

聚多巴胺改性双醛壳聚糖的制备及其吸附性能

金海军, 陈泽世, 李丽丽, 杨文菊, 唐雨霞, 王浩*

(安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 以壳聚糖(CS)为基材, 采用高碘酸钠选择性氧化制备了双醛壳聚糖(DCS), 再通过接枝聚多巴胺(PDA)制得了环保型聚多巴胺/双醛壳聚糖(PDA/DCS)。采用 SEM、FTIR、N₂ 吸附-脱附、XRD 对两种改性壳聚糖进行了表征, 并测试了其对胭脂红的吸附性能。结果表明, CS 被高碘酸钠氧化后引入的活性基团醛基可与 PDA 产生共价结合, 选择性氧化有效提高了 DCS 和 PDA/DCS 的吸附效果; 与原 CS 相比, DCS 结晶度明显下降, 孔隙率和比表面积提高, PDA/DCS 呈现较密集的多孔结构。DCS 和 PDA/DCS 对胭脂红的吸附过程均遵循准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型; 但与 DCS 相比, PDA/DCS 的吸附速率及吸附量明显提升, 当染料初始质量浓度为 700 mg/L 时, PDA/DCS 最大单分子层吸附量可达到 1194.4 mg/g, 且经过 5 次循环使用后, 其吸附量仍达到 616.90 mg/g。

关键词: 壳聚糖; 高碘酸钠; 聚多巴胺; 吸附; 胭脂红; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0371-09

Preparation and adsorption properties of polyamine modified dialdehyde chitosan

JIN Haijun, CHEN Zeshi, LI Lili, YANG Wenju, TANG Yuxia, WANG Hao*

(College of Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, Anhui, China)

Abstract: An environmental-friendly polydopamine modified dialdehyde chitosan (PDA/DCS) was synthesized by polydopamine (PDA) grafted with dialdehyde chitosan (DCS), which was prepared *via* sodium periodate selective oxidation of chitosan (CS). The two kinds of modified chitosan were then characterized by SEM, FTIR, N₂ adsorption-desorption and XRD, followed by investigation on their adsorption performance for carmine. The results revealed that the active aldehyde group generated by sodium periodate oxidization of CS could covalently bind to PDA, and the selective oxidation could effectively improve the adsorption performance of both DCS and PDA/DCS. Compared with the unmodified CS, DCS exhibited decreased crystallinity and increased porosity and specific surface area, while PDA/DCS displayed a dense porous structure. The adsorption processes of carmine by both DCS and PDA/DCS followed the quasi-second-order kinetic equation and Langmuir isothermal model. Moreover, the adsorption rate and capacity of PDA/DCS were significantly enhanced in comparison to those of DCS. The maximum monolayer adsorption capacity of PDA/DCS reached 1194.4 mg/g when the initial mass concentration of dye was 700 mg/L. PDA/DCS still kept an adsorption capacity of 616.90 mg/g even after five recycles.

Key words: chitosan; sodium periodate; polydopamine; adsorption; carmine; water treatment technology

随着中国现代工业体系的逐步完善, 随之产生的工业废水带来严重的水污染问题, 其中, 纺织行业产生的印染废水污染十分严重^[1-2]。印染废水成分复杂, 包括有机染料、重金属、各种添加剂等, 对

环境污染和人体健康危害大^[3], 因此, 印染废水的处理迫在眉睫。目前, 印染废水处理方式主要有生物法、催化降解法、氧化法、吸附法等, 而吸附法由于其成本低、使用便捷、可再生等优点受到人们

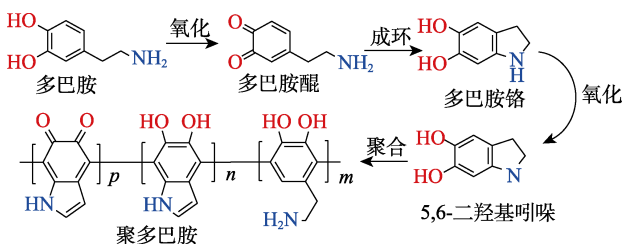
收稿日期: 2022-07-08; 定用日期: 2022-09-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220633

基金项目: 科技部“科技助力经济 2020”重点专项项目(国科发资[2020]151号); 安徽省科技重大专项项目(202103a06020005)

作者简介: 金海军(1994—), 男, 硕士生, E-mail: 3025650687@qq.com。联系人: 王浩(1978—), 女, 副教授, E-mail: haozjje@ahau.edu.cn。

的广泛关注^[4]。随着人们对环境保护意识的增强,开发经济高效、绿色环保的新型生物质吸附剂成为水污染处理的研究热点之一。

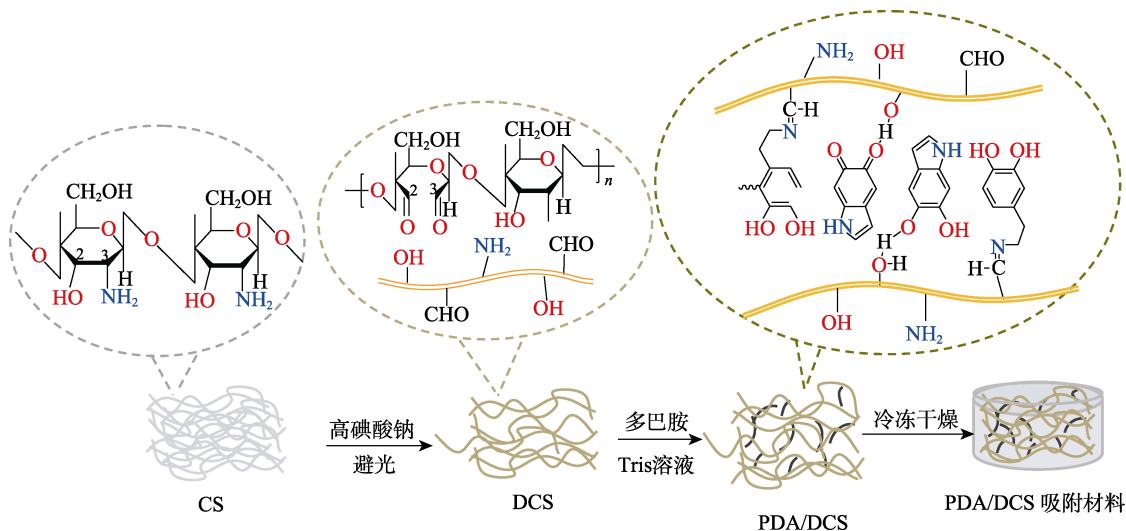
壳聚糖(CS)作为一种具有储量大、无毒易降解且吸附性能较好等诸多优点的天然高分子材料,被广泛应用于处理染料废水、重金属废水等领域^[5-6]。但CS由于结晶度高、溶解性较差等缺点,限制了其作为吸附剂在水处理中的应用,常采用化学改性法提高其溶解性或反应活性。多巴胺是海洋贻贝体内分泌的黏性蛋白中的主要成分,含有丰富的邻苯二酚和氨基基团^[7]。多巴胺能在弱碱环境下自聚合,经过复杂的反应过程形成聚多巴胺(PDA,多巴胺氧化自聚合示意图如下所示)^[8]。因PDA具有极强的黏附性,在其他材料表面易形成PDA涂层,其分子中胺基质子化或酚羟基去质子化后可与染料分子产生静电作用,同时PDA丰富的苯系结构也可通过 $\pi-\pi$ 堆叠作用吸附废水中的染料^[9]。



同属生物质材料的CS和多巴胺是一种理想的环境友好型吸附材料,两者的复合可获得更为丰富的活性基团,有望增强对染料及金属离子的吸附作

用和螯合作用,但CS和PDA结合时常需加入有机试剂作为交联剂、偶联剂,或反应过程需要特殊要求,以制备稳定的复合吸附材料。翟琳琳^[10]使用戊二醛作为交联剂,在羧甲基壳聚糖表面接枝PDA,制备微球吸附剂吸附甲基橙染料,最大吸附量可达206 mg/g;GUO^[11]以CS、多巴胺为原料,戊二醇为偶联剂,交联反应合成多巴胺壳聚糖基气凝胶,对Cr(VI)、Pb(II)的最大吸附量分别为374.4和441.2 mg/g;曲今彦等^[12]通过紫外光催化法在CS上引入PDA进行改性,制备了CS-PDA水凝胶,对双氯芬酸钠的最大吸附量为333.2 mg/g。目前,常用的化学交联剂(戊二醛、环氧氯丙烷等)往往具有毒性,容易对水体造成二次污染;而紫外光催化反应的制备过程较为复杂,且成本较高,不利于工业应用。

本文以CS为基体,采用温和高效的高碘酸盐氧化法对CS链葡萄糖基上的C2、C3位进行开环氧化,制备双醛基壳聚糖(DCS)。本课题组前期研究^[13]发现,随着高碘酸钠氧化程度的增加,DCS相对分子质量(简称分子量)不断下降,使其活性基团可及度提高并改善了溶解性。在此基础上,利用接枝改性法在无交联剂条件下直接引入PDA进一步制备PDA/DCS吸附材料,选择性氧化CS及DCS与PDA的反应示意图如下所示。以偶氮类染料胭脂红为模拟染料废水,通过测定DCS、PDA/DCS对染料废水的吸附性能,探讨其吸附机理,旨在开发出一种制备工艺简单、环保且可高效去除偶氮类染料的吸附材料。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CS(脱乙酰度为95%)、盐酸多巴胺(DA), AR,上海麦克林生化科技有限公司;高碘酸钠, AR,上海展云化工有限公司;乙二醇、胭脂红、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、透析袋(截留分子量8000~

14000), AR, 国药集团化学试剂有限公司;冰醋酸(CH_3COOH), AR, 西陇化工股份有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), AR, 上海泰坦科技有限公司;氢氧化钠(NaOH)、浓盐酸(质量分数为36%~38%), AR, 天津化学试剂三厂;24孔细胞培养板,合肥志宏泰克生物技术有限公司。

JK-500DB型超声波清洗器,合肥金尼克超声波

公司; BenchTop Pro 型冷冻干燥机, 美国 SP 公司; UV-4802S 型紫外-可见分光光度计, 上海尤尼柯仪器有限公司; Bruker TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; S4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; MXPAHF 型 X 射线衍射仪, 日本玛珂公司; Vario EL Cube 全自动元素分析仪, 德国元素分析系统公司; ASAP 2460 型全自动比表面及孔径分析仪, 美国麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司。

1.2 PDA/DCS 吸附材料的制备

1.2.1 DCS 的制备

分别称取 5 份 2.5 g 的 CS 置于 5 个盛有 100 mL 质量分数为 1% 的冰醋酸溶液中, 磁力搅拌 3 h 直至 CS 完全溶解; 分别向上述溶液中加入 0、0.4、0.8、1.6、3.2 g 高碘酸钠 (即质量浓度为 0~32 g/L), 立即避光搅拌反应 3 h 后, 加入 10 mL 0.1 mol/L 的乙二醇溶液终止反应。将终止反应后的溶液倒入透析袋中于去离子水中透析 3 d, 再将溶液置于 -80 °C 下冷冻 12 h 后, 放入冷冻干燥机中干燥 3 d, 制得约 2 g 轻质的 DCS 吸附材料, 密封保存。

1.2.2 PDA/DCS 的制备

称取 3.03 g (0.025 mol) Tris 于烧杯中, 加入适量的去离子水充分溶解后, 再用 1 mol/L 的稀盐酸调节 pH 至 8.5, 移至 500 mL 容量瓶中定容, 配成 0.05 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲溶液。称取 DA 0.3 g (0.002 mol) 置于烧杯中, 加入 20 mL 的 Tris-HCl 缓冲液, 搅拌溶解后静置反应 3 h, 直至溶液变为棕褐色, DA 聚合形成 PDA。称取 0.3 g 经过质量浓度为 16 g/L 高碘酸钠氧化制得的 DCS 置于 60 mL 质量分数为 1% 的冰醋酸溶液中搅拌充分溶解后, 倒入上述棕褐色的 PDA 溶液中, 并加入 20 mL 无水乙醇, 静置反应 12 h。将反应后的溶液装进透析袋中透析 3 d 后, 将其倒入 24 孔细胞培养板, 经 -80 °C 下冷冻 12 h 后, 放入冷冻干燥机中干燥 3 d, 制得约 2.4 g 轻质的 PDA/DCS 吸附材料, 密封保存。

1.3 DCS 氧化度测定

利用元素分析仪测定高碘酸钠氧化制得的 DCS 中的 C、N 元素含量, 通过下式^[14]计算 DCS 的氧化度:

$$F_{\text{OX}} = [w(\text{N})(2F_{\text{A}} + 6) - w(\text{C})] / [w(\text{C})(F_{\text{A}} - 1)] \quad (1)$$

式中: F_{OX} 为 DCS 的氧化度, %; $w(\text{N})$ 为 DCS 中 N 元素的质量分数, %; $w(\text{C})$ 为 DCS 中 C 元素的质量分数, %; F_{A} 为原 CS 中乙酰氨基的质量分数, 为 5%。

1.4 密度与孔隙率测定

采用液体置换法^[15]测定吸附材料的密度和孔隙率, 无水乙醇用作替换溶剂。DCS 与 PDA/DCS 吸附材料的密度与孔隙率按下式计算:

$$d = W_0 / (V_2 - V_3) \quad (2)$$

$$P / \% = (V_1 - V_3) / (V_2 - V_3) \times 100 \quad (3)$$

式中: d 为吸附材料的密度, mg/cm^3 ; P 为吸附材料的孔隙率, %; W_0 为吸附材料的质量, mg ; V_1 为仅有无水乙醇时的体积, L; V_2 为浸入吸附材料后的体积, L; V_3 为将吸附材料从量筒中取出剩余的无水乙醇体积, L; $(V_2 - V_1)$ 和 $(V_1 - V_3)$ 分别为吸附材料的骨架和孔的体积, L。

1.5 比表面积及孔径测试

使用全自动比表面及孔径分析仪测定吸附材料的比表面积及孔径。

1.6 形态结构表征

SEM: 样品喷金处理后通过扫描电子显微镜进行微观形貌分析, 扫描电压 15 kV。FTIR: 采用 KBr 压片法对样品的红外光谱进行测定, 扫描范围为 400~4000 cm^{-1} , 扫描 120 次。XRD: 管电压 36 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围 2θ 为 5°~80°, 扫速为 2 (°)/min。

1.7 染料吸附实验

将胭脂红粉末溶解于去离子水中配成质量浓度为 100~700 mg/L 的胭脂红溶液, 分别将 0.02 g DCS 与 PDA/DCS 投入到 50 mL 胭脂红溶液中, 振荡吸附一定时间后, 测定上清液在最大吸收波长 510 nm 处的吸光度 (标准曲线方程为: $y = 0.0066x + 0.1112$, $R^2 = 0.9997$)。通过控制变量, 探究胭脂红溶液 pH、温度、吸附时间、胭脂红溶液初始质量浓度对吸附效果的影响。吸附剂对染料的吸附量按下式计算:

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) V / m \quad (4)$$

式中: q_t 为吸附 t 时刻对应的胭脂红的吸附量, mg/g ; ρ_0 与 ρ_t 分别为胭脂红溶液初始质量浓度和吸附平衡时的质量浓度, mg/L ; V 为胭脂红溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

1.8 PDA/DCS 的重复使用性能实验

将吸附平衡后的 PDA/DCS 在 2500 r/min 离心 2 min 后分离出来, 浸泡在 100 mL 0.1 mol/L 的 HCl 溶液进行脱附, 脱附平衡后用去离子水洗涤至中性, 取出后于 60 °C 烘箱干燥至恒重, 再将其进行下一次吸附实验。重复上述操作进行脱附再生使用 5 次, 按下式计算吸附率:

$$R / \% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100 \quad (5)$$

式中: R 为吸附率, %; ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附初始和吸附平衡的染料质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 高碘酸钠氧化对 DCS 和 PDA/DCS 吸附性能的影响

在胭脂红初始质量浓度 100 mg/L 、温度 25 °C、pH=5、吸附时间 3 h 条件下, 不同高碘酸钠质量浓度对 DCS 的氧化度以及 DCS 和相应 PDA/DCS 材料对

胭脂红吸附性能的影响, 结果如图 1 所示。其中, 高碘酸钠质量浓度为 0 时, 表示为原 CS 和 PDA/CS 吸附材料。

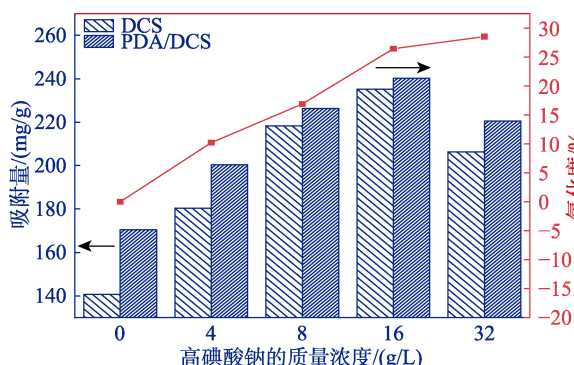


图 1 不同氧化度的 DCS 以及接枝 PDA 后 PDA/DCS 对胭脂红吸附性能的影响

Fig. 1 Effects of DCS with different oxidation degrees and grafted PDA on adsorption of carmine

根据文献^[16]可知, 每氧化 1 mol CS 的氨基葡萄糖会生成 2 mol 醛基, 因而, DCS 氧化度可间接反映醛基生成量。由图 1 可见, 随着高碘酸钠质量浓度的提高, CS 氧化度开始明显上升, 醛基含量不断提高; 当高碘酸钠质量浓度为 32 g/L 时, 其氧化度增幅不明显, 这可能是由于生成的醛基含量较高时, 醛基与附近糖单元上的氨基和羟基等可形成分子内或分子间中间体, 会阻碍氧化反应的进行。

从图 1 中还可见, 与原 CS 相比, DCS 对胭脂红的吸附量明显增加, 说明选择性氧化可以有效提高 CS 对胭脂红的吸附效果, 这主要是由于—CHO 的增加以及氧化降解所产生的活性基团可及度提高; 引入富含活性基团的 PDA 可进一步增加 DCS 的吸附能力, 而 PDA/DCS 较 DCS 对染料的吸附量更佳。此外, DCS 和 PDA/DCS 的吸附量随氧化度增加均明显提升, 但当氧化度达到 26% 以上时, 两者的吸附效果均有所下降, 可能是 CS 经较大程度氧化后结构松散, 且醛基较多时易与本身基团产生自交联^[17], 反而不利于吸附作用。因此, 选用高碘酸钠质量浓度为 16 g/L, 此时 DCS 和 PDA/DCS 吸附效果最佳。

2.2 SEM 及孔隙率、比表面积、孔径分布分析

CS、DCS 和 PDA/DCS 的 SEM 如图 2 所示, 其中各吸附材料的密度与孔结构测试结果如图 3 和表 1 所示。由图 2 可见, CS 在冷冻干燥后表面存在少量的褶皱, 由于其具有较高的黏度及分子量, CS 表面孔隙较少; 与 CS 相比, DCS 表面呈现出片层状多孔结构, 且孔与孔之间相互贯穿, 说明在对 CS 的 C2、C3 位置选择性氧化后, 发生一定的降解, 结构开始孔隙化; 由图 2e、f 可以看出, DCS 和 PDA 分子链之间作用形成的片层相互链接, 内部孔隙数

量进一步增加; 同时 PDA 的引入也使 PDA/DCS 表面变得粗糙^[12]。由图 3 可见, DCS、PDA/DCS 吸附材料孔径分布大部分集中在 40~100 nm, 说明两种材料均以大孔结构为主, 其中 PDA/DCS 孔径相对偏小一些, 这与 SEM 结果基本一致。从表 1 可知, 相比原 CS, DCS 密度下降而孔隙率和比表面积明显上升, 分别提升到 90% 和 46.26 m²/g, 这有利于 DCS 吸附位点的增加; 而 PDA/DCS 的孔隙率和比表面积增至 95% 和 51.78 m²/g。由上述分析可见, 构筑丰富的孔道结构和较高的比表面积可进一步促进 PDA/DCS 吸附材料对染料的吸附。

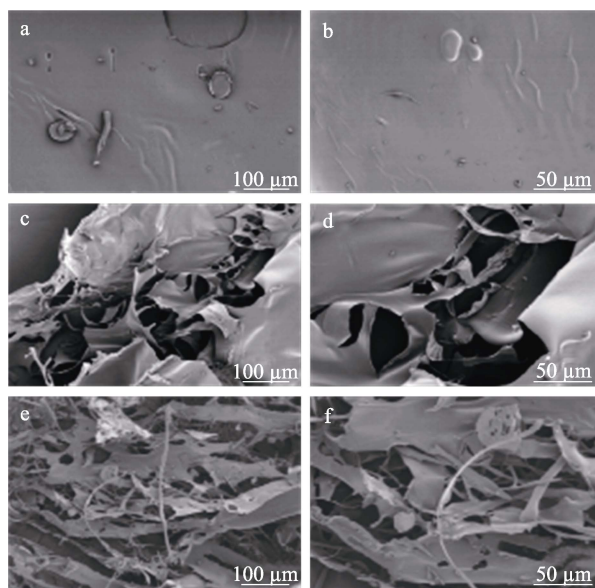


图 2 CS (a, b)、DCS (c, d) 和 PDA/DCS (e, f) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CS (a, b), DCS (c, d) and PDA/DCS (e, f)

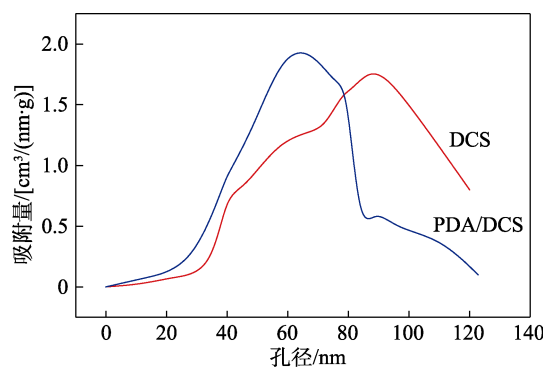


图 3 DCS、PDA/DCS 的孔径分布

Fig. 3 Pore diameter distribution of DCS and PDA/DCS

表 1 DCS 与 PDA/DCS 的密度、孔隙率和比表面积
Table 1 Density, porosity and specific surface area of DCS and PDA/DCS

吸附材料	密度/(mg/cm ³)	孔隙率/%	比表面积/(m ² /g)
CS	15.57	68	10.33
DCS	11.24	90	46.26
PDA/DCS	10.53	95	51.78

2.3 FTIR 分析

CS、DCS、PDA/DCS 的 FTIR 谱图如图 4 所示。

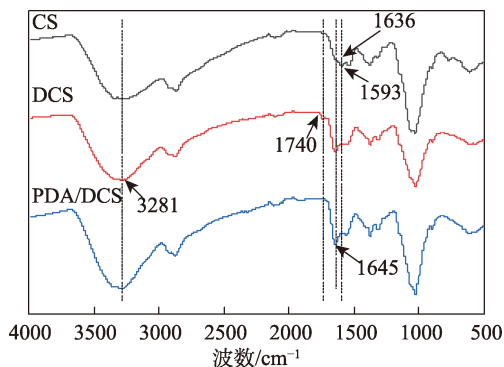


图 4 CS、DCS 与 PDA/DCS 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of CS, DCS and PDA/DCS

由图 4 可见, CS 在 1632 和 1593 cm^{-1} 为酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和属于酰胺 II 带的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动峰; 经氧化后的 DCS 除了具有以上 CS 的特征吸收峰外, 在 1740 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 归属于醛基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[18], 这证明了 CS 被成功氧化。与 DCS 的红外谱图相比, PDA/DCS 在 1645 cm^{-1} 处吸收峰明显加强, 而在 1740 cm^{-1} 处归属于醛基的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰明显减弱, 这主要归因于 DCS 的醛基与 PDA 发生了席夫碱反应生成新的 $\text{C}=\text{N}$ 键与 1645 cm^{-1} 附近吸收峰产生重叠^[19]。此外, DCS 在 3281 cm^{-1} 处归属于羟基 $-\text{OH}$ 的宽吸收峰, 在 PDA/DCS 谱图中向高波数发生细微偏移, 强度略增强, 可能是由于 DCS 与 PDA 分子内氢键作用所致。

2.4 XRD 分析

CS、DCS、PDA/DCS 的 XRD 衍射谱图如图 5 所示。

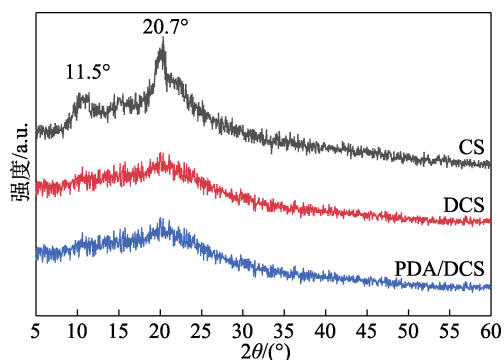


图 5 CS、DCS 与 PDA/DCS 的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of CS, DCS and PDA/DCS

由图 5 可见, CS 在 $2\theta=11.5^\circ$ 、 20.7° 处有两个明显的衍射峰, 分别对应 CS 结晶形态 I 的 (020) 晶面和结晶形态 II 的 (100) 晶面^[20]。与 CS 相比, DCS 的特征衍射峰的强度明显下降, 特别在 $2\theta=11.5^\circ$ 处

特征峰基本消失, 而 $2\theta=20.7^\circ$ 处变成弱而宽的峰。说明氧化后 CS 分子内部大量氢键被破坏, 结构有序性大大降低, 结晶度下降明显^[17], DCS 结构变得疏松, 染料更易进入, 有利于提高其吸附性能。与 DCS 相比, PDA/DCS 仍是 DCS 的晶形结构, 且特征峰强度无明显变化。这是由于 PDA 以无定形为主^[21], 引入会降低 DCS 的结晶度, 但 DCS 与 PDA 之间的共价和非共价结合使复合产物结晶度有所增加, 最终导致 PDA/DCS 结晶度变化不大, 其多孔结构仍较稳定, 但吸附活性位点增加, 吸附性可进一步提高。

2.5 DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红的吸附性能分析

2.5.1 pH 与温度对吸附性能的影响

按 1.7 节步骤, 在胭脂红初始质量浓度为 300 mg/L , 吸附时间 5 h 条件下, 测定 DCS 和 PDA/DCS 分别在不同 pH 或不同温度下对胭脂红溶液的吸附曲线, 结果如图 6 所示。

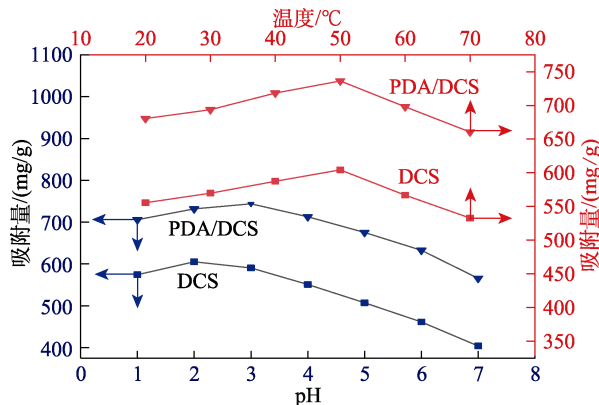


图 6 不同 pH 与温度对 DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的影响
Fig. 6 Effects of different pH and temperature on adsorption of carmine by DCS and PDA/DCS

由图 6 可知, pH 在 1~7 内, DCS 和 PDA/DCS 随 pH 的增加其吸附量变化趋势基本一致, 但 PDA/DCS 的吸附量明显高于 DCS, 主要因为 PDA/DCS 反应位点和活性基团数量优于 DCS。DCS 在 pH 为 2 时对胭脂红的吸附性最佳, 其吸附量为 605.2 mg/g ; 而继续增加 pH 趋向中性时, DCS 的吸附量逐渐下降, 这是由于当 pH 较高时, DCS 分子上的氨基和羟基去质子化, 会降低对胭脂红的吸附能力。与 DCS 相比, PDA/DCS 在 pH 为 3 时吸附性最佳, 其吸附量为 743.8 mg/g 。可见 PDA/DCS 的最适吸附 pH 较 DCS 有所变化, 这可能是由于接枝 PDA 后, 在 DCS 分子链中引入了大量的苯醌、氨基和羟基, 增加了静电吸引和氢键作用等; 此外, PDA 的芳香环结构是一个共轭体系, 含有丰富的 π 电子云^[22], 能与胭脂红结构中萘环上的 π 电子之间形成 $\pi-\pi$ 相互作用力, 最终导致吸附胭脂红分子的 pH 适用区间有所

提高。

由图 6 还可见,随着吸附温度的升高,DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红的吸附量均呈现先增加后减少的趋势。随着温度升高,染料分子的运动速率加快,增加了与 DCS 和 PDA/DCS 表面活性基团的反应机会,吸附量升高;当温度为 50 °C 时,两种吸附材料吸附效果均为最佳;但当吸附温度继续升高,可能会伴有解吸反应的进行,吸附剂的吸附量反而有所下降。

2.5.2 吸附动力学模型分析

按 1.7 节步骤,在胭脂红初始质量浓度为 300 mg/L, pH=3, 温度 50 °C 条件下,测定 DCS 和 PDA/DCS 在不同吸附时间下的吸附量变化曲线,结果如图 7 所示。

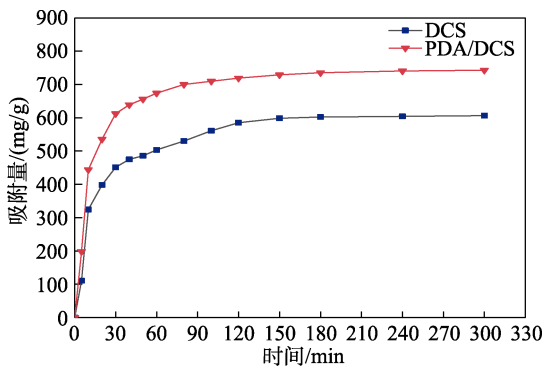


图 7 吸附时间对 DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的影响
Fig. 7 Effect of time on adsorption of suction by DCS and PDA/DCS

由图 7 可知,在酸性和较高温度下,吸附反应的初期 DCS 和 PDA/DCS 均在 30 min 内吸附量迅速增加,30 min 时 DCS 吸附量为 451.3 mg/g,而 PDA/DCS 吸附量已达 612.3 mg/g。继续延长吸附时间,两种材料吸附量的增速趋于平稳。DCS 和 PDA/DCS 吸附胭脂红溶液基本达到平衡所需时间分别为 120 和 80 min,对应吸附量分别为 585.2 和 700.1 mg/g。可见,与 DCS 相比,PDA/DCS 的吸附速率和吸附量均有明显提升。

DCS 与 PDA/DCS 的吸附动力学模型及其参数如图 8 和表 2 所示。准一级动力学模型是基于假设吸附为物理吸附过程〔式(6)〕,准二级动力学模型是基于假设吸附为化学吸附过程〔式(7)〕:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (7)$$

式中: q_e —吸附剂吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_t —吸附剂在时间 t (min)时的吸附量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级吸附动力学模型的速率常数, min^{-1} 和 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由图 8 和表 2 可知,DCS 与 PDA/DCS 的准二

级模型相关系数 R^2 均更高,且准二级模型平衡吸附量更接近两者的实际吸附量,因此,两种吸附材料对胭脂红的吸附模型更接近准二级动力学模型。这说明,DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红染料分子的过程主要受化学吸附控制,DCS 主要受静电、范德华力或氢键等相互作用控制,而 PDA/DCS 主要通过静电吸引、 π - π 作用力等作用控制。此外,准一级动力学系数虽然略低于准二级动力学系数,但也大于 0.9,表明 DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的过程也具有一定的物理吸附。

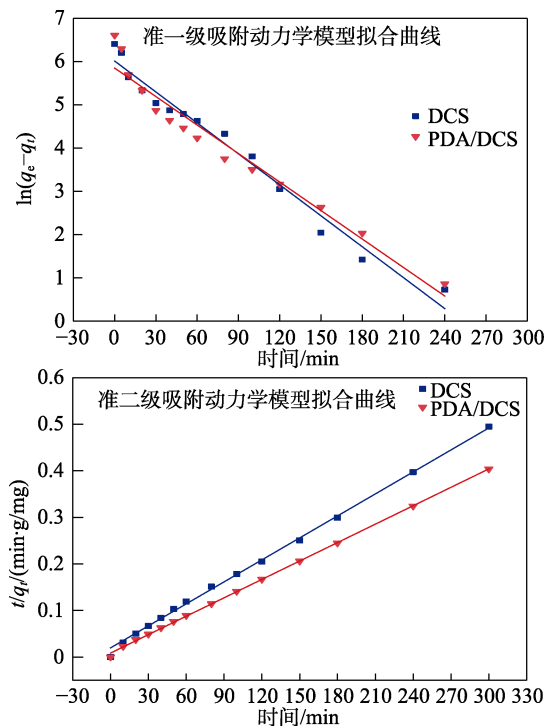


图 8 DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红的吸附动力学模型拟合曲线
Fig. 8 Fitting curves of adsorption kinetics model of carmine by DCS and PDA/DCS

表 2 DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters of DCS and PDA/DCS

吸附材料	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
	$q_{e1,cal}/(\text{mg/g})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e2,cal}/(\text{mg/g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R^2
DCS	389.358	2.37×10^{-2}	0.976	625.000	1.497×10^{-4}	0.998
PDA/DCS	328.357	2.13×10^{-2}	0.966	769.231	1.92×10^{-4}	0.999

2.5.3 吸附等温线模型分析

按 1.7 节步骤,在 pH=3、50 °C、吸附时间 5 h 条件下,测定 DCS 和 PDA/DCS 在不同初始质量浓度胭脂红染料溶液中的吸附量变化曲线,结果如图 9 所示。由图 9 可知,随着胭脂红质量浓度的增大,DCS 与 PDA/DCS 的吸附量均先急速增加后趋于平缓,但 PDA/DCS 与 DCS 的吸附量差值随着染料质量浓度的增加越来越明显,当染料质量浓度达到

700 mg/L 时, PDA/DCS 材料吸附量可达 1194.4 mg/g, 具有优异的吸附效果。由此可见, 接枝 PDA 可大大促进 DCS 对胭脂红染料的吸附。

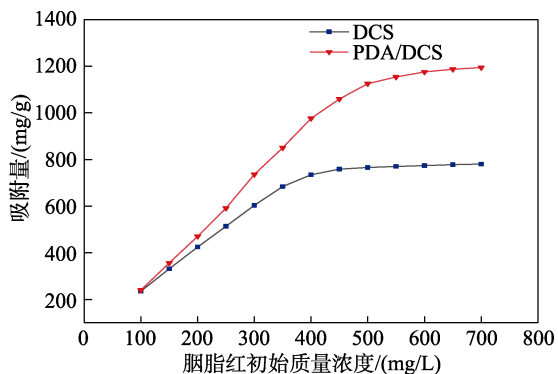


图 9 胭脂红质量浓度对 DCS 与 PDA/DCS 吸附性能的影响
Fig. 9 Effect of initial mass concentration on adsorption of carmine by DCS and PDA/DCS

分别采用 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线模型进行数据拟合, 其公式如下:

$$\text{Langmuir 方程: } \rho_e/q_e = 1/(K_L q_m) + \rho_e/q_m \quad (8)$$

表 3 DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的等温线模型参数

Table 3 Isothermal parameters of carmine by DCS and PDA/DCS

吸附材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	$K_F/[(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
DCS	865.326	4.814×10^{-2}	0.989	211.679	2.649	0.872
PDA/DCS	1201.319	6.763×10^{-2}	0.991	353.357	2.480	0.738

同类生物质材料吸附剂对胭脂红的吸附量对比如表 4 所示。

表 4 同类生物质吸附材料对胭脂红的吸附量对比
Table 4 Comparison of carmine adsorption capacity by similar biomass material sorbents

吸附材料	吸附量/(mg/g)	参考文献
壳聚糖双醛淀粉	22.16	[23]
改性 PPy/ATP 复合材料	63.90	[24]
介孔生物炭	194.80	[25]
改性磁性 CS	526.32	[26]
交联 CS	1079.00	[27]
PDA/DCS	1194.40	本研究

注: PPy/ATP 为聚吡咯/凹凸棒土。

与报道的壳聚糖等生物质材料对胭脂红的吸附性能相比, 刘宇^[27]制备的交联 CS 和本研究的 PDA/DCS 吸附量均达到 1000 mg/g 以上, 吸附性能优异, 但交联 CS 制备中使用了对环境危害较大的甲醛和环氧氯丙烷为交联剂, 环保性差, 而 PDA/DCS 制备过程较简单易行且环保。

2.5.4 热力学分析

DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红的吸附热力学拟合

Freundlich 方程: $\ln q_e = \ln K_F + \ln \rho_e/n$ (9)
式中: K_L 为 Langmuir 模型常数, L/mg; q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量, mg/g; q_m 为最大吸附量, mg/g; ρ_e 为溶液平衡时的质量浓度, mg/L; n 代表质量浓度对吸附能力影响大小的常数, 当 $n > 1$ 时, 表示该吸附反应容易进行, 反之则不容易进行; K_F 为 Freundlich 模型常数, $[(mg/g) \cdot (L/mg)]^{1/n}$, 表示吸附反应能力的强弱。

DCS 与 PDA/DCS 吸附胭脂红的等温线模型参数如表 3 所示。从表 3 可见, 在 50 °C 下, DCS 与 PDA/DCS 的 Langmuir 模型拟合相关系数 R^2 更高, 这表明 DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红染料的吸附过程均以单分子层吸附为主, 同时 Freundlich 等温方程中 n 均大于 1, 说明两种材料对胭脂红的吸附容易进行。结合前面的动力学模型分析结果表明, DCS 与 PDA/DCS 对染料的吸附主要是化学吸附, 由于 PDA/DCS 的吸附位点多于 DCS, 因此, PDA/DCS 的理论最大吸附量明显高于 DCS, 可达 1201.319 mg/g, 其数值与实际吸附量 1194.4 mg/g 非常接近。

曲线和参数计算如图 10 和表 5 所示。

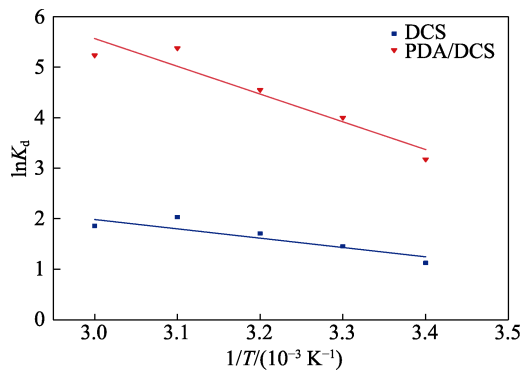


图 10 DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红的吸附热力学拟合曲线
Fig. 10 Adsorption thermodynamic fit curves of DCS and PDA/DCS to carmine

通过吸附热力学参数来研究其吸附过程, 更好地了解温度对染料吸附的影响, 对 DCS 与 PDA/DCS 分别在 293.15、303.15、313.15、323.15、333.15 K 下的热力学模型进行拟合和参数计算。计算公式如下:

$$K_d = (\rho_0 - \rho_e)/\rho_e \quad (10)$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

式中： ρ_0 为胭脂红溶液的初始质量浓度，mg/L； ρ_e 为吸附平衡时染液的质量浓度，mg/L； K_d 为吸附分配系数； R 为理想气体常数，数值为 8.314 J/(mol·K)； T 为温度，K； ΔG 为标准吉布斯自由能变，kJ/mol； ΔH 为标准焓变，kJ/mol； ΔS 为标准熵变，J/mol。

表 5 DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红吸附过程的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of DCS and PDA/DCS for carmine adsorption process

吸附材料	T/K	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(mol·K))
DCS	293.15	-4.44	—	—
	303.15	-4.52	-2.04	8.17
	313.15	-4.60	—	—
	323.15	-4.68	—	—
	333.15	-4.76	—	—
PDA/DCS	293.15	-11.95	—	—
	303.15	-12.17	-5.49	22.04
	313.15	-12.39	—	—
	323.15	-12.61	—	—
	333.15	-12.83	—	—

注：—表示没有数据。

根据拟合结果可知，DCS 和 PDA/DCS 的 ΔH 均为负值，说明它们的吸附反应均是放热过程；两种吸附材料的 ΔG 均为负值，且随着温度的升高而减小，说明吸附过程是自发的，且温度的升高有利于吸附反应进行，但温度过高，吸附性能下降，与前文中该范围温度对吸附效果的影响结果一致；此外，DCS 和 PDA/DCS 的 ΔS 均为正值，说明它们吸附平衡时体系自由度增加。

2.6 PDA/DCS 吸附再生性分析

PDA/DCS 材料初次吸附胭脂红染料后以及经 5 次吸附-脱附后的 SEM 图如图 11 所示。由图可见，PDA/DCS 材料初次吸附染料后，结构变化不大，表面附着一些染料颗粒，变得粗糙；而经 5 次吸附-脱附后，PDA/DCS 孔隙结构有较大破坏，变得松散，表面更为粗糙，残留一些染料颗粒，可见吸附-脱附次数较多时，染料不易洗脱完全。

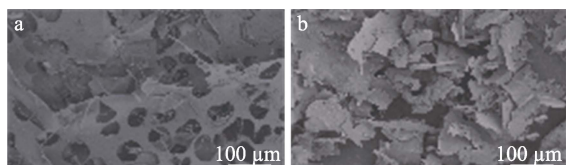


图 11 PDA/DCS 经初次吸附(a)及吸附-脱附后(b)的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of PDA/DCS after adsorption (a) and adsorption-desorption (b)

按照 1.8 节步骤，在胭脂红染液质量浓度为

700 mg/L，50 °C，pH=3，吸附时间 5 h 条件下，吸附平衡后的 PDA/DCS 材料回收后进行吸附-脱附实验，结果如图 12 所示。在循环使用 5 次后，PDA/DCS 材料对胭脂红的吸附量有所下降，其吸附率为 51.65%，但吸附量仍达到 616.90 mg/g。通过 5 次吸附-脱附实验后，将溶液中的 PDA/DCS 离心分离烘干后称量可知，PDA/DCS 吸附剂质量从最初的 20 mg 降为 15 mg，结合图 12，循环利用 5 次后吸附率明显下降可能是因为在分离、洗涤过程中，PDA/DCS 的质量损失以及残留的染料均使其活性位点减少所致。

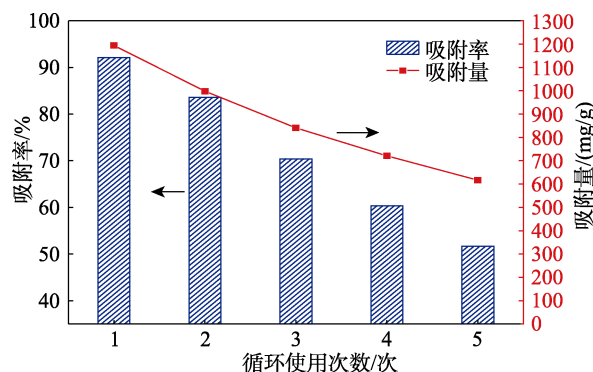


图 12 PDA/DCS 的重复使用性能
Fig. 12 Reuse performance of PDA/DCS

对比表 4 中同类生物质材料吸附胭脂红研究，改性磁性 CS 吸附再生 3 次后，吸附率为 52.23%^[26]，但吸附量仅达到 274.89 mg/g，与其相比，PDA/DCS 经 5 次循环利用吸附量仍达到 600 mg/g 以上，具有更佳的可重复利用性。在后续研究中将进一步加强 PDA/DCS 吸附材料的结构稳定性，进而提高其再生利用率。

3 结论

(1) 通过选择性氧化法和化学改性法分别制备 DCS 和 PDA/DCS 两种环保型吸附材料。微观形貌和结构测试表明，CS 经氧化生成醛基，可与 PDA 发生席夫碱反应；与 CS 相比，DCS 结晶度下降且形成片层状多孔结构，而 PDA/DCS 孔隙率和比表面积进一步增至 95%和 51.78 m²/g。

(2) DCS 与 PDA/DCS 对胭脂红染料的吸附均符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型，均以单分子层化学吸附为主，两者吸附过程可自发进行，吸附能力随温度升高而增强。与 DCS 相比，PDA/DCS 的吸附速率和吸附量均有明显提升；PDA/DCS 吸附材料在胭脂红染液 pH 为 3、温度为 50 °C、染料质量浓度为 700 mg/L，吸附 5 h 时，吸附量可达 1194.4 mg/g，具有优异的吸附效果。

(3) PDA/DCS 连续进行 5 次吸附-脱附后, PDA/DCS 的吸附率明显下降, 但吸附量仍保持在较好的状态。后续研究将进一步加强 PDA/DCS 材料的结构稳定性, 以提升循环使用率。

参考文献:

- [1] ZHANG T (张统), LI Z Y (李志颖), DONG C H (董春宏), *et al.* Current situation of industrial wastewater treatment and pollution prevention countermeasures in China[J]. *Water & Wastewater Engineering (给水排水)*, 2020, 56(10): 1-3,18.
- [2] XIAO J M (肖九梅). Solve the dilemma of printing and dyeing wastewater treatment, and lead the textile industry to a green future[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2017, 34(10): 6-12.
- [3] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 4676-4697.
- [4] JING X J (景新军), CAI D N (蔡大牛), LI B (李斌), *et al.* Progress in advanced treatment technology of printing and dyeing wastewater [J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2022, 48(6): 13-19.
- [5] FENG Y (冯颖), SHAO J (邵娟), LI Q X (李齐雪), *et al.* Research progress on removal of metal ions by chitosan and its derivatives[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 1971-1980.
- [6] TAHIRA R, ASLAM Z, ABBAS A. Adsorptive removal of acidic dye onto grafted chitosan: A plausible grafting and adsorption mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 1209-1218.
- [7] LI H (李红), ZHO Y Y (赵媛媛), PENG H N (彭浩南). Application of dopamine based nanomaterials in biomedicine[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2018, 30(8): 1228-1241.
- [8] ZHAO X G, HUANG K J, LEE D, *et al.* Enhanced mechanical properties of self-polymerized polydopamine-coated recycled PLA filament used in 3D printing[J]. *Applied Surface Science*, 2018,441: 381-387.
- [9] HONG S, NA Y S, CHOI S, *et al.* Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4711-4717.
- [10] ZHAI L L (翟琳琳). Preparation of carboxymethyl chitosan based composite microspheres and their adsorption properties for dye wastewater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东科技大学), 2018.
- [11] GUO D M. Efficient removal of Pb(II), Cr(VI) and organic dyes by polydopamine modified chitosan aerogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 306-314.
- [12] QU J Y (曲今婼), LIN Y (林艳), SUN Q (孙强), *et al.* Experimental study on adsorption of diclofenac sodium on chitosan polydopamine modified hydrogel[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering (Chinese and English)(土木与环境工程学报(中英文))*, 2022, 44 (1): 177-187.
- [13] QIAO J Y (乔家钰), WANG H (王浩), LIU Y (刘琰). Preparation of dialdehyde chitosan and study on its reduction of silver nanoparticles [J]. *Journal of Textile Science and Engineering (成都高等专科学校学报)*, 2016, 33(4): 37-41.
- [14] VOLD I M, CHRISTENSEN B R. Periodate oxidation of chitosans with different chemical compositions[J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340(4): 679-684.
- [15] JIAO C L, XIONG J Q, JIN T, *et al.* Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 83: 133-141.
- [16] HUANG W L (黄婉丽), YANG Z H (杨紫涵), WANG Y N (王亚楠), *et al.* Preparation of dialdehyde chitosan and its crosslinking effect on skin collagen fibers[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工)*, 2021, 31(2): 1-5.
- [17] ZHANG T (张婷), YANG J H (杨建红), LIANG K (梁凯), *et al.* Preparation and properties of chitosan oxidized self-assembled films [J]. *Journal of Analytical Science (分析科学学报)*, 2007,23(2): 125-128.
- [18] WANG H (王浩), DU Z F (杜兆芳), XU Y H (许云辉). Preparation of oxidized chitosan/sericin composite[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2019, 40(11): 119-124, 139.
- [19] XAVIER A, SRIVIDHYA N. Synthesis and study of Schiff base Ligands[J]. *Isr Journal of Applied Chemistry*, 2014, 7(11): 6-15.
- [20] WEI Y H (魏亚辉), XIAO H T (肖洪涛). Preparation and characterization of Ag-chitosan/cellulose composite membrane[J]. *Digital Printing*, 2021, (1):65-70.
- [21] WU Y Y (武羽岩). Rock application of modified cellulose and its temperature sensitive composite hydrogel in the treatment of water pollutants[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University (福建农林大学), 2019.
- [22] FANG M C (方梦婵), ZHOU H J (周华娇), WU J Y (吴静怡), *et al.* Separation and removal of bisphenol A from water by magnetic graphene@polydopamine nanocomposites[J]. *Journal of Analytical Science (分析科学学报)*, 2017, 33(4): 503-506.
- [23] YANG X L (杨小玲). Preparation of CS-DAS Schaffer base and kinetic study of carmine adsorption[J]. *Chemistry and Adhesion (化学与黏合)*, 2014,(4): 257-260.
- [24] CHEN Y (陈泳), HAO R R (郝蓉蓉), WANG J Q (王洁琼). Adsorption of carmine dye on acid modified polypyrrole/attapulgit composite[J]. *New Chemical Materials (新型化学材料)*, 2018, 46(4): 148-151.
- [25] HE H Y (何红艳), ZOU S J (邹思佳). Synthesis, modification and adsorption properties of mesoporous biochar[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2020, 42(10): 1148-1153.
- [26] WU C (吴春), SUN T Y (孙天一), MA L (马琳). Evaluation of the adsorption capacity of carmine by modified magnetic chitosan[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2020, 41(11): 25-31, 37.
- [27] LIU Y (刘宇). Study on analytical methods of edible synthetic pigments sunset yellow and carmine[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2013.