

AEP 作用下溶胶-凝胶法制备纤维素基炭气凝胶及其对水溶液中 Cu^{2+} 吸附性能

郑 磊, 李 劲, 刘洪波

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 以微晶纤维素为前驱物, 在表面活性剂异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯(AEP)作用下进行溶胶-凝胶反应, 经过真空冷冻干燥后得到纤维素气凝胶, 再在 600°C 惰性气氛中碳化反应制备成炭气凝胶。通过扫描电镜、BET 比表面测定和红外光谱表征制备的炭气凝胶孔隙结构及表面官能团, 并采用静态吸附法考察了炭气凝胶对水溶液中铜离子的吸附性能。结果表明, 溶胶-凝胶反应中的 AEP 能够有效调节和改进制备的炭气凝胶孔隙结构及其吸附性能。添加 2% 的 AEP 得到的纤维素凝胶制备炭气凝胶 CCA_2 孔隙结构发达、均匀, 具有 $655.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔容, 对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附容量最大可达到 86.27 mg/g , 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 吸附过程遵循准二级动力学方程。

关 键 词: 纤维素; 溶胶-凝胶; 炭气凝胶; 表面活性剂; 铜离子

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Carbon Aerogels Prepared Based on Sol-Gel Reaction of Cellulose Colloid with AEP and Its Adsorption of Copper Ions in Aqueous Solution

ZHENG Lei, LI Jin, LIU Hong-Bo

(College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A novel cellulose-based carbon aerogel with well-developed porous structure and surface group of hydroxyl was synthesized from cellulose aerogel by means of Sol-Gel reaction, freeze-drying and carbonization. In this preparation, cellulose was taken as carbon precursor and phosphate of polyoxyethylene isooctyl ether (AEP) was chosen as structure inducer of micelle in cellulose colloid. Thermal decomposition of the prepared cellulose aerogel was studied by TG technique; the properties of the prepared carbon aerogel, such as porous structure and function groups were characterized with SEM, N_2 adsorption-desorption isotherms and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Adsorption of copper ion onto the test samples in aqueous solution was investigated through a static adsorption method. Results show that AEP can obviously regulate the porous structure and improve the adsorption performance of the prepared samples. The optimal sample of the prepared carbon aerogel possesses predominant pore structure of three-dimensional network, with a surface area of $655.4 \text{ m}^2/\text{g}$ and total pore volume of $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$. The maximum copper ion adsorption capacity reached 86.27 mg/g in aqueous solution. In adsorption process, it is also found that the kinetics nicely follows pseudo-second-order rate expression, while the isotherm fits Langmuir model, displaying good adsorption properties. Therefore, the prepared carbon aerogel may have potential application in treatment of metal ion pollution in water. Meanwhile, the preparation strategies in this study provides

收稿日期: 2017-01-23; 收到修改稿日期: 2017-04-19

作者简介: 郑 磊(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhenglei_job@163.com

通讯作者: 李 劲, 教授. E-mail: ljnhd@hnu.edu.cn

a novel pathway for preparing carbon adsorbent with specific pore structure and functional groups on the surface.

Key words: cellulose; Sol-Gel; carbon aerogel; surfactant; copper ion

随着电子技术及其相关工业的飞速发展,大量含有铜离子的工业废水被直接排入江、河、湖泊中,造成严重的水质污染。重金属离子都具有很强的生物毒性,直接排入到水域后将严重破坏水生生物的生态环境,并通过食物链富集对人体健康造成伤害^[1]。目前,废水中重金属离子主要通过吸附、离子交换和薄膜分离等方法进行处理。其中吸附法具有操作简单、效率高和费用低等特点,是最理想的处理废水中重金属离子污染的方法,而开发低成本、高性能的金属离子吸附剂,是吸附法推广应用的关键。近年来,许多研究报道了不同类型的新型多孔材料作吸附剂处理水污染问题,如:无机材料、高分子材料、生物材料以及碳基材料^[2-5]。其中多孔炭材料具有碳素材料的优良的物化性质,而且环境相容性好、没有二次污染问题,用于水处理具有很多独特的优势。炭气凝胶是一类新型的多孔炭材料,具有高比表面积、低密度、耐酸碱性好和吸附容量高等优点,在环境修复和水污染处理方面具有很好的应用前景^[6]。制备炭气凝胶常用的方法是有机物溶胶-凝胶法^[7-8],如:以苯酚、甲醛为前驱物经过溶胶-凝胶反应、溶剂置换、超临界干燥、高温碳化等过程制备而成有机炭气凝胶。由于制备过程复杂、成本高、产率低,严重限制了炭气凝胶这类材料的广泛应用。近年来研究开发了一类新型的纤维素基炭气凝胶^[9-10],它既具有高比表面积、低密度、耐酸碱性和高吸附容量等特征,又具有原料成本低、制备过程相对简单的优点,在环境修复和污水治理等领域得到广泛关注^[11-12]。但是,由于纤维素气凝胶容易开裂、强度不高,在炭质化过程中凝胶中孔壁坍塌严重,制备的炭气凝胶孔隙结构不完善、产率低,难以获得高质量的炭气凝胶。

本工作取耐强碱性的表面活性剂异辛醇聚氧乙醚醚磷酸酯(AEP),作为乳化剂和结构导向剂促进纤维素胶体胶束化反应、凝胶化反应,提高了纤维素气凝胶的结构稳定性和残碳率,制备了一种新型高性能的纤维素基炭气凝胶,对水溶液中铜离子具有很强的吸附能力。

1 实验方法

1.1 纤维素基炭气凝胶的制备

将 NaOH、尿素和去离子水按质量比 7:12:81 合成 NaOH-尿素水溶液,取 100 mL 该溶液置于冷却

循环水浴锅中预冷到 -12°C ,加入微晶纤维素搅拌 10 min,得到透明的溶液后再加入 AEP 进行搅拌,将搅拌均匀的混合溶液在 5000 r/min 转速下离心 10 min,取上清液置于 50°C 恒温水浴中保温 4 h 进行凝胶反应,待溶液完全转化成凝胶后将其移置室温 25°C 老化处理 24 h,之后再进行真空冷冻干燥得到纤维素气凝胶,记为 CA_x (x 为 AEP 的百分量, w/v)。

将干燥后的纤维素气凝胶 CA_x 放入惰性气体保护的炭化炉中进行炭化处理,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 250°C ;再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 400°C ,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 并保温 2 h 后降至室温,得到纤维素基炭气凝胶,记为 CCA_x 。

1.2 样品的表征

使用 STA449C 型同步热分析仪(Netzsch, 德国)对纤维素气凝胶 CA_x 进行热重分析,用氩气作为保护气氛,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率,从室温升温至 800°C 。采用 S-4800 型场发射扫描电镜(Hitachi, 日本)观察纤维素基炭气凝胶 CCA_x 的微观形貌。通过 ASAP-3020 型气体吸附仪(Micromeritics, 美国)测定 CCA_x 的 N_2 吸附-脱附等温数据。 CCA_x 的比表面积由 BET 法计算得到,并由 t-plot 法测得微孔孔容,中孔孔容由总孔容减去微孔孔容得到。测试前样品在 180°C 脱气 8 h。

1.3 铜离子静态吸附

取 100 mL 铜离子溶液置于具塞锥形瓶中,加入 0.5 g 的 CCA_x ;然后将具塞锥形瓶置于水浴 25°C 恒温轻轻摇荡一段时间后,过滤溶液取滤液,用分光光度法测定滤液中铜离子浓度,按公式(1)计算 CCA_x 对铜离子的吸附量 Q_t 。

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

其中, Q_t 为平衡吸附量(mg/g); C_0 为溶液的初始浓度(mg/L); C_t 为 t 时间后溶液中铜离子浓度(mg/L); V 为溶液的体积(L); m 为吸附剂样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 纤维素气凝胶的热解炭化

图 1(a)为纤维素气凝胶 CA_x 的热重分析曲线,未加 AEP 的 CA_0 经 600°C 炭化后残碳率大约为 7%,而加 AEP 制备的 CA_2 、 CA_4 和 CA_6 经过 600°C 炭化处理后残碳率分别为 15%、18%和 22%,残碳率显著提高了。测试样品在 $30\sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围,失重率为 2%

左右,这主要是样品内部的结晶水蒸发所致;在 $250\sim 450^\circ\text{C}$ 范围,样品快速失重,从图中可以看到加 AEP 制备的 CA_2 、 CA_4 和 CA_6 均在 320°C 左右发生最大失重,而未加 AEP 制备的 CA_0 最大失重发生在 370°C 左右^[10,13-14],说明 AEP 对纤维素凝胶的热解反应产生了明显影响。在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 范围,随着温度升高样品失重率逐渐变缓,表明纤维素凝胶的炭化反应趋于完全。纤维素气凝胶炭化过程主要失重是与碳相连的 H 和 O 的去除造成的^[15],AEP 可能增加了溶胶-凝胶反应中纤维素分子的碳链的聚合度,降低碳与 H 和 O 结合强度,有利于炭化过程中 H 和 O 与碳原子断键后从纤维凝胶中去除,从而减少了炭化过程中碳的损失。同时由于纤维素分子有丰富的羟基,纤维素气凝胶(CA_x)炭化后可以在炭气凝胶(CCA_x)表面残留羟基官能团。红外分析表明不同比例 AEP 作用下制备的炭气凝胶 CCA_x 的红外谱图基本相似,如图 1(b)所示。可以看到在

1200 、 1600 以及 $3705\sim 3125\text{ cm}^{-1}$ 出现了明显的吸收峰,根据官能团红外特征峰的位置推测,纤维素基炭气凝胶表面存在有类似于酚羟基结构的 $-\text{OH}$ 基团。

2.2 纤维素基炭气凝胶的结构与性质

图 2 是制备的炭气凝胶(CCA_x)的 SEM 照片,从图中可以看出,未加 AEP 的纤维素凝胶制备的炭气凝胶 CCA_0 孔隙结构不均匀,网络骨架结构发生明显的坍塌;而加 AEP 的纤维素凝胶制备的炭气凝胶,如 CCA_2 、 CCA_4 和 CCA_6 ,网络孔隙结构发达,这主要是因为加入表面活性剂 AEP,能够增强纤维素气凝胶的三维孔隙骨架结构^[16],降低其在炭化过程中发生孔壁坍塌。由图 2(b)可以看出,AEP 添加量为 2% 的纤维素凝胶制备的炭气凝胶 CCA_2 ,其网络孔隙结构最好。当纤维素凝胶中 AEP 加入量增加到 4% 时,制备的炭气凝胶孔壁变厚,并且生成了块状聚集体,网络结构的连续性降低,如图 2(c)所示;

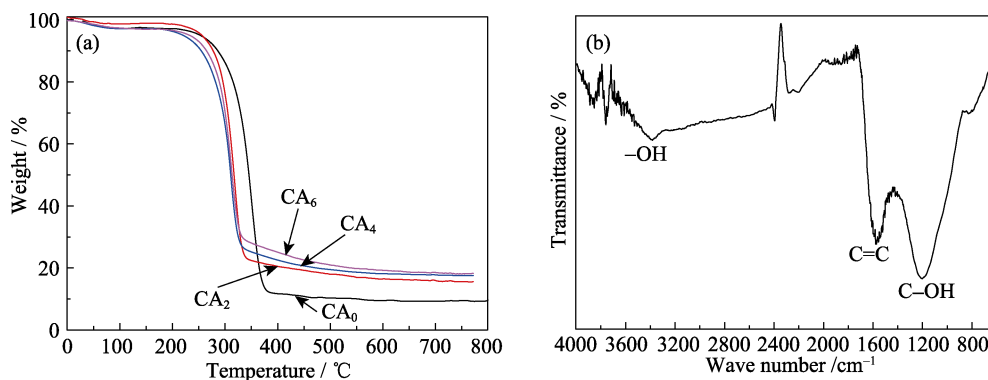


图 1 CA_x 的热重分析图(a)和 CCA_x 红外光谱图(b)

Fig. 1 TGA curves of CA_x (a) and FTIR spectrum of CCA_x (b)

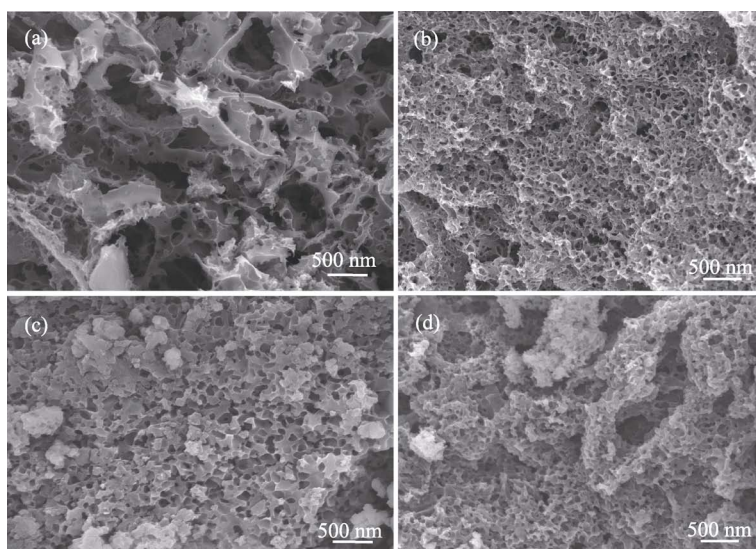


图 2 溶胶-凝胶反应中不同百分量(w/v)AEP 制备 CCA_x 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of CCA_x prepared from different ratios (w/v) of AEP in Sol-Gel reaction

(a) 0; (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%

而当 AEP 添加量增加到 6%时,炭气凝胶中块状聚集更加明显,如图 2(d)所示。这可能是纤维素溶胶-凝胶反应中, AEP 在纤维素胶体溶液中的临界浓度效应造成的结果。

图 3 为 CCA_x 在 77K 下的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布曲线,从图 3(a)可以看出, CCA_0 的吸附等温线属于典型的 I 型,当 P/P_0 较低时,吸附容量急剧增加;当 $P/P_0 < 0.1$ 时,吸附量已达到饱和和吸附量的 90%以上,此后吸附量趋于恒定,吸附与脱附基本重合,说明 CCA_0 的孔隙结构主要以微孔形式存在,且孔径分布比较集中。而 CCA_2 、 CCA_4 和 CCA_6 的吸附等温线均表现为 IV 型等温线特征。吸附等温线在相对压力 P/P_0 达到一定值时,发生明显的回滞现象,所有滞后环均在相对压力 0.85 以下闭合。说明 CCA_x 存在部分中孔使吸附质产生凝聚,当平衡压力达到饱和蒸汽压时,氮气在吸附剂表面发生凝聚使得吸附量迅速增大。从图 3(a)可以看到,随着纤维素凝胶中 AEP 的增加,所制备的炭气凝胶的吸附回滞环形状未发生明显变化,但其位置依次左移至较低相对压力区间,表明样品孔径逐渐变小。 CCA_x 的孔径变化如图 3(b)所示,孔结构参数如表 1 所示,以看出 CCA_2 、 CCA_4 和 CCA_6 的比表面积和平均孔径尺寸依次下降, CCA_2 的比表面积、总孔容和中孔孔容最大,说明纤维素溶胶

中 AEP 临界浓度约 2%,超过这一浓度溶胶中的胶束自聚集现象逐渐明显,阻碍纤维素凝胶形成网络孔隙结构,从而使得制备的炭气凝胶比表面积和孔容减小。

2.3 CCA_x 对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能

2.3.1 吸附容量与离子初始浓度的关系

市售活性炭(AC)和制备的炭气凝胶 CCA_x 在 25℃对不同浓度的 Cu^{2+} 溶液进行等温吸附,其吸附容量 Q_e 随 Cu^{2+} 溶液浓度的变化如图 4 所示。可以看到, CCA_2 、 CCA_4 和 CCA_6 对 Cu^{2+} 的吸附容量明显高于 AC 及 CCA_0 的吸附容量,这表明通过 AEP 对纤维素溶胶-凝胶反应的作用,可以有效改善制备炭气凝胶的孔隙结构,从而显著提高炭气凝胶对 Cu^{2+} 的容量。 CCA_2 对 Cu^{2+} 的吸附量最大可达到 86.27 mg/g,远高于其他样品对 Cu^{2+} 的吸附容量。虽然活性炭 AC 比表面积达 729.8 m^2/g ,高于 CCA_2 的比表面积,但 AC 对 Cu^{2+} 的最大吸附容量低于 CCA_x 的吸附容量,这主要是由于 AC 的孔径分布主要集中在微孔范围,而在溶液中微孔的吸附作用依赖于以大孔的通道作用和中孔的位阻选择作用,因此导致 AC 对铜离子的有效吸附作用减少; CCA_2 除了有微孔还有大量的中孔和大孔,这些丰富的孔结构有利于材料对 Cu^{2+} 产生有效吸附;此外, CCA_2 表面残留的羟基也有利于其对铜离子的吸附。

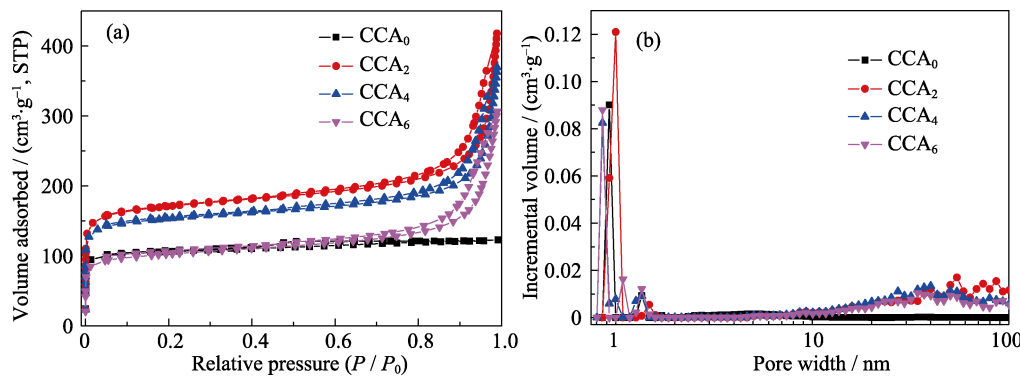


图 3 样品的 N_2 吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

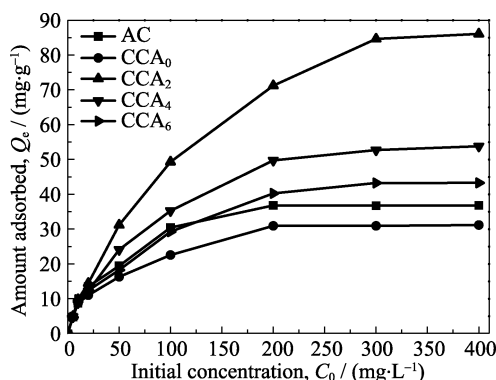
Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherms (a) and the pore size distribution curve (b) of samples

表 1 样品的物理性质分析

Table 1 Analysis of the physical properties of samples after carbonization

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{tot}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mes}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_a^*/nm
CCA_0	476.9	0.2580	0.1777	0.0803	2.16
CCA_2	655.4	0.7324	0.3137	0.4187	4.87
CCA_4	523.5	0.5106	0.1740	0.3366	3.94
CCA_6	401.2	0.4875	0.1654	0.3221	3.21
AC	2729.8	1.8130	1.7672	0.0458	2.65

D_a^* : Mean porous size

图 4 AC 和 CCA_x 对 Cu^{2+} 的吸附等温线Fig. 4 Adsorption isotherm of Cu^{2+} on CCA_x and AC

2.3.2 水溶液中 Cu^{2+} 在 CCA_2 上的吸附机理

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型^[17-18]对 Cu^{2+} 在 CCA_2 上的吸附等温线进行拟合分析, 两种吸附等温线模型的数学表达式分别如式(2)和(3)所示:

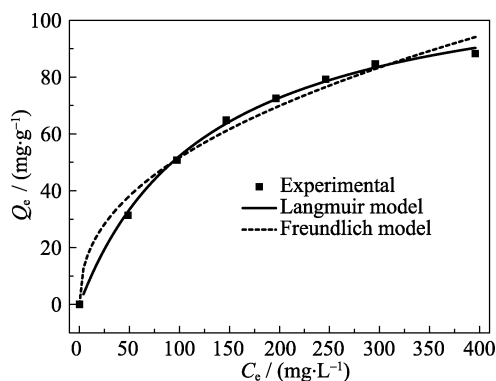
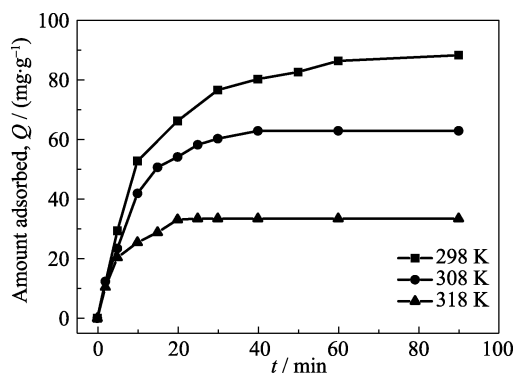
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{K_1}{Q_m} \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (3)$$

式中 $Q_e(\text{mg/g})$, $Q_m(\text{mg/g})$ 分别为平衡吸附量和饱和吸附量, $C_e(\text{mg/L})$ 为吸附平衡时溶液浓度, K_1 为 Langmuir 等温吸附方程式的常数, K_f 和 n 为 Freundlich 吸附方程常数。

等温吸附拟合曲线如图 5 所示, 从图中可以看到 CCA_2 对 Cu^{2+} 的等温吸附数据符合 Langmuir 等温吸附模型, 其相关性系数 R^2 为 0.9952。依据 Langmuir 模型吸附方程计算 Cu^{2+} 的最大吸附量为 89.74 mg/g, 接近实验值 86.27 mg/g。因此可以认为 Cu^{2+} 是以单分子层状态吸附于 CCA_2 上。

不同温度下, CCA_2 对 Cu^{2+} 的吸附动力学曲线如图 6 所示, 溶液中 Cu^{2+} 离子浓度为 400 mg/L。从图

图 5 CCA_2 吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合曲线Fig. 5 Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption of Cu^{2+} onto the CCA_2 图 6 不同温度下 CCA_2 吸附 Cu^{2+} 的吸附容量与吸附时间的关系Fig. 6 Effect of contact time on adsorption of Cu^{2+} onto CCA_2 at different temperatures

6 可以看出, 升高温度可以加快 CCA_2 达到对 Cu^{2+} 吸附的平衡, 这是因为随着温度升高, Cu^{2+} 运动更加剧烈, 加上由样品丰富孔径结构起到的传质作用促进 Cu^{2+} 在吸附剂孔内的扩散; 同时升高温度有利于 CCA_2 表面的官能团对 Cu^{2+} 产生化学吸附。但是随着温度升高, CCA_2 对 Cu^{2+} 的吸附量显著下降, 这说明该吸附过程是个放热过程。

对图 6 中的动力学实验数据按照准一级速率方程和准二级速率方程进行模拟^[19-20], 如式(4)和(5)所示。

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

其中 Q 和 Q_e 分别表示 t 时刻 CCA_2 对 Cu^{2+} 的吸附量和平衡吸附量; k_1 , k_2 分别为一级速率方程和二级速率方程的常数。以 $\lg(Q_e - Q)$ 对 t , t/Q 对 t 作图如图 7(a)和(b)所示, 根据直线的斜率和截距计算得到 k_1 和 k_2 的值列于表 2, 从中可以知到不同温度条件下实验数据与准二级速率方程的相关性非常高, R^2 都接近于 1。由准二级速率方程计算出的平衡吸附量非常接近实验数据, 因此可以认为 Cu^{2+} 在 CCA_2 上吸附的动力学过程符合准二级速率方程。

3 结论

以纤维素为前驱物, 通过溶胶-凝胶、真空冷冻干燥和炭化反应, 成功的制备了一种新型的纤维素基炭气凝胶。实验表明, 表面活性剂 AEP 可以有效的改进纤维素气凝胶的结构和性质, 提高其碳化产物的残碳率, 制备的炭气凝胶具有发达均匀孔隙结构, 并且在表面残留羟基官能团。实验中制备的纤维素基炭气凝胶 CCA_2 比表面积和孔容大, 具有合

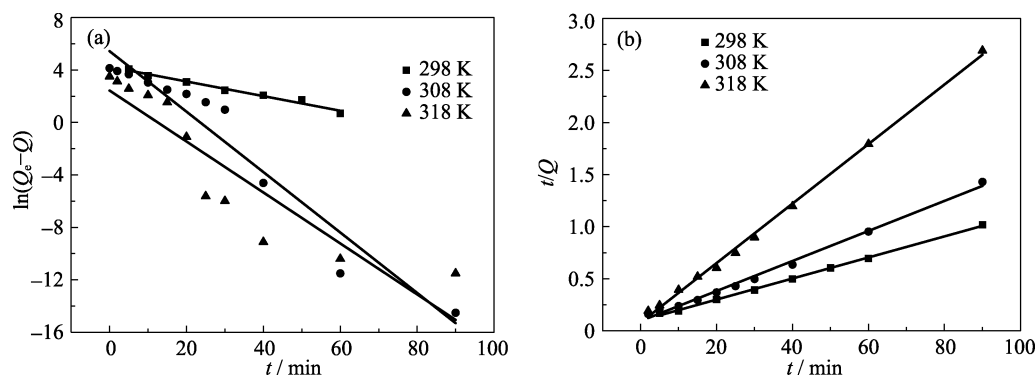
图 7 Cu^{2+} 在 CCA_2 上的准一级(a)和准二级方程吸附曲线图(b)Fig. 7 Pseudo-first-order model (a) and pseudo-second-order model (b) for the adsorption of Cu^{2+} onto the CCA_2

表 2 准一级和准二级的反应速率常数

Table 2 Constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

Temp./K	$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g})^{-1}$	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		k_1/min^{-1}	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g})^{-1}$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g})^{-1}$	R^2
298	86.27	0.0552	69.57	0.8758	0.00333	90.91	0.9998
308	61.34	0.0675	42.57	0.7534	0.00302	65.24	0.9998
318	30.02	0.0984	40.12	0.7018	0.00319	32.25	0.9996

适的微孔、中孔以及大孔分布, 对水溶液中 Cu^{2+} 产生良好的吸附作用, 吸附容量可达 86.27 mg/g, 有望作为新型的碳质吸附剂应用于水的金属离子污染处理。本研究的实验工艺可为新型功能性炭气凝胶的制备提供新的方法和思路。

参考文献:

- [1] DONG Z H, ZHANG F, WANG D, *et al.* Polydopamine-mediated surface functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **224**: 88–93.
- [2] ZHAO Z Q, CHEN X, YANG Q, *et al.* Selective adsorption toward toxic metal ions results in selective response: electrochemical studies on a polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemical Communications*, 2012, **48(16)**: 2180–2182.
- [3] CHEN Y Q, CHEN L B, BAI H, *et al.* Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(6)**: 1992–2001.
- [4] CHEN Y N, GAO L, HE M F, *et al.* High-capacity polyvinyltetrazole-grafted chelating resin for adsorption of heavy metal ions. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, **35(7)**: 1596–1602.
- [5] WEI J W, WANG J H, ZHAO S S, *et al.* Synthesis and copper(II) affinity performance of amidoxime functionalized mesoporous silica. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(5)**: 449–453.
- [6] HAJAR M. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **300**: 98–118.
- [7] XU F, XU J, XU H J, *et al.* Fabrication of novel powdery carbon aerogels with high surface areas for superior energy storage. *Energy Storage Materials*, 2017, **7**: 8–16.
- [8] ANDREA F, ANNA H, NICOLA H. Impact of surfactants and acids on the Sol–Gel synthesis of MgO aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, **106**: 133–139.
- [9] BARTOSZ G, CLAUDIA H, SANDRINE B F, *et al.* Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels. *Carbon*, 2010, **48(8)**: 2297–2307.
- [10] MENG Y J, TIMOTHY M Y, LIU P Z, *et al.* Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material. *Cellulose*, 2015, **22(1)**: 435–447.
- [11] CHEN H, WANG X X, LI J X, *et al.* Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(11)**: 6073–6081.
- [12] HAN S J, SUN Q F, ZHENG H H, *et al.* Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution. *Carbohydrate Polymers*, 2016, **136**: 95–100.
- [13] JANG B, YANG K, QUAN B, *et al.* Simple synthesis of thin-layered hollow carbon nanostructures by the direct pyrolysis of surfactants. *Materials Letters*, 2013, **104**: 68–71.
- [14] BOBER P, KOVAROVA J, PFLEGER J, *et al.* Twin carbons: the carbonization of cellulose or carbonized cellulose coated with a conducting polymer, polyaniline. *Carbon*, 2016, **109**: 836–842.
- [15] WU Q L, PAN N, DENG K M, *et al.* Thermogravimetry-mass spectrometry on the pyrolysis process of lyocell fibers with and without catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 2008, **72(2)**: 222–228.
- [16] DAVIDOVICH P M, BARBUT S, MARANGONI A G. The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 2015, **127**: 355–362.
- [17] HO Y S, HUANG C T, HUANG H W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 2002, **37(12)**: 1421–1430.
- [18] DENG S B, TING Y P. Fungal biomass with grafted poly (acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption. *Langmuir*, 2005, **21(13)**: 5940–5948.
- [19] HAMEED B H, AHMAD A A, AZIZ N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 2007, **133(1/2/3)**: 195–203.
- [20] HO Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 2006, **40(1)**: 119–125.