

铜基氮碳微球对废水中盐酸四环素的吸附性能

牛 戈^{1,2}, 王磊超², 华明清¹, 黄 燕^{1,3*}, 巢艳红², 朱文帅^{1,2*}

[1. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院 重质油全国重点实验室, 北京 102249; 3. 海南省水环境污染治理与资源化重点实验室, 海南 海口 571158]

摘要: 以水溶性低相对分子质量壳聚糖 (0.1000 g) 为碳源和氮源, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2174、0.2899、0.6522 g) 为铜源, 采用一步水热法制备了 3 种铜基氮碳微球 $\text{Cu}-x/\text{NC}$ ($x=1、2、3$), 通过 SEM、FTIR、XRD、Raman 光谱和 BET 对 $\text{Cu}-x/\text{NC}$ 进行了表征, 通过静态吸附实验考察了 $\text{Cu}-x/\text{NC}$ 对盐酸四环素 (TC) 的吸附性能, 并测定了吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学参数, 测试了 $\text{Cu}-x/\text{NC}$ 抗离子干扰、pH 稳定性和循环吸附性能。结果表明, $\text{Cu}-x/\text{NC}$ 呈规整的球形结构, 表面有含氧和含氮基团, 并均匀分布着 Cu 元素; 在 25 °C 吸附温度和 24 h 吸附时间的条件下, $\text{Cu}-2/\text{NC}$ (5 mg) 表现出吸附 TC 的最大平衡吸附容量 (1993.42 mg/g); $\text{Cu}-2/\text{NC}$ 吸附 TC 符合 Langmuir 等温线模型和准二级动力学模型, 吸附过程是自发、吸热过程; TC 溶液中存在 NaCl 不会降低 $\text{Cu}-2/\text{NC}$ 吸附 TC 的平衡吸附容量, TC 溶液在 pH=5.5 时对吸附最有利; 7 次循环吸附测试中, $\text{Cu}-2/\text{NC}$ 对 TC 表现出较为稳定的去除率 (95.84%~86.67%); $\text{Cu}-2/\text{NC}$ 吸附 TC 依靠的主要作用力有氢键、Cu 阳离子桥、电子供体-受体相互作用以及静电作用。

关键词: 吸附; 壳聚糖; 氮碳微球; 盐酸四环素; 作用机理; 水处理技术

中图分类号: TQ424; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2310-11

Adsorption of tetracycline in wastewater by copper-based nitrogen-carbon microspheres

NIU Ge^{1,2}, WANG Leichao², HUA Mingqing¹, HUANG Yan^{1,3*},
CHAO Yanhong², ZHU Wenshuai^{1,2*}

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2. College of Chemical Engineering and Environment, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. Key Laboratory of Water Pollution Treatment and Resource Reuse of Hainan Province, Haikou 571158, Hainan, China)

Abstract: Three copper-based nitrogen-carbon microspheres $\text{Cu}-x/\text{NC}$ ($x=1, 2, 3$) were successfully synthesized by a one-step hydrothermal method using water-soluble low relative molecular mass chitosan (0.1000 g) as carbon and nitrogen sources, copper nitrate trihydrate (0.2174, 0.2899, 0.6522 g) as copper sources, characterized by SEM, FTIR, XRD, Raman spectroscopy and BET, and then evaluated *via* static adsorption experiments for their tetracycline hydrochloride (TC) adsorption performance, of which the adsorption kinetics, adsorption isotherms and thermodynamic parameters as well as the resistance to ion interference, pH stability and cyclic adsorption performance were further analyzed. The results showed that $\text{Cu}-x/\text{NC}$ exhibited a regular spherical structure with oxygen-containing and nitrogen-containing groups on the surface and a uniform distribution of Cu elements. $\text{Cu}-2/\text{NC}$ (5 mg) exhibited the maximum adsorption capacity for TC (1993.42 mg/g) at 25 °C for 24 h, and followed the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetic model, with a spontaneous and endothermic adsorption process. The presence

收稿日期: 2023-10-08; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230845

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278426); 海南省自然科学基金创新研究团队项目 (220CXTD436); 海南省水环境污染治理与资源化重点实验室项目 (SHJKFKT 202304)

作者简介: 牛 戈 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 17852673391@163.com。联系人: 黄 燕 (1986—), 女, 副教授, E-mail: huangyan2013@ujs.edu.cn; 朱文帅 (1979—), 男, 教授, E-mail: zhuws@ujs.edu.cn。

of NaCl in TC solution didn't reduce the equilibrium adsorption capacity of Cu-2/NC toward TC, and TC solution at pH=5.5 was most favorable for adsorption. In the 7-cycle adsorption tests, Cu-2/NC showed a relatively stable removal rate to TC (95.84%~86.67%). The main driving force for TC adsorption by Cu-2/NC was attributed to hydrogen bond, Cu cation bonding bridge, electron donor-acceptor interaction and electrostatic interactions.

Key words: adsorption; chitosan; nitrogen-carbon microspheres; tetracycline hydrochloride; action mechanism; water treatment technology

抗生素废水已对生态平衡和人类健康造成巨大威胁^[1-3], 水环境中抗生素的去除迫在眉睫。目前, 吸附^[4]、膜分离^[5]、光催化^[6]和生物降解^[7]等多种抗生素去除方法已被广泛研究, 其中, 吸附法因操作简便、适用性广泛、无二次污染以及成本较低等优点被认为是最有前景的抗生素去除方法之一^[8]。

高性能的吸附剂是吸附法去除水环境中抗生素污染物的关键。近年来, 一种碳基吸附剂——碳微球因其稳定性高、比表面积大和球状形态特殊等特点已成为有效去除抗生素的吸附剂之一^[9-11]。然而, 纯碳微球存在吸附容量低、去除率低等缺点, 过渡金属掺杂能够有效弥补纯碳微球存在的不足, 其提供的价电子能与抗生素分子形成配合物, 从而提高碳微球的吸附容量^[12-13]。合适的碳源是制备碳基吸附剂的核心。目前, 已经开发出以化石燃料^[14]、有机溶剂^[15]、聚合物^[16]和生物质材料^[17]等为碳源的碳基吸附剂。壳聚糖 (CS) 是甲壳素经脱乙酰化后得到的产物, 其糖链上含有丰富的羟基和氨基活性基团, 可以作为有机污染物的吸附位点^[18], 因而在吸附领域受到关注。但壳聚糖相对分子质量大、水溶性差等缺点限制了其应用范围。低相对分子质量壳聚糖 (LMWCS) 是壳聚糖降解后的产物, 不仅具有大分子壳聚糖的初始特性, 而且水溶性较高, 成膜性和生物相容性更优^[19]。

本文拟以水溶性 LMWCS 为碳源和氮源, Cu(NO₃)₂·3H₂O 为铜源, 通过一步水热法来制备铜基氮碳微球材料 (Cu/NC)。以盐酸四环素 (TC) 为抗生素污染物模型, 测定 Cu/NC 吸附 TC 的吸附容量, 探讨吸附过程的吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学特性, 考察溶液 pH 和共存离子对 Cu/NC 吸附 TC 性能的影响, 以期为废水中抗生素的吸附去除提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

LMWCS, 参照文献[20]制备; Cu(NO₃)₂·3H₂O、尿素 (CH₄N₂O)、TC (C₂₂H₂₅ClN₂O₈), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

XRD-6100 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本

Shimadzu 公司; JSM-7800F 型场发射电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; DXR 型激光显微拉曼光谱仪 (Raman)、Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TriStar II 3020 型高性能多通道全自动比表面积及孔隙度分析仪, 美国麦克仪器公司; UVWin6 紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 吸附剂的制备

一步水热法制备 Cu/NC: 将 0.2174 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解于 30 mL 去离子水中, 依次加入 0.1802 g 尿素和 0.1000 g LMWCS, 充分搅拌溶解后, 将其转移至聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 于 120 °C 下反应 12 h, 冷却至室温, 离心分离, 用去离子水多次洗涤, 于 60 °C 下真空干燥 12 h, 即得 0.0500 g 褐色固体 Cu/NC, 记为 Cu-1/NC。

固定其他物质用量不变, 只改变 Cu(NO₃)₂·3H₂O 的加入量, 采用同样方法制备 Cu/NC, 将 Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入量为 0.2899、0.6522 g 制备的 Cu/NC 分别记为 Cu-2/NC、Cu-3/NC。

1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试: Cu K_α 辐射源 (λ=0.15418 nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 2θ=20°~80°, 扫描速率 7 (°)/min。Raman 测试: 激发波长 532 nm, 拉曼位移范围 100~800 cm⁻¹。SEM 测试: 样品喷金, 工作电压 20 kV。BET 测试: 采用静态吸附法, 以 N₂ 为吸附质, 在 77.35 K 下对 0.0800 g 样品进行 N₂ 吸附-脱附曲线测试, 测定样品的比表面积和孔径分布。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附容量的测定

将 5 mg 吸附剂 Cu/NC 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL TC 溶液 (初始质量浓度 700 mg/L), 玻璃塞封闭后, 将其转移到恒温水浴振荡器中 (水平振荡, 130 r/min), 于 25 °C 下保持 24 h。吸取上清液并利用 0.22 μm 混合纤维素微孔滤膜过滤, 测量所得滤液 (吸附平衡后的 TC 溶液) 在最大吸收波长 (358 nm) 处的吸光度, 根据 TC 溶液质量浓度 (x, mg/L) -吸光度 (y) 测定曲线拟合方程 (y =

0.0324x+0.0027, $R^2=0.999$), 计算吸附平衡后的 TC 溶液的质量浓度, 通过式 (1) 计算 Cu/NC 的平衡吸附容量^[21]:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为 Cu/NC 的平衡吸附容量, mg/g; ρ_0 为 TC 溶液的初始质量浓度, 700 mg/L; ρ_e 为吸附达到平衡时溶液中 TC 的质量浓度, mg/L; V 为溶液总体积, 25 mL; m 为吸附剂 Cu/NC 的质量, 5 mg。

1.4.2 吸附动力学实验

将 5 mg 吸附剂 Cu/NC 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 TC 溶液, 玻璃塞封闭后, 将其转移到 25 °C 的恒温水浴振荡器中 (水平振荡, 130 r/min), 于设定的时间间隔内取样, 测定溶液吸光度, 计算取样时刻的吸附容量。对实验所得数据分别采用准一级动力学、准二级动力学、粒子内扩散和伊洛维奇 (Elovich) 动力学模型进行拟合 [式 (2)~(5)], 探讨吸附过程的控速步骤和吸附机理^[22]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

$$q_t = k_d t^2 + C_i \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

式中: t 为取样时的吸附时间, min; q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附容量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_{di} 为粒子内扩散常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; C_i 为粒子内扩散模型不同阶段的截距, mg/g; α 为与表面覆盖程度有关的初始吸附速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; β 为与伊洛维奇模型中的活化能有关的解吸常数, g/mg 。

1.4.3 吸附等温线实验

TC 溶液 (25 mL) 的初始质量浓度分别设定为 100、200、300、400、500、700、900 mg/L, 吸附剂 Cu/NC 质量分别为 5、7 mg, 测定在 25 °C、24 h 的条件下, 吸附剂 Cu/NC 的平衡吸附容量随 TC 初始质量浓度的变化规律。对实验所得数据采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型进行拟合 [式 (6)~(7)], 并推测吸附机理^[23]:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{\rho_e}{q_{\max}} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: ρ_e 为吸附达到平衡时溶液中 TC 的质量浓度, mg/L; q_{\max} 为根据 Langmuir 模型拟合所得理论单分

子层最大吸附容量, mg/g; K_L 为 Langmuir 模型常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$ (n 为与吸附难易程度相关的 Freundlich 常数)。

1.4.4 吸附热力学实验

将 5 mg 吸附剂 Cu/NC 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 TC 溶液, 玻璃塞封闭后, 将其转移到水浴温度分别为 298、303、308 K 的恒温水浴振荡器中 (水平振荡, 130 r/min), 保持 24 h 后测定吸附容量。对所得数据进行热力学拟合, 通过式 (8)~(10) 计算 ΔH (kJ/mol)、 ΔS [kJ/(K·mol)]、 ΔG (kJ/mol)^[24]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$K_a = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (10)$$

式中: q_e 为 Cu/NC 的平衡吸附容量, mg/g; ρ_e 为吸附达到平衡时溶液中 TC 的质量浓度, mg/L; T 为测试时水浴温度, K; K_a 为平衡常数; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

1.5 抗离子干扰能力测试

实际抗生素废水中通常存在复杂的盐类, 其会影响吸附剂的吸附容量, 因而以溶液中常见的 NaCl 模拟实际废水中的盐类, 按照 1.4.1 节的操作方法、条件, 向 100 mL 初始 TC 溶液中分别加入 0、0.29、0.58、0.87、1.16、1.45 g NaCl, 配制含不同浓度 NaCl (0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mol/L) 的 TC 溶液。考察了 Cu-2/NC 在不同质量 NaCl 溶液中吸附 TC 的平衡吸附容量。

1.6 酸碱稳定性测试

抗生素分子的存在形式及吸附剂表面所带电荷均与溶液 pH 密切相关, 因而 pH 的改变影响了吸附剂对吸附质的吸附行为。按照 1.4.1 节的操作方法、条件, 用 0.1 mol/L 盐酸和 NaOH 溶液调节 TC 溶液的 pH, 考察 Cu-2/NC 在不同 pH 的 TC 溶液中吸附 TC 的平衡吸附容量。

1.7 循环实验

为探究吸附剂 Cu-2/NC 的循环使用性能, 将使用过的 Cu-2/NC 以去离子水和无水乙醇为洗脱剂进行洗脱, 于 60 °C 下真空干燥 3 h 后, 用于下一次吸附实验, 共循环 (吸附-洗脱) 7 次。Cu-2/NC 对 TC 的去除率按式 (1) 进行计算^[25]:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (11)$$

式中: R 为吸附平衡时 TC 的去除率, %; ρ_0 为 TC 溶液的初始质量浓度, 700 mg/L; ρ_e 为吸附达到平衡时溶液中 TC 的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR、XRD 和 Raman 分析

图 1a 为壳聚糖、LMWCS 和 Cu/NC 系列样品的 FTIR、XRD 和拉曼谱图。

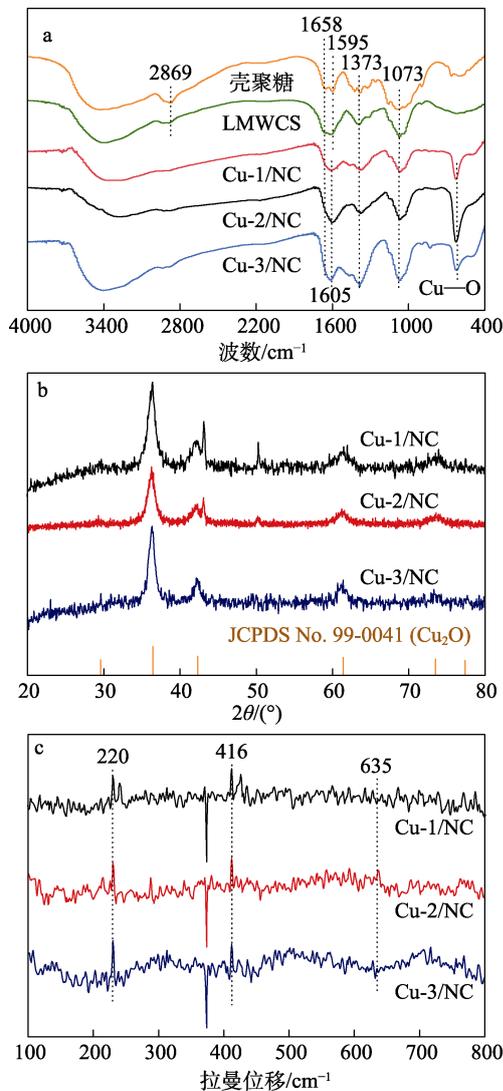


图 1 样品的 FTIR (a)、XRD (b) 和拉曼 (c) 谱图
Fig. 1 FTIR spectra (a), XRD patterns (b) and Raman spectra (c) of samples

从图 1a 可以看出, 3000~3500 cm^{-1} 之间的宽吸收峰对应 O—H 和 N—H 键的伸缩振动, 推断这些功能基团可与 TC 分子中的含氧或含氮基团产生相互

作用。壳聚糖和 LMWCS 位于 2869 cm^{-1} 处的峰对应于—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动; 1658 cm^{-1} 处的峰是壳聚糖的酰胺 I 中 C=O 键的伸缩振动; 1073 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—O 键的伸缩振动, 1595/1605 和 1373 cm^{-1} 处为酰胺 II (平面内 N—H 变形) 和酰胺 III (C—N 拉伸) 振动^[26]。与壳聚糖相比, LMWCS 的特征峰未发生明显变化, 表明壳聚糖在降解过程中只是发生了 β -1,4-糖苷键的断裂, 不存在开环等副反应, 壳聚糖的结构未破坏^[27]。从 Cu/NC 系列样品的 FTIR 谱图可知, 新出现的位于 610 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Cu—O 键的晶格振动^[28], 可能源于 Cu 与—OH 中的 O 配位形成 Cu—O 键; 而 Cu 还可与—NH₂ 中的 N 配位, 因而可发现 Cu/NC 中 N—H 键的吸收峰从 1595 cm^{-1} 偏移至 1605 cm^{-1} ; 与 LMWCS 相比, 位于 1658 cm^{-1} 处的 C=O 键吸收峰消失, 推测是水热过程中的高温破坏了 C=O 键^[29]。

从图 1b 可以看出, Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 的特征衍射峰与 Cu₂O 标准卡片 (JCPDS No. 99-0041) 一致。在 $2\theta=29.568^\circ$ 、 36.453° 、 42.307° 、 61.374° 、 73.516° 和 77.371° 处的衍射峰分别对应 Cu₂O 的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 表明 Cu 的存在形式主要为 Cu₂O。另外, 未发现无定形碳的相关衍射峰, 可能由于 Cu₂O 峰强较强, 掩盖了此衍射峰。

从图 1c 可以看出, Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 在 220、416 和 635 cm^{-1} 处的峰分别对应 Cu₂O 二阶倍频 $2\Gamma_{12}$ 、 $2\Gamma_{12}^{(1)}$ 和 $2\Gamma_{12}^{(2)}$ 的振动^[30]。同时, 在 299 和 346 cm^{-1} 处未观察到明显的峰, 推测 Cu/NC 系列样品中较少含有或者没有 CuO^[31]。

结合 FTIR、XRD 和 Raman 结果推断, 在水热过程中, 尿素和 LMWCS 作为还原剂将 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺^[32-33], 并且在持续的高温条件下, 形成了 Cu/NC 碳材料, 该材料表面含有一—OH 和一—NH₂ 活性基团。

2.1.2 SEM、EDX 分析

图 2 为 Cu/NC 系列样品的 SEM、EDX-mapping 图。从图 2a~c 可以看出, Cu/NC 系列样品均显示出规则的球形结构。从图 2d 可以看出, Cu-2/NC 主要由 C、O、Cu 和 N 元素组成, 且元素在材料表面均匀分布。Cu 和 N 元素的掺杂, 将有助于提供更丰富的活性位点, 解决纯碳微球吸附容量低的问题。

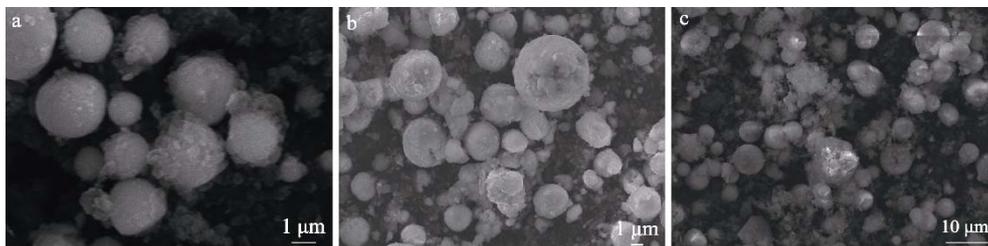




图 2 Cu-1/NC (a)、Cu-2/NC (b) 和 Cu-3/NC (c) 的 SEM 图; Cu-2/NC 的 EDX-mapping 图 (d)
Fig. 2 SEM images of Cu-1/NC (a), Cu-2/NC (b) and Cu-3/NC (c); EDX mappings of Cu-2/NC (d)

2.1.3 N₂ 吸附-脱附和孔径分布分析

图 3 为 Cu/NC 系列样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

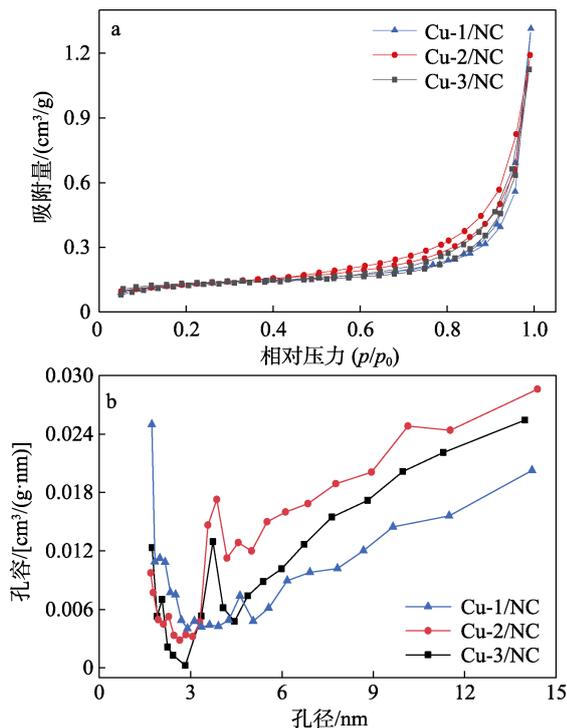


图 3 Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和相应的孔径分布 (b)
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and corresponding pore size distribution curves (b) of Cu-1/NC, Cu-2/NC and Cu-3/NC

从图 3 可以看出, 3 种样品在 p/p_0 为 0.4~1.0 之间存在典型的 H3 型滞后环, 表现为 IV 型等温线^[34], 孔径分布在 2~15 nm 之间, 说明材料主要以介孔结构为主。表 1 为 Cu/NC 系列材料的结构参数, 其中, Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 的比表面积 (S_{BET}) 分别为 9.66、9.87 和 9.85 m²/g, 其比表面积均不大。

表 1 Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 的结构参数
Table 1 Structural parameters of Cu-1/NC, Cu-2/NC and Cu-3/NC

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	孔容/[cm ³ /(g·nm)]	孔径/nm
Cu-1/NC	9.66	0.00989	5.236
Cu-2/NC	9.87	0.01491	6.282
Cu-3/NC	9.85	0.01153	6.075

2.2 吸附容量分析

图 4 为在 1.4.1 节实验条件下, Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量结果。

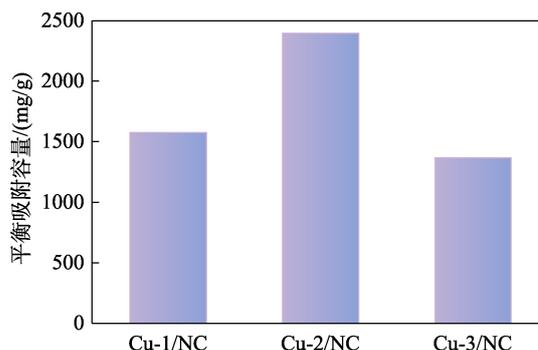


图 4 Cu-1/NC、Cu-2/NC 和 Cu-3/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量
Fig. 4 Equilibrium adsorption capacity of Cu-1/NC, Cu-2/NC and Cu-3/NC to TC

从图 4 可以看出, 随着合成过程中 Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入量的增加, Cu/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量呈现先升高后降低的趋势, Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入量为 0.2899 g 制备的 Cu-2/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量最大, 达到 2397.44 mg/g。因而, 后续以 Cu-2/NC 为研究主体探究其吸附性能。

表 2 为 Cu-2/NC 与已报道吸附剂吸附性能的对比如。

表 2 Cu-2/NC 与已报道吸附剂吸附性能的对比如
Table 2 Comparison of adsorption properties of Cu-2/NC and reported adsorbents

吸附剂	TC 质量浓度/(mg/L)	吸附剂用量	平衡吸附容量/(mg/g)	制备方法	参考文献
BN-P	200	5 mg	386	热解法 (900 °C)	[4]
Fe ₃ O ₄ @MOF-525	50	5 mg	200	超声	[35]
MMS	100	0.03 g	276.74	搅拌法	[36]
PC-CA-800	400	0.1 g	206.80	热解法 (800 °C)	[37]
SA/GO/ZIF-8	50	30 mg	125.37	浸渍法	[38]

续表 2

吸附剂	TC 质量浓度/(mg/L)	吸附剂用量	平衡吸附容量/(mg/g)	制备方法	参考文献
MB	600	0.1 g	169.7	水热法 (200 °C)	[39]
Rec600	50	0.025 g	143.25	热解法 (600 °C)	[40]
K-SC	50	10 mg	15.9	热解法 (800 °C)	[41]
KBC	250	0.5 g/L	350.30	热解法 (900 °C)	[42]
Cu-2/NC	700	5 mg	2397.44	水热法 (120 °C)	本文

注: 吸附对象均为 TC; BN-P 为正丙醇溶剂为介导改性的六方氮化硼纳米片; Fe₃O₄@MOF-525 为磁性功能化的 MOF-525; MMS 为磁性介孔二氧化硅; PC-CA-800 为利用醋酸钙模板和纺织废料在 800 °C 下合成的多孔碳材料; SA/GO/ZIF-8 为 ZIF-8 负载海藻酸钠/氧化石墨烯; MB 为磁性膨润土; Rec600 为 600 °C 下煅烧的累托石; K-SC 为制备 KOH 活化海藻碳; KBC 为钾改性生物炭。

从表 2 可以看出, 与金属有机骨架、氮化硼基和其他多孔碳等已开发的吸附剂相比, Cu-2/NC 吸附 TC 表现出最高的平衡吸附容量, 说明 Cu-2/NC 在废水中抗生素的吸附去除方面具有一定优势。

2.3 吸附动力学

按照 1.4.2 节实验条件, 考察了 Cu-2/NC 对 TC 吸附容量随时间的变化, 结果见图 5a。

从图 5a 可以看出, TC 吸附容量随着时间的增加而快速增加, 在 13 h 时基本达到吸附平衡, 之后吸附容量不再有明显变化。

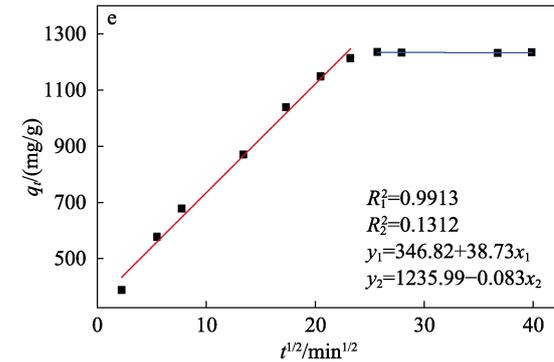
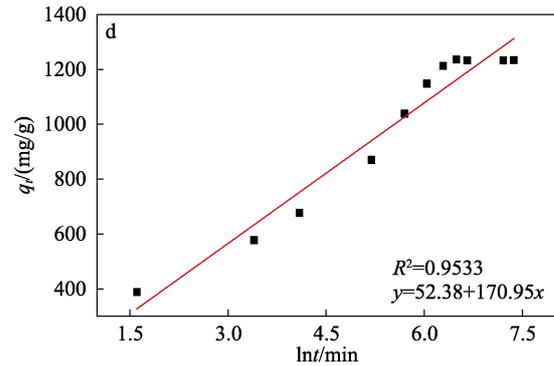
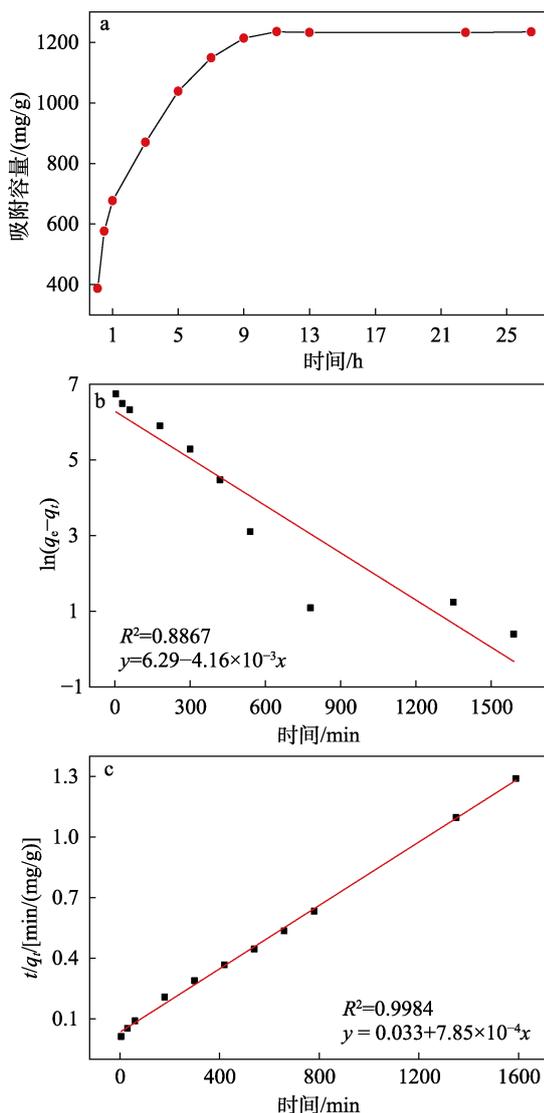


图 5 Cu-2/NC 吸附 TC 的吸附容量随时间的变化曲线 (a); Cu-2/NC 吸附 TC 的准一级 (b)、准二级 (c)、Elovich (d) 和粒子内扩散 (e) 动力学模型

Fig. 5 Change curve of adsorption capacity of TC adsorbed by Cu-2/NC with time (a); Pseudo-first-order (b), Pseudo-second-order (c), Elovich (d) and intraparticle diffusion (e) kinetic models

主要原因是, 在吸附初阶段, Cu-2/NC 含有大量未被占据的吸附位点, TC 分子与吸附位点有较大几率碰撞结合, 因而吸附容量快速升高, 处于快速吸附阶段^[43]。

随着时间的继续增加, 大量的吸附位点逐渐被占据, 因而吸附速率逐渐降低, 直到达到吸附平衡。

对图 5a 的数据进行准一级动力学、准二级动力学、分子内扩散动力学和伊洛维奇动力学模型拟合^[44], 其拟合结果如图 5b~e 所示, 相关拟合参数见表 3。

从图 5b、c 和表 3 可以看出, 与准一级动力学模型 [相关系数 (R^2) 为 0.8867] 相比, 准二级动力学模型 $R^2 = 0.9984$ 更大, 且准二级动力学模型所

得到的理论吸附容量 ($q_{e, cal}=1274.11 \text{ mg/g}$) 与实验值 ($q_{e, exp}=1235.27 \text{ mg/g}$) 更接近, 说明 Cu-2/NC 对 TC 的吸附过程更符合准二级动力学模型, 表明 Cu-2/NC 吸附 TC 的主要驱动力为化学作用^[45]。通过 Elovich 模型对 TC 在 Cu-2/NC 上的非均匀固体表面吸附行为进行了探究, 其相关拟合系数 (R^2) (0.9533) 小于准二级动力学的 R^2 (0.9984), 证明 Cu-2/NC 对 TC 的吸附不符合非均相扩散过程。分子内扩散动力学模型为吸附过程中速率控制步骤提供了经验依据。从图 5e 可以看出, 拟合直线未过原点, 推测吸附过程并非完全由颗粒内扩散步骤决定^[46]。

表 3 Cu-2/NC 吸附 TC 的动力学模型的拟合参数
Table 3 Fitting parameters of kinetic models of Cu-2/NC adsorption of TC

参数	动力学模型			
	准一级	准二级	Elovich	粒子内扩散
$q_{e, cal}/(\text{mg/g})$	537.91	1274.11	—	—
k_1/min^{-1}	0.0042	—	—	—
$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	—	0.0183	—	—
$\beta/(\text{g}/\text{mg})$	—	—	0.00585	—
$\alpha/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})]$	—	—	232.24	—
$k_{di}/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$	—	—	—	346.82
	—	—	—	1235.99
R^2	0.8867	0.9984	0.9533	0.9913

注: “—” 代表无此参数值。

2.4 吸附等温线

按照 1.4.3 节实验条件, 在不同 Cu-2/NC 用量 (5、7 mg) 下, 考察了 TC 溶液的初始质量浓度对平衡吸附容量的影响, 结果见图 6a。

从图 6a 可以看出, 在 TC 溶液初始质量浓度相同的条件下, 当 Cu-2/NC 用量为 7 mg 时, 吸附 TC 的 q_e 明显低于用量为 5 mg 时的 q_e , 但是二者吸附 TC 的 q_e 随 ρ_0 的变化规律是一致的: 随着 ρ_0 的增大, 在低 ρ_0 时, q_e 呈现线性快速增加的趋势; $\rho_0 > 500 \text{ mg/L}$ 后, q_e 不再变化。这是因为, Cu-2/NC 的吸附位点数量一定, 在 ρ_0 较低时, Cu-2/NC 将 TC 大部分吸附后, Cu-2/NC 表面仍剩余未被占据的吸附位点, 此时 q_e 代表溶液中大部分 TC 分子被吸附在 Cu-2/NC 上的结果, 因而 q_e 会随着 ρ_0 的增加而增加; 当 ρ_0 使 Cu-2/NC 达到最大吸附容量后, Cu-2/NC 的所有吸附位点被占据, 继续提高 ρ_0 , q_e 将不再变化^[47]。

将图 6a 中的数据分别利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行线性拟合, 拟合结果如图 6b、c 所示, 相关参数见表 4。

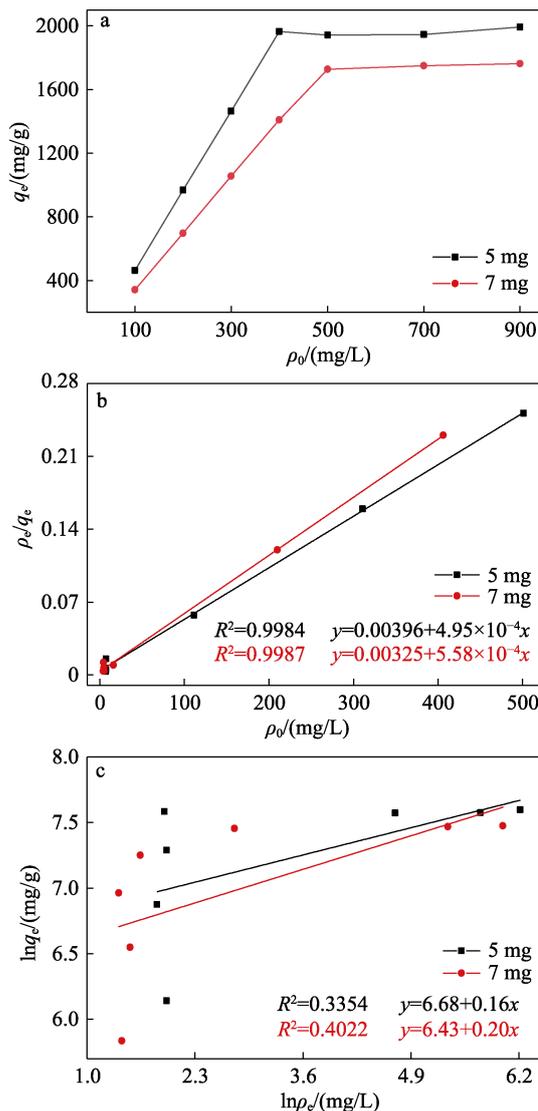


图 6 TC 初始质量浓度对平衡吸附容量的影响 (a); Langmuir (b) 和 Freundlich 等温线模型拟合 (c) 曲线

Fig. 6 Effect of initial mass concentration of TC on equilibrium adsorption capacity (a); Fitting curves Langmuir (b) and Freundlich (c) model isotherms

表 4 Cu-2/NC 吸附 TC 的吸附等温线常数
Table 4 Isotherm constants for TC adsorption on Cu-2/NC

等温线模型	参数	Cu-2/NC 用量/mg	
		5	7
Langmuir 模型	$q_{cal \max}/(\text{mg/g})$	2019.35	1791.06
	$K_L/(\text{L}/\text{mg})$	0.1251	0.1718
	R^2	0.9984	0.9987
Freundlich 模型	$K_F/[(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	794.66	623.10
	$1/n$	0.1596	0.1967
	R^2	0.3354	0.4022

从图 6b、c 和表 4 可以看出, Cu-2/NC 用量为 5、7 mg 时, Langmuir 模型的线性相关系数 (R^2) 分别为 0.9984、0.9987, 明显高于 Freundlich 模型

的线性相关系数 0.3354、0.4022, 表明 Langmuir 模型更适合描述 TC 在 Cu-2/NC 上的吸附行为。根据 Langmuir 模型推测, Cu-2/NC 吸附 TC 的吸附行为表现为单层吸附, 吸附位点在吸附剂表面均匀分布, 同时吸附质 TC 分子之间无相互作用^[48]。Cu-2/NC 用量为 5、7 mg 时, 根据 Langmuir 模型计算得到的最大吸附容量 ($q_{cal, max}$) 分别为 2019.35、1791.06 mg/g, 与实验值 ($q_{e, exp}$) 1993.42、1763.14 mg/g 基本一致, 远高于常见活性炭吸附 TC 的 q_e (500 mg/g)^[49]。从表 3 中 Freundlich 模型拟合结果可以看出, $1/n < 1$, 表明在 25 °C 下 Cu-2/NC 吸附 TC 的吸附行为是易于发生的。

2.5 吸附热力学

按照 1.4.4 节实验方法, 测试了 Cu-2/NC 在 298、303 和 308 K 3 个温度下对 TC 的吸附性能, 结果见图 7a。

从图 7a 可以看出, 随着溶液温度的升高, q_e 逐渐增大, 表明温度升高有利于 TC 的吸附。对图 7a 数据进行拟合, 结果见图 7b, 计算所得热力学参数见表 5。

由表 5 可知, $\Delta G < 0$, 且绝对值随温度升高而增大, 表明该吸附过程是自发进行的; $\Delta H > 0$, 说明 Cu-2/NC 吸附 TC 的吸附是吸热过程, 温度升高有利于 TC 吸附; $\Delta S > 0$, 说明混乱度增加, 即达到吸附平衡后, 吸附剂/溶液界面变得无序和随机化^[50]。

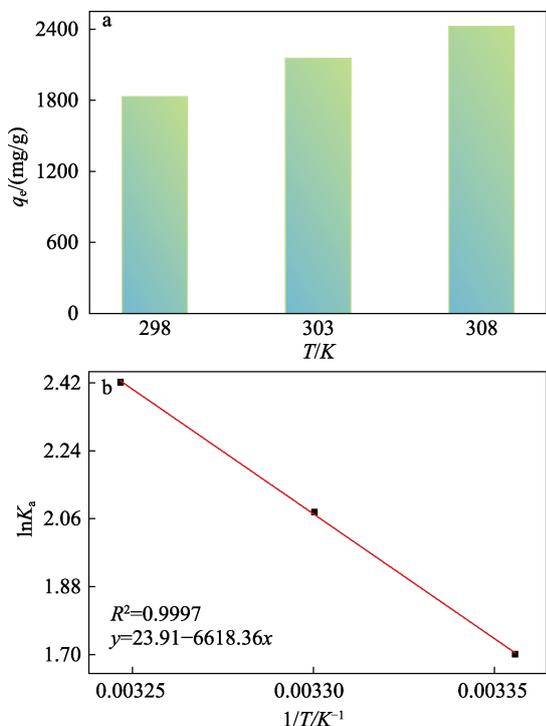


图 7 不同温度下, Cu-2/NC 对 TC 的吸附 (a); $\ln K_a$ 与 $1/T$ 的关系曲线 (b)
Fig. 7 Adsorption of TC by Cu-2/NC at different temperatures (a); Relationship curve of between $\ln K_a$ and $1/T$ (b)

表 5 Cu-2/NC 吸附 TC 的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of TC adsorbed by Cu-2/NC

T/K	$\Delta G/(kJ/mol)$	$\Delta H/(kJ/mol)$	$\Delta S/[J/(K \cdot mol)]$
298	-4.2224		
303	-5.2165	55.0250	198.8168
308	-6.2106		

不仅如此, 随着温度的升高, TC 分子迁移率的增加也大大加快了 TC 分子与固相 Cu-2/NC 的接触概率, 有利于进一步提高 q_e 。

2.6 共存离子对吸附性能的影响

图 8 为 TC 溶液中加入不同浓度 NaCl 后的 UV 吸收光谱及其对 Cu-2/NC 吸附性能的影响。

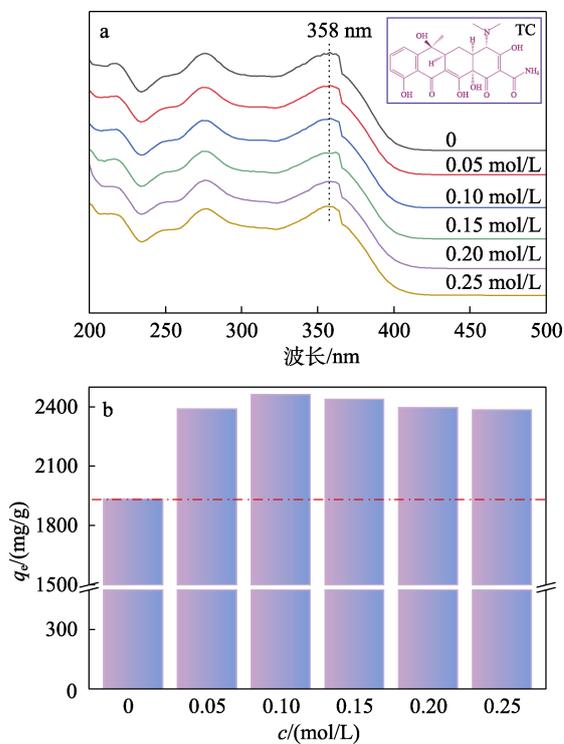


图 8 含有不同浓度 NaCl 的 TC 溶液的 UV 吸收光谱 (a) 及 NaCl 浓度对 q_e 的影响 (b)
Fig. 8 UV absorption spectra of TC solutions containing different concentrations of NaCl (a) and effect of NaCl concentration on q_e (b)

从图 8a 可以看出, 在加入不同浓度的 NaCl 溶液后, TC 的紫外特征吸收峰未发生明显偏移, 说明 NaCl 的存在不会改变 TC 的化学结构。

从图 8b 可以看出, 当加入不同浓度的 NaCl 后, Cu-2/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量不仅没有降低, 反而均有不同程度的提高。推测可能是因为 TC 与 NaCl 同为氯化物, 当 NaCl 加入后, 由于同离子效应导致了 TC 的盐析和溶解度降低, 疏水作用促进 TC 分子不断向吸附剂表面扩散, 从而提高 Cu-2/NC

吸附 TC 的平衡吸附容量^[51]。这一结果表明, Cu-2/NC 能够适应复杂的水环境,具有一定的抗离子干扰能力。

2.7 溶液 pH 对吸附性能的影响

图 9 为溶液不同 pH 对 Cu-2/NC 吸附 TC 平衡吸附容量的影响及 TC 存在形式随 pH 变化的分布曲线。

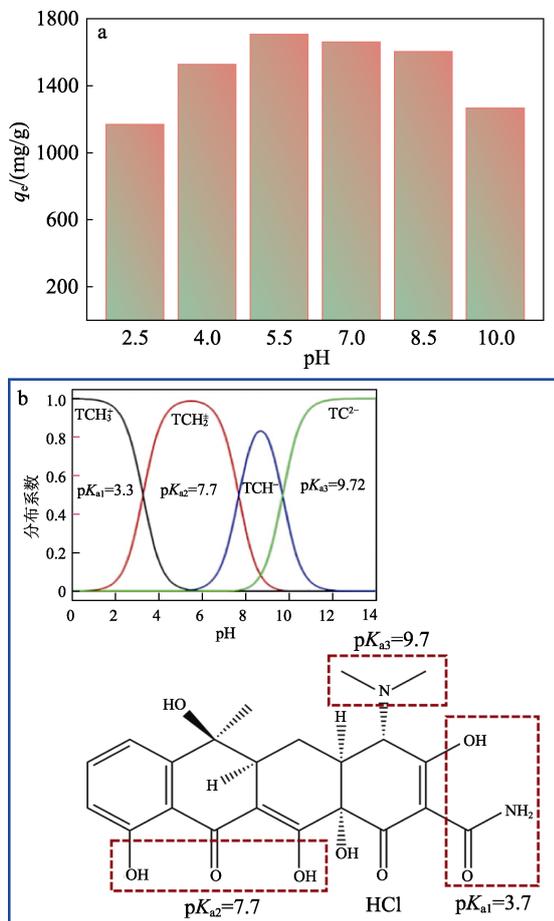


图 9 Cu-2/NC 在不同 pH 下吸附 TC 的平衡吸附容量 (a); TC 存在形式随 pH 变化的分布曲线 (b) [52]

Fig. 9 Equilibrium adsorption capacity of Cu-2/NC on TC under different pH (a); Distribution curves of TC species at different pH (b) [52]

从图 9a 可以看出, 当溶液 pH 从 2.5 增至 5.5 时, q_e 逐渐提高; 随着 pH 继续由 5.5 增至 10.0, q_e 呈现缓慢降低的趋势。结合文献[52]中 TC 在不同 pH 条件下的存在形式可知 (图 9b), pH 对 q_e 的影响主要受 TC 在不同 pH 条件下所带荷电性的影响, TC 分子在 $pH < 3.3$ 、 $3.3 < pH < 7.7$ 、 $7.7 < pH < 9.7$ 和 $pH > 9.7$ 时分别以阳离子型 (TCH_3^+)、两性离子型 (TCH_2^+)、一价阴离子型 (TCH^-) 和二价阴离子型 (TC^{2-}) 为主要的存在形式。

在溶液 $pH=2.5$ 时, Cu-2/NC 吸附 TC 的 q_e 比较小, 这可能因为此时质子化的 Cu-2/NC 和 TC 分子表面均带正电荷, 强的静电斥力不利于吸附; 在 $pH=5.5$ 时 q_e 达到最大, 此时 TC 主要以两性离子型

(TCH_2^+) 的形式存在, 其与 TC 之间的静电吸引力最大, q_e 也因此达到最大。同时酸性条件也有助于 Cu-2/NC 表面的含氧基团与吸附质 TC 之间的氢键作用; 随着溶液 pH 进一步提高到溶液为碱性, 此时 Cu-2/NC 表面的含氧基团带负电, 整体呈电负性, 与带负电荷的 TCH^- 和 TC^{2-} 之间的静电斥力再次增大, 导致 q_e 降低。由此可以推断, Cu-2/NC 和 TC 之间静电作用会影响吸附效果。此外, 在不同 pH 时, Cu-2/NC 吸附 TC 均具有较高的 q_e , 表明除了静电引力外, 还存在其他影响 TC 吸附的因素, 如 Cu^+ 与 TC 之间的配位作用、Cu-2/NC 与 TC 之间的氢键作用、 $n-\pi$ 电子供体-受体相互作用等^[53-54]。

2.8 循环稳定性分析

按照 1.7 节实验条件, 测试了 Cu-2/NC 循环稳定性, 结果见图 10a。从图 10a 可以看出, 在 7 次循环吸附测试中, Cu-2/NC 对 TC 表现出较为稳定的去除率 (95.84%~86.67%), 证实 Cu-2/NC 具有良好的循环性能。

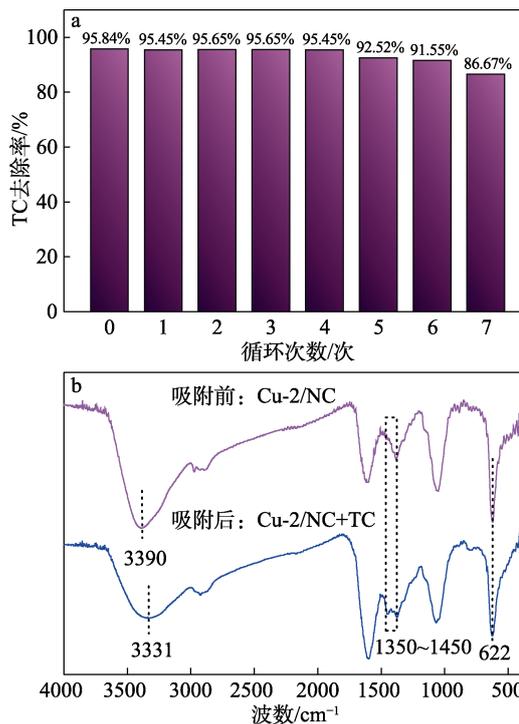


图 10 Cu-2/NC 吸附 TC 的循环去除结果 (a) 及 Cu-2/NC 吸附 TC 前后 FTIR 谱图 (b)

Fig. 10 Results of the cyclic removal of Cu-2/NC for TC removal (a); FTIR spectra of Cu-2/NC before and after TC adsorption (b)

对比分析 Cu-2/NC 吸附 TC 前后的 FTIR 谱图, 结果如图 10b 所示。由图 10b 可见, 与 Cu-2/NC 相比, 吸附 TC 后新出现的位于 1350~1450 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 TC 中苯环骨架振动, 表明 Cu-2/NC 有效

吸附了 TC。Cu-2/NC 的 FTIR 谱图中位于 3390 cm^{-1} 左右的 O—H 和 N—H 的伸缩振动特征峰, 在吸附 TC 后向低波数移动, 且吸收峰变宽, 推断 Cu-2/NC 表面的一OH 等活性基团与 TC 分子的含氧基团形成了氢键。在吸附 TC 后, 622 cm^{-1} 处 Cu—O 的特征吸收峰有所减弱, 可能是形成阳离子桥。

3 结论

(1) 以水溶性 LMWCS 为碳源和氮源、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为铜源, 采用一步水热法构筑了 Cu/NC。Cu-2/NC 呈规则的球形结构, 其表面均匀分布着 Cu 元素, 并有含氧/含氮官能团和 Cu 吸附位点。

(2) 平衡吸附容量最高 (1993.42 mg/g) 的 Cu-2/NC 对 TC 的吸附符合准二级动力学和 Langmuir 模型, 且对 TC 的吸附为自发进行的吸热过程。Cu-2/NC 吸附 TC 主要依靠氢键、静电作用、 $n-\pi$ 电子供体-受体相互作用和 Cu 阳离子桥。

(3) 经过 7 次循环, Cu-2/NC 吸附 TC 的平衡吸附容量变化不大, 表现出优异的再生性能。与其他已报道的吸附剂相比, Cu-2/NC 吸附 TC 的性能具有显著的竞争优势, 表现出良好的应用前景, 为高效经济吸附剂的设计开发提供了参考。

参考文献:

- [1] SCARIA J, ANUPAMA K V, NIDHEESH P V. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 145291.
- [2] WANG Y J, JIA D A, SUN R J, *et al.* Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3254-3259.
- [3] XIONG W P, ZENG G M, YANG Z H, *et al.* Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 235-244.
- [4] WU H F, CHAO Y H, XIA G H, *et al.* Enhanced adsorption performance for antibiotics by alcohol-solvent mediated boron nitride nanosheets[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(1): 342-352.
- [5] LEI W W, MOCHILIN V N, LIU D, *et al.* Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8849.
- [6] ABULIZI A, YAND G H, ZHU J J. One-step simple sonochemical fabrication and photocatalytic properties of $\text{Cu}_2\text{O-rGO}$ composites[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(1): 129-135.
- [7] LA K W, KIM H, JUNG J C, *et al.* Preparation of $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ catalyst immobilized on spherical carbon and its application to the vapor-phase 2-propanol conversion reaction[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25(4): 710-713.
- [8] XIE Y Y, YUAN X Z, WU Z B, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe_3O_4 -carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 440-455.
- [9] ZHOU X K (周雪珂), ZHOU Z Y (周志颖), ZHOU C (周灿), *et al.* Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 127-134.
- [10] WU L Y (吴连永), ZHANG D Q (张大琴), JIA Z G (贾志刚), *et al.* Preparation of activated carbon derived from wood tar and its adsorption performance towards methylene blue[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 177-184.
- [11] DENG W J, TANG S W, ZHOU X, *et al.* Honeycomb-like structure-tunable chitosan-based porous carbon microspheres for methylene blue efficient removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116736.
- [12] LI Z J, SUN Y K, XING J, *et al.* One step synthesis of Co/Cr-codoped ZnO nanoparticle with superb adsorption properties for various anionic organic pollutants and its regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352: 204-214.
- [13] SUN S W, YANG Z H, CAO J, *et al.* Copper-doped ZIF-8 with high adsorption performance for removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121219.
- [14] GONG Y T, XIE L, LI H R, *et al.* Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as the dispersant[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(84): 12633-12636.
- [15] YANG X, JIN D F, ZHANG M, *et al.* Fabrication and application of magnetic starch-based activated hierarchical porous carbon spheres for the efficient removal of dyes from water[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 174: 179-186.
- [16] SUN P P, ZHANG K T, SHANG S B, *et al.* Sustainable production of activated carbon spheres from ethyl cellulose[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(98): 95656-95662.
- [17] GONG Y T, WANG H Y, WEI Z Z, *et al.* An efficient way to introduce hierarchical structure into biomass-based hydrothermal carbonaceous materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2435-2441.
- [18] RANJIBARI S, TANHAEI B, AYATI A, *et al.* Efficient tetracycline adsorptive removal using triparylmethylammonium chloride conjugated chitosan hydrogel beads: Mechanism, kinetic, isotherms and thermodynamic study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 421-429.
- [19] WEI S, CHING Y C, CHUAH C H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 231: 115744.
- [20] BOAMAH P O, ZHANG Q, HUA M Q, *et al.* Lead removal onto cross-linked low molecular weight chitosan pyruvic acid derivatives[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 518-527.
- [21] ZHANG P Z, LI Y F, CAO Y Y, *et al.* Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121348.
- [22] KARIMI-MALEH H, AYATI A, DAVOODI R, *et al.* Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125880.
- [23] LYU L J, HUANG Y, CAO D P. Nitrogen-doped porous carbons with ultrahigh specific surface area as bifunctional materials for dye removal of wastewater and supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 184-194.
- [24] YU Y, QIAO N, WANG D J, *et al.* Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121340.
- [25] QIN X J, CHENG S, XING B L, *et al.* Preparation of high-efficient MgCl_2 modified biochar toward Cd(II) and tetracycline removal from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,

- 325: 124625.
- [26] FU Y N, LI Y, LI G, *et al.* Adaptive chitosan hollow microspheres as efficient drug carrier[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(7): 2195-2204.
- [27] PRASERTSUNG I, DAMRONGSAKKUL S, TERASHIMA C, *et al.* Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4): 2745-2749.
- [28] WANG P, TIAN Y, WANG H J, *et al.* Strong adsorption of tetracycline on octahedral Cu₂O nanocrystals exposed with {111} facets: Adsorption behavior and mechanism insight[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148545.
- [29] HU H, XIN J H, HU H, *et al.* Glutaraldehyde-chitosan and poly(vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nano-silica composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 305-313.
- [30] PAGARE P K, TORANE A P. Electrodeposition and characterization of pH transformed Cu₂O thin films for electrochemical sensor[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2017, 28(2): 1386-1392.
- [31] PAGARE P K, TORANE A P. Effect of deposition potential on efficiency of TiO₂/Cu₂O photoelectrochemical cells[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(10): 8473-8479.
- [32] GE X, GE M, CHEN X Z, *et al.* Facile synthesis of hydrochar supported copper nanocatalyst for Ullmann C—N coupling reaction in water[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 484: 110726.
- [33] BEDILLA-CAZARES F, HERNANDEZ-MARCELO P E, GOMEA-HURTADO M A, *et al.* Silver nanoparticles from AgNO₃-affinin complex synthesized by an ecofriendly route: Chitosan-based electrospun composite production[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2017, 19(3): 897-906.
- [34] LIU T H, LI Y H, DU Q J, *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2012, 90: 197-203.
- [35] ZHAO F K, FANG S Q, GAO Y X, *et al.* Removal of aqueous pharmaceuticals by magnetically functionalized Zr-MOFs: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 615: 876-886.
- [36] HANH P T H, PHOUNGTHONG K, CHANTRAPROMMA S, *et al.* Adsorption of tetracycline by magnetic mesoporous silica derived from bottom ash-biomass power plant[J]. *Sustainability*, 2023, 15(6): 4727.
- [37] GU S Y, WANG Y H, ZHANG D F, *et al.* Utilization of porous carbon synthesized with textile wastes via calcium acetate template for tetracycline removal: The role of template agent and the formation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133148.
- [38] WANG S T (王少婷), QIANG T T (强涛涛), WANG Z H (王志宏), *et al.* Sodium alginate/graphene oxide substrate loaded with ZIF-8 for adsorption of tetracycline hydrochloride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 2122-2131.
- [39] SHEN Q, XU M H, WU T, *et al.* Adsorption behavior of tetracycline on carboxymethyl starch grafted magnetic bentonite[J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(1): 123-135.
- [40] ZHAO Q H, YIN W W, LONG C H, *et al.* Insights into the adsorption behaviour and mechanism of tetracycline on rectorite mineral: Influence of surface and structure evolution[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 229: 106698.
- [41] QIN W X, SUN N, WANG G Z, *et al.* Seaweed-derived hierarchically porous carbon for highly efficient removal of tetracycline[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2022, 35(3): 578-588.
- [42] FAN Z, FANG J, ZHANG G L, *et al.* Improved adsorption of tetracycline in water by a modified *Caulis spatholobi* residue biochar[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(34): 30543-30553.
- [43] JIANG W T, CHANG P H, WANG Y S, *et al.* Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(5): 1695-1704.
- [44] FERNANDEZ-CALVINO D, BERMUDEZ-COUSO A, ARIAS-ESTEVEZ M, *et al.* Kinetics of tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline adsorption and desorption on two acid soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 425-433.
- [45] CHEN J, WANG J P, TAO W H, *et al.* Removal of tetracycline from wastewater by activated carbons[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(5): 2811-2815.
- [46] ANTON-HERRERO R, GARCIA-DELGADO C, ALONSO-IZQUIERDO M, *et al.* Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for for the most effective adsorbent[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 160: 162-172.
- [47] CARONI A L P F, DE LIMA C R M, PEREIRA M R, *et al.* Tetracycline adsorption on chitosan: A mechanistic description based on mass uptake and zeta potential measurements[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2012, 100: 222-228.
- [48] GAO Y, LI Y, ZHANG L, *et al.* Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368: 540-546.
- [49] SAYGILI H, GUZEL F. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 131: 22-29.
- [50] ZHAO R, MA T T, ZHAO S, *et al.* Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122893.
- [51] CHAO Y H, ZHANG J, LI H P, *et al.* Synthesis of boron nitride nanosheets with N-defects for efficient tetracycline antibiotics adsorptive removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124138.
- [52] ZHAO Y P, GENG J J, WANG X R, *et al.* Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects[J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(5): 1141-1147.
- [53] YUAN N, ZHANG X L, CHEN T X, *et al.* Fabricating materials of institute Lavoisier-53 (Fe)/zeolite imidazolate framework-8 hybrid materials as high-efficiency and reproducible adsorbents for removing organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 646: 438-451.
- [54] EHSANI A, AGHDASINIA H, FARSHCHI M E, *et al.* Synthesis of sodium alginate/carboxy-methyl cellulose/Cu-based metal-organic framework composite for adsorption of tetracycline from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic approach[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 36: 102506.