作用。

3) XPS 分析。从 XPS 图谱 (图 7(a)) 可以看出, Gl/MgAl-LDH 吸附 Cd<sup>2+</sup>后谱带上出现了 Cd 元素谱 峰。图 7(b) 为 Cd 元素的精细谱扫描,可以看到明显的 3d 轨道双峰,证实 Cd<sup>2+</sup>被成功吸附到 Gl/MgAl-LDH 上<sup>[17,19]</sup>。分别对吸附前后的 C 和 O 元素进行精细谱扫描,拟合后在 286.4 eV、533.2 eV 和 288.8 eV、 531.9 eV 处确认了 C—C 和 C=O 等有机官能团谱峰 (图 7(c)~(d)),证明 Gl/MgAl-LDH 含有大量有机聚合 物。同时 O1s 的谱图中出现金属氢氧化物和金属氧化物的谱峰,证明 Gl/MgAl-LDH 同时含有 LDH。

吸附 Cd<sup>2+</sup>后, C1s 谱图中在 289.9 eV 处出现了金属碳酸盐的谱峰,原因为 Gl/MgAl-LDH 中的类水滑 石夹层里的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与 Cd<sup>2+</sup>反应生成了 CdCO<sub>3</sub>。结合 C1s 和 O1s 的谱图,观测到吸附之后 C—O 和 C=O 的谱 峰均有一定程度减弱,同时 M—O 谱峰出现了增强,原因可能为 Gl/MgAl-LDH 上的有机官能团与 Cd<sup>2+</sup>之间 发生络合反应,这与 FT-IR 的结果一致。综上所述,Gl/MgAl-LDH 的吸附机理主要为吸附沉淀和有机 络合。

### 3 结论

1)使用番石榴树叶生物质和镁铝类水滑石复合制备了一种环保的新型吸附剂 Gl/MgAl-LDH,表征结果 表明,经过复合后 MgAl-LDH 成功构筑到 Gl 上,改变了 Gl 的表面特征并提升了比表面积,同时 Gl/MgAl-LDH 含有丰富的有机官能团。 2) Gl/MgAl-LDH 能有效吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>, 在 20 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd<sup>2+</sup>溶液中 60 min 时即可达到吸附平 衡, 吸附量为 37.50 mg·g<sup>-1</sup>, 高于 MgAl-LDH 和 Gl。Gl/MgAl-LDH 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程符合拟二级动力学 模型及 Freundlich 模型, 最大吸附量达到 68.43 mg·g<sup>-1</sup>。

3) 表征结果表明 Cd<sup>2+</sup>被成功吸附到 Gl/MgAl-LDH 上, Gl/MgAl-LDH 去除 Cd<sup>2+</sup>的主要机理包括吸附沉 淀以及有机络合作用。

#### 参 考 文 献

- [1] CHEN J X, HUANG H, ZHANG C L, et al. The mechanism of Cd sorption by silkworm excrement organic fertilizer and its effect on Cd accumulation in rice[J]. Journal of Soils and Sediments, 2022, 22: 2184-2195.
- [2] PYRZYNSKA K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102795.
- [3] 贾郁菲,陈宏坪,李婧,等.甲壳生物质去除酸性矿坑水中镉的性能与机制[J].环境工程学报,2024,18(1):189-196.
- [4] LEE S Y, CHOI H J. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209; 382-392.
- [5] 刘栖萍, 王贵胤, 张世熔, 等. 铅、镉污染废水树皮类吸附材料的筛选[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1105-1115.
- [6] ABDELWAHAB O, FOUAD Y O, AMIN N K, et al. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava(*Psidium guajava*)leaves [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(2): 351-358.
- [7] MITRA T, DAS S K. Cr(VI) removal from aqueous solution using Psidium guajava leaves as green adsorbent: column studies [J]. Applied Water Science, 2019, 9(7): 153.
- [8] BEHERA U S, MISHRA P C, RADHIKA G B. Optimization of multiple parameters for adsorption of arsenic (III) from aqueous solution using Psidium guajava leaf powder[J] Water Science & Technology. 2022, 85(1): 515.
- [9] CAO Y H, ZHENG D J, ZHANG F, et al. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 102: 232-263.
- [10] SHAN R R, YAN L G, YANG K, et al. Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO<sub>3</sub>- and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al-CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 42-49.
- [11] ZHONG K, ZHANG C L, REN S W, et al. Remediation of soil in a deserted arsenic plant site using synthesised MgAlFe-LDHs[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 107(1): 167-174.
- [12] TAN Y H, YIN X Q, WANG C Y, et al. Sorption of cadmium onto Mg-Fe Layered Double Hydroxide (LDH)-Kiwi branch biochar[J]. Environmental Pollutants and Bioavailability, 2019, 31(1): 189-197.
- [13] LIAO W, ZHANG X, SHAO J G. Simultaneous removal of cadmium and lead by biochar modified with layered double hydroxide[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 235: 107389.
- [14] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure & Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [15] JUANG R S, CHEN M L. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(3): 813-820.
- [16] 曹青青. 类水滑石/生物炭复合材料对镉和苯酚污染土壤的修复研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [17] SHI M, ZHAO Z J, SONG Y R, et al. A novel heat-treated humic acid/MgAl-layered double hydroxide composite for efficient removal of cadmium: Fabrication, performance and mechanisms[J]. Applied Clay Science, 2020, 187: 105482.
- [18] 陈欣怡, 黄积武, 李创军, 等. 番石榴叶乙醇提取物的化学成分研究[J]. 药学研究, 2021, 40(7): 432-436.
- [19] LYU P, LI L F, HUANG X Y, et al. Pre-magnetic bamboo biochar cross-linked Ca Mg Al layered double-hydroxide composite: High-efficiency removal of As(III) and Cd(II) from aqueous solutions and insight into the mechanism of simultaneous purification[J]. Science of the Total Environment, 2022, 823: 153743.

(责任编辑:曲娜)

## Adsorption performance and mechanism of cadmium by guava leaf/MgAl-LDH composites

ZHU Yuqi<sup>1</sup>, YIN Juanjuan<sup>1</sup>, ZHONG Kai<sup>2</sup>, LU Dingtian<sup>1</sup>, GU Xinyi<sup>1</sup>, ZHANG Chaolan<sup>1,\*</sup>

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China

\*Corresponding author, E-mail: zhangcl@gxu.edu.cn

**Abstract** An environmentally friendly and novel composite adsorbent, Gl/MgAl-LDH, was obtained by Guava leaf (Gl) and MgAl-Layered double hydroxide (MgAl-LDH) composite with a co-precipitation method, and Gl/MgAl-LDH was used to adsorb cadmium (Cd) in solution. The adsorption performance of Gl/MgAl-LDH towards  $Cd^{2+}$  was investigated by adsorption kinetics and isotherm, its properties and adsorption mechanism were studied by different characterization instruments. The experimental results showed that Gl/MgAl-LDH could reach the adsorption equilibrium at 60 min, and the adsorption amount was 37.50 mg·g<sup>-1</sup>, which was higher than that of MgAl-LDH or Gl. Adsorption process of  $Cd^{2+}$  onto Gl/MgAl-LDH conformed to the proposed secondary kinetic and Freundlich models with a maximum adsorption amount of 68.43 mg·g<sup>-1</sup>. Characterization results showed that the complex reaction occurred between metal ions on LDH and organic functional groups on Gl, and LAD was successfully anchored on Gl surface. The appearance of the spectral peaks of elemental Cd in the XPS spectra of the adsorbed Gl/MgAl-LDH confirmed the effective adsorption of  $Cd^{2+}$  onto the material. The main mechanisms of  $Cd^{2+}$  removal by Gl/MgAl-LDH were adsorption precipitation and organic complexation. The results of this study provide a reference for the resource utilization of biomass as an adsorbent.

Keywords adsorption; biomass; MgAl-LDH; composites; cadmium; resource utilization