

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.05.017

CNFs/CS 对重金属离子的吸附性能研究

杨荣荣, 郭志强, 杨凡军, 孙雷, 侯慧, 周剑

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章用冷冻干燥法制备纤维素纳米纤维/壳聚糖(cellulose nanofibers/chitosan, CNFs/CS)复合材料,并通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)仪对其进行表征,结果表明, CNFs/CS表面有丰富的官能团,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 。通过批量吸附试验,对 CNFs/CS去除废水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的条件进行优化,并对试验数据进行动力学模型和吸附等温模型拟合,结果表明, CNFs/CS对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附均符合拟二阶动力学模型和Langmuir等温模型,且其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量分别为181.81、187.89 mg/g;同时热力学分析结果表明,该吸附是自发的吸热过程。

关键词:纤维素纳米纤维(CNFs);壳聚糖(CS);吸附; $\text{Cu}(\text{II})$; $\text{Cd}(\text{II})$

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)05-0678-07

Study on sorption performance of CNFs/CS towards heavy metal ions

YANG Rongrong, GUO Zhiqiang, YANG Fanjun, SUN Lei, HOU Hui, ZHOU Jian

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this work, cellulose nanofibers/chitosan(CNFs/CS) composites were prepared by freeze-drying method and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The results showed that CNFs/CS had abundant functional groups such as $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ groups. The removal conditions of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ from wastewater by CNFs/CS were optimized by batch sorption experiments, and the experimental data were fitted by kinetic models and sorption isotherm models. The fitting results showed that the sorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ on CNFs/CS conformed to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model, and the maximum sorption capacities of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ were 181.81 mg/g and 187.89 mg/g, respectively. Meanwhile, the thermodynamic results showed that the sorption was a spontaneous and endothermic process.

Key words: cellulose nanofibers(CNFs); chitosan(CS); sorption; $\text{Cu}(\text{II})$; $\text{Cd}(\text{II})$

0 引言

重金属在采矿、机械制造、化工、电子等行业的应用广泛,导致排放到生态系统中的重金属离子快速增加,严重威胁着生态系统、人居供水和人类健康^[1]。在所有的重金属离子中, $\text{Cu}(\text{II})$ 和

$\text{Cd}(\text{II})$ 虽然是人体不可或缺的微量元素,但是其具有难分解性,若在人体内积聚,则会引起人体心脏、肝脏、免疫系统、肾脏和血液等多种病理疾病^[2-3]。因此,采取有效、经济、可持续的方法去除水中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 对生态环境和人体健康具有重要意义。

收稿日期:2021-03-05;修回日期:2021-04-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11775066)

作者简介:杨荣荣(1995—),女,河南漯河人,合肥工业大学硕士生;

郭志强(1985—),男,山西太原人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者, E-mail: guozq@hfut.edu.cn.

纤维素是世界上蕴藏量最丰富的天然高分子化合物,其作为一种生物吸附剂表现出优越的性能,包括优异的机械、化学和热稳定性。以纤维素原料制备的纤维素纳米纤维(cellulose nanofibers, CNFs)易于处理,且与宏观纤维素纤维相比具有优异的力学和化学性能,因而得到广泛的研究^[4]。此外,CNFs表面含有丰富的羟基官能团,很容易被进一步功能化利用,因此CNFs是一种很好的可用于去除重金属离子的候选生物吸附剂。文献^[5]采用2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)氧化处理CNFs后交联三羟甲基丙烷-三(2-甲基-1-氮丙啶)丙酸酯(trimethylolpropane-tris(2-methyl-1-aziridine)propionate, TMPTAP)和聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI),制备出一种新型氨基功能化纳米纤维素气凝胶吸附剂,极大地提高了对废水中铜离子的去除能力;文献^[6]在纳米纤维表面引入磷酸基团,显著提高了对废水中重金属离子的吸附速度和吸附能力。

甲壳素是昆虫、甲壳类和一些真菌的主要成分,经部分或全部脱乙酰可获得壳聚糖(chitosan, CS),而CS是地球上唯一可生物降解的聚阳离子生物质^[7]。CS由于其良好的生物相容性、止血、抗菌和吸附性能,引起食品科学、生物医学和废水处理领域的广泛关注。文献^[8]以CS和三聚磷酸酯为原料,采用共沉淀法成功制备CS包裹的氧化铁纳米粒子,对废水中铬离子的去除率达到75%~88%;文献^[9]制备一种新型CS海藻酸钠复合微球,对铜离子的吸附量达到107.5 mg/g。然而,CS的力学性能较差,不利于其在实际工业中的应用^[10],在过去的几十年里,研究人员通过使CS与各种人造和天然的聚合物,如淀粉、聚乙烯醇^[11]、明胶^[12]和水溶性叔聚酰胺等混合的方法来改善其力学性能。纤维素、CS的结构相似,纤维素/CS共混物可以综合纤维素的强度和CS的生物活性^[13],而CNFs具有高刚度、高强度、大表面积和高纵横比等优点,与CS结合后能够更有效地增强复合材料的性能。因此,本文研究构筑CNFs/CS复合材料来实现对污水中Cu(II)、Cd(II)的有效去除。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂及仪器

试验试剂如下:CS(脱乙酰度大于等于95%)、冰醋酸(CH₃COOH)、氢氧化钠(NaOH)、

浓硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钾(KOH)、亚氯酸钠(NaClO₂)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O),均购自上海麦克林生化科技股份有限公司,且均为分析纯。试验用水均为去离子水。

试验仪器如下:电子天平(Sartorius SQP型,北京赛多利斯仪器系统有限公司);立式电热鼓风干燥箱(DHG-9146A,上海精宏实验设备有限公司);磁力搅拌器(DF-101,巩义市予华仪器有限责任公司);pH计(FE20,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司);水浴恒温调速多用振荡器(江苏金坛金城国胜实验仪器厂);台式高速离心机(TG20-WS,湖南湘立科学仪器有限公司);冷冻干燥机(SCIENTZ-12N,宁波新芝生物科技股份有限公司)。

1.2 CNFs的制备

本试验所用CNFs是从香蕉皮中提取的,香蕉皮从合肥工业大学水果店购买。将洗涤干净的香蕉皮在60℃烘箱中烘干,破碎并过100目筛,获得香蕉皮粉末;将香蕉皮粉末用KOH碱化处理,溶解其中的果胶和半纤维素,然后用质量分数为1%的NaClO₂溶液进行漂白处理,去除其中的木质素。漂白过程进行2次,然后将二次漂白的固体残渣进行二次碱化处理。最后,用质量分数为1%的H₂SO₄溶液进行酸化处理,水解非晶态纤维素,随后分离、洗涤,获得香蕉皮CNFs,并在4℃下保存。

1.3 CNFs/CS复合材料的制备

(1) 将CNFs悬浮液进行超声分散处理,使其均匀化;再将CS溶于醋酸溶液中并进行磁力搅拌,得到透明溶液。

(2) 将CNFs悬浮液与CS溶液以1:10的体积比在连续磁力搅拌下混合,形成均匀混合物。

(3) CNFs/CS混合材料在-45℃下预冷冻4 h,在2 Pa、-58℃条件下真空冻干干燥48 h,以获得海绵状CNFs/CS复合材料。

1.4 表征

CNFs/CS复合材料的结构采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)仪(Nicolet 5700, Thermo Nicolet, USA)进行测定,光谱范围为4 000~500 cm⁻¹;通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)仪(ESCALAB 250Xi, Thermo, USA)分析CNFs/CS吸附重金属离子前后样品表面的特定元素。

1.5 吸附试验

储备液和电解质溶液的配制:精确称取 0.760 94 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中,用去离子水完全溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释、定容后得到 200 mg/L 的铜离子储备液;同理,精确称取 0.548 90 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中,经溶解、稀释、定容,得到 200 mg/L 的镉离子储备液;精确称取 0.85 g NaNO_3 置于烧杯中,用去离子水完全溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,稀释、定容后可得到 0.1 mol/L 的 NaNO_3 溶液。配制的溶液均置于阴凉处保存。

采用批试验法测定复合材料对重金属离子的吸附性能。精确称取 10 mg 的 CNFs/CS,放入 50 mL 锥形瓶中,依次加入 2 mL 0.1 mol/L NaNO_3 溶液、8 mL 去离子水、10 mL 200 mg/L 的储备液,用 HNO_3 溶液和 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至一个稳定的值,然后在恒温水浴振荡器中在 298 K 下,以 150 r/min 的速度振荡。完全吸附后,采用离心法将混合物从悬浮液中分离出来,并采用火焰原子吸收光谱法测定上清液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的质量浓度。通过改变吸附时间(0~1 440 min)、吸附温度(298~333 K)、金属离子初始质量浓度(0~180 mg/L)、初始溶液 pH 值(2~7)来测试吸附性能。金属离子的吸附量计算公式为:

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

其中: ρ_0 、 ρ_e 分别为 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的初始质量浓度和平衡质量浓度; q_e 为每单位质量 CNFs/CS 对重金属离子的吸附量; V 为悬浮液的体积; m 为 CNFs/CS 的投加量。

2 试验结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 FTIR 分析

CNFs、CS、CNFs/CS 以及 CNFs/CS 吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 后的 FTIR 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,CNFs、CS、CNFs/CS、CNFs/CS + $\text{Cu}(\text{II})$ 和 CNFs/CS + $\text{Cd}(\text{II})$ 在 3 000~3 700 cm^{-1} 处均有 1 个宽峰。CNFs 中的峰是由 $-\text{OH}$ 伸缩振动所引起^[7];而 CS、CNFs/CS 中的峰较宽,是由 CS 中的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 伸缩振动叠加所造成的^[14];在吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 后,此峰变窄,是由于 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 参与了吸附反应。CNFs 在 2 920 cm^{-1} 处、CS 在 2 883 cm^{-1} 处及 CNFs/CS

在 2 877 cm^{-1} 处的峰都是由 $-\text{CH}$ 拉伸振动所引起^[15-16],这些峰也在完成吸附后变窄。CNFs 上 1 578、1 418 cm^{-1} 处的峰是由 $-\text{COOH}$ 拉伸振动所引起^[17],CNFs/CS 在 1 418 cm^{-1} 处也出现此峰,且强度加强;CS 上 1 591 cm^{-1} 处的峰是由酰胺基团中 $\text{N}-\text{H}$ 振动所引起的,在与 CNFs 复合后,发生偏移,在 1 560 cm^{-1} 处出现^[18];这些峰的出现说明 CNFs/CS 的复合是成功的。1 560、1 418 cm^{-1} 处的峰在吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 后,分别偏移至 1 566、1 627 cm^{-1} 和 1 412、1 424 cm^{-1} 处,且强度有所下降,说明 $\text{N}-\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ 均参与吸附反应。

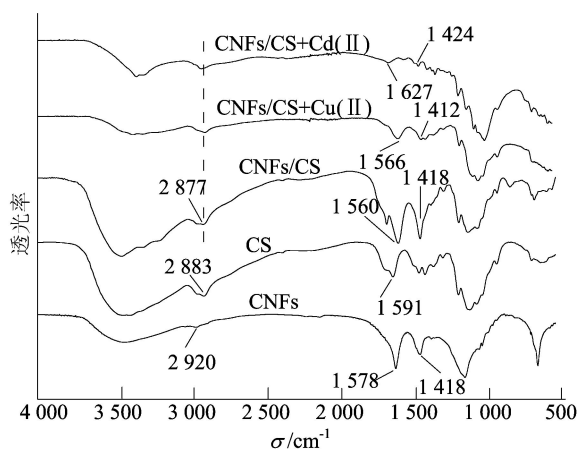


图 1 CNFs、CS、CNFs/CS 及 CNFs/CS 吸附离子后 FTIR 图谱

2.1.2 XPS 分析

为了进一步探索 CNFs/CS 化学结构及其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附机理,对其进行 XPS 光谱分析。吸附前后 CNFs/CS 全谱图如图 2 所示。

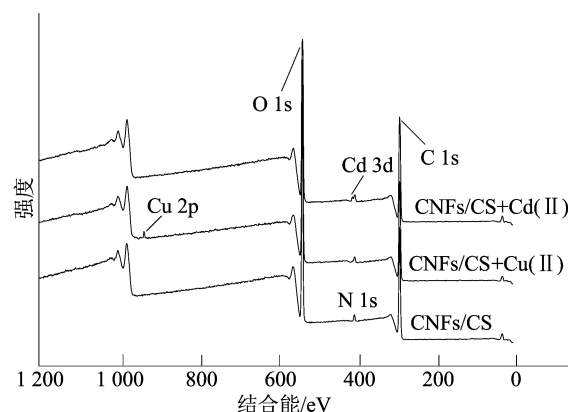


图 2 CNFs/CS 吸附重金属离子前后的 XPS 全谱图

在 CNFs/CS 全谱中,286.2、531.5、401.6 eV 处分别出现 $\text{C} 1s$ 、 $\text{O} 1s$ 和 $\text{N} 1s$ 的峰,其中 N 元素归因于壳聚糖中的氨基,证实 CNFs/CS 复合材料

制备成功。在 CNFs/CS+Cu(II) 和 CNFs/CS+Cd(II) 全谱中,Cu 2p、Cd 3d 的峰分别在 934.1、405.8 eV 处出现^[19],表明 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的成功吸附。

此外,通过 XPS 光谱的解卷积分析还可区分材料的化学组成和官能团,并从中推断材料在吸附重金属离子过程中可能发生的作用。CNFs/CS 吸附重金属离子前后 N 1s 和 C 1s 的 XPS 光谱如图 3 所示。

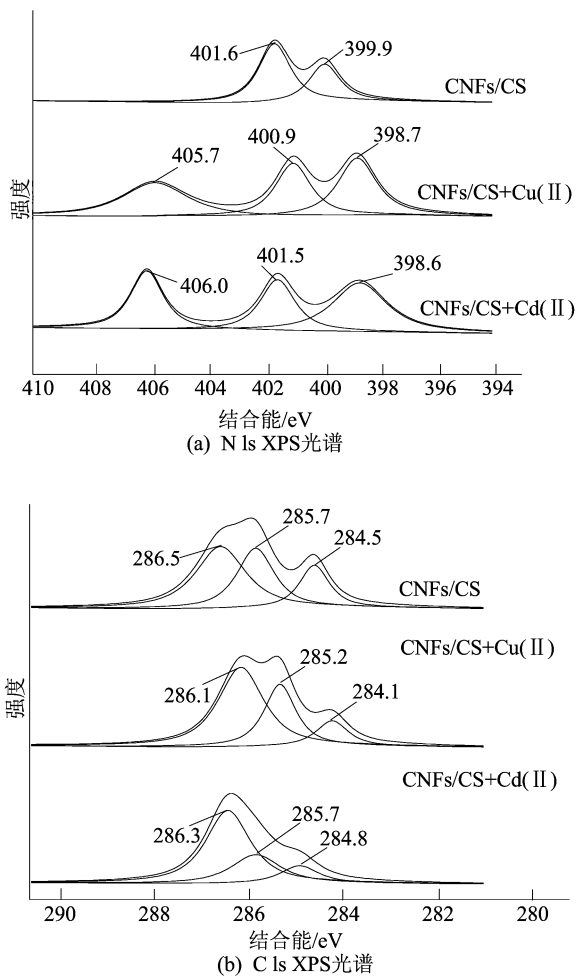


图 3 CNFs/CS 吸附重金属离子前后 N 1s 和 C 1s 的 XPS 光谱

从图 3a 可以看出,在 CNFs/CS 中出现 2 个峰,401.6 eV 处对应 N—C=O,399.9 eV 处对应—NH₂^[20]。在 CNFs/CS 吸附 Cu(II)、Cd(II) 后,这 2 个峰均有所偏移,表明 N—C=O 和—NH₂均参与了吸附过程。此外,在 405.0 eV 附近出现 1 个新峰,表明 CNFs/CS 在吸附金属离子的过程中,一些氮原子处于氧化状态,氮原子中的孤对电子被作为氮原子和金属离子之间的共享键,从而导致氮原子电子云密度降低,结合能增加^[21]。由图 3b 可知,286.5 eV 处的峰对应 O—C=O,

285.7 eV 处的峰对应—C=O,284.5 eV 处的峰对应 C—C/C—N^[22]。吸附 Cu(II)、Cd(II) 后,峰位置均有所偏移,进一步说明 CNFs/CS 中的 N—C=O、C—N、O—C=O 参与了吸附过程。因此,—NH₂、—COOH 是 CNFs/CS 能够成功吸附 Cu(II)、Cd(II) 的重要官能团。

2.2 吸附试验

2.2.1 pH 值的影响

吸附过程中,溶液 pH 值对吸附剂表面电荷密度和吸附质在溶液中的形态有显著影响,对污染物的吸附起着至关重要的作用^[23]。因此,本文研究 pH 值在 2~7 内对 CNFs/CS 吸附 Cu(II)、Cd(II) 的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,Cu(II)、Cd(II) 的吸附量均随 pH 值增加而增加,Cu(II) 在 pH=5.5 时达到最大值,Cd(II) 在 pH=6.0 时达到最大值。在较低 pH 值下,高质量浓度的 H⁺ 及 CNFs/CS 表面活性位点的质子化造成重金属离子与 H⁺ 的竞争以及与质子化基团之间的排斥,从而导致吸附量较低。在较高 pH 值下,CNFs/CS 上被 H⁺ 钝化的活性位点被释放,以及游离的羧基增加,使得吸附增强^[24-25]。因此,本试验选择对 Cu(II) 的最佳去除 pH 值为 5.5,对 Cd(II) 的最佳去除 pH 值为 6.0。

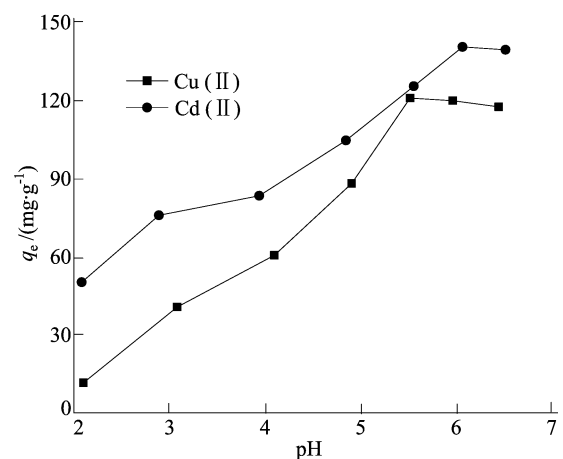


图 4 Cu(II)、Cd(II) 的吸附量随 pH 值变化曲线

2.2.2 吸附等温线和热力学研究

吸附等温线是优化吸附剂性能的关键,它不仅可用于评估吸附剂的潜在吸附能力,还可用于推断吸附质如何与吸附剂作用。本文在 Cu(II)、Cd(II) 不同初始质量浓度(20~180 mg/L)和不同温度(298、313、333 K)下进行吸附等温研究,并进行 Langmuir、Freundlich 吸附等温模型拟合,拟合结果如图 5 所示,拟合参数见表 1 所列。

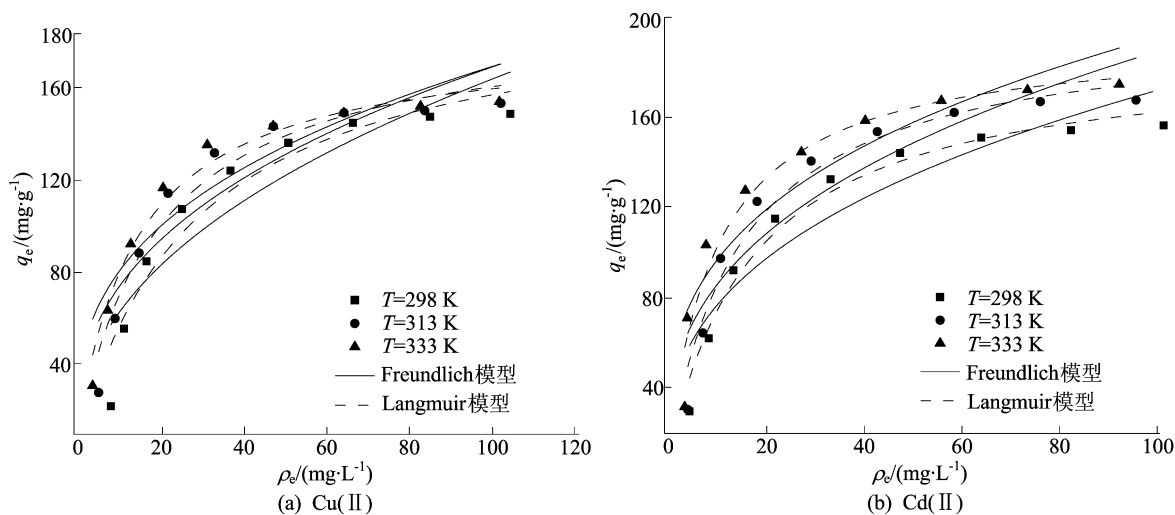


图 5 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 吸附的等温线及模型拟合结果

表 1 CNFs/CS 吸附 Cu(II)、Cd(II) 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型参数取值

重金属离子	T/K	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
		$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
Cu(II)	298	181.81	0.04	0.20	0.92	22.39	2.32	0.82
	313	190.47	0.05	0.17	0.95	30.42	2.69	0.83
	333	200.20	0.07	0.13	0.97	36.29	2.99	0.85
Cd(II)	298	187.89	0.60	0.14	0.97	32.52	2.78	0.86
	313	195.11	0.70	0.13	0.96	36.99	2.84	0.84
	333	199.92	0.10	0.09	0.95	45.69	3.18	0.85

从图 5 可以看出,随着 Cu(II)、Cd(II) 平衡质量浓度增加,CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附量也增加;CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附量随着温度升高也增加,说明较高的温度有利于 Cu(II)、Cd(II) 的吸附。

为了更好地解释吸附等温数据,分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对其进行拟合,拟合公式分别为:

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (3)$$

其中: q_{\max} 为 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的最大吸附量; K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 系数; n 为 Freundlich 模型中与吸附强度相关的常数。

对于 Langmuir 模型,分离因子常数 R_L 为:

$$R_L = 1/(1 + K_L \rho_0) \quad (4)$$

$R_L > 1$ 时,吸附是不利的; $R_L = 1$ 时,吸附是线性的; $0 < R_L < 1$ 时,吸附是有利的; $R_L = 0$ 时,吸附是不可逆的。本试验中,不同温度下 R_L 值均在 0~1 范围内,表明 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附均是有利的。

对于 Freundlich 模型, n 的大小通常作为吸附难易程度的判断依据。 $n < 0.5$ 时,吸附难以进行; $1 < n < 2$ 时,吸附性差; $2 < n < 10$ 时,吸附易进行。在本试验中,不同温度下的 n 值均在 2~10 范围内,表明 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 具有良好的吸附性能。

从表 1 可以看出,Langmuir 模型的 R^2 值更接近于 1,表明 Langmuir 模型更适合本试验的拟合。根据 Langmuir 模型假设,吸附主要为单分子层吸附,吸附过程主要是化学吸附。

根据吸附等温线数据计算 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 吸附的热力学参数,包括吉布斯自由能 ΔG^0 、标准熵变 ΔS^0 和标准焓变 ΔH^0 ,其表达式如下:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d^0 \quad (5)$$

$$\ln K_d^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

其中: K_d 为分配系数, $K_d = q_e/\rho_e$; K_d^0 为热力学平衡常数; R 为理想气体常数,为 8.314 J/(mol·K)。

计算得到的热力学参数见表 2 所列。在 3 种温度下, ΔG^0 值均小于 0,且随着温度升高而降低,表明吸附过程是自发的,且温度越高越有利;

$\Delta H^0 > 0$, 表明吸附过程是吸热的; $\Delta S^0 > 0$, 表明吸附过程中整个体系的随机性增加。

表 2 CNFs/CS 吸附 Cu(II)、Cd(II) 的热力学参数取值

重金属离子	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			ΔH^0	ΔS^0
	298 K	313 K	333 K		
Cu(II)	-3.79	-4.82	-5.70	12.40	54.56
Cd(II)	-4.85	-5.54	-6.70	10.96	52.95

注: ΔH^0 的单位为 kJ/mol, ΔS^0 的单位为 kJ/(mol · K)。

2.2.3 吸附动力学分析

吸附剂对污染物吸附的快慢是评估一个吸附剂是否能实际应用的一个重要指标。本文对 Cu(II)、Cd(II) 在 CNFs/CS 上的吸附率进行时间依赖性研究, 其随时间变化规律如图 6 所示。

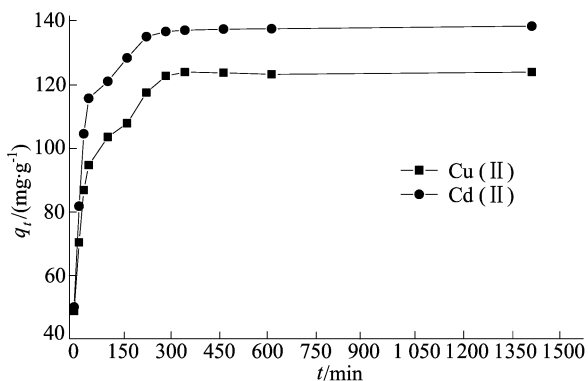


图 6 Cu(II)、Cd(II) 在 CNFs/CS 上的吸附动力学曲线

由图 6 可知: 在前 60 min 内, CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附量迅速提高, 这是由于在吸附初始阶段, CNFs/CS 表面有大量官能团, 可提供充足的吸附位点; 随着时间增加, 在 300 min 内达到吸附平衡; 300 min 后, 由于吸附位点被占用, 吸附量几乎不再随着时间增加而变化。

在之后的试验中, 以 6 h 作为吸附平衡时间, 以确保吸附完成, 并采用拟一阶、拟二阶动力学模型拟合 Cu(II)、Cd(II) 在 CNFs/CS 上吸附的动力学过程。拟一阶动力学模型为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

拟二阶动力学模型为:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (8)$$

其中: k_1 、 k_2 分别为拟一阶模型和拟二阶模型的速率常数; q_t 为在时间 t CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附量。

相关的吸附动力学拟合结果见表 3 所列。由表 3 可知, 拟二阶动力学模型的相关系数 R^2 高于拟一阶动力学模型, 表明 CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附更符合拟二阶动力学模型。

表 3 CNFs/CS 吸附 Cu(II)、Cd(II) 的动力学模型参数取值

重金属离子	拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Cu(II)	118.82	0.03	0.96	126.10	33.16	0.99
Cd(II)	134.57	0.03	0.98	140.25	33.99	0.99

注: q_e 的单位为 mg/g, k_1 的单位为 min^{-1} , k_2 的单位为 $10^4 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

2.2.4 实际水体应用效果分析

为了检验 CNFs/CS 复合材料对实际水体中 Cu(II)、Cd(II) 的去除能力, 从河南省某发电厂取废水进行试验。经测量, 该发电厂废水中含有 Cu(II) 1.901 mg/g、Cd(II) 2.287 mg/g。CNFs/CS 对其进行吸附后, 废水中 Cu(II)、Cd(II) 的质量比分别为 0.064 7、0.056 8 mg/g, 去除率分别为 96.6%、97.5%, 说明 CNFs/CS 对实际废水中的 Cu(II)、Cd(II) 具有良好吸附效果。

CNFs/CS 复合材料的制备工艺简单, 操作方便, 选用的原材料成本也很低, 对 Cu(II)、Cd(II) 的去除能力良好, 这些优点对于该复合材料在污水处理领域的应用是非常有利的; 为了在实际应用中达到较好的处理效果, 需要对材料大规模制备的工艺进行优化, 并尽可能提高其重复利用和抗干扰能力, 以保证处理系统运行稳定, 同时, 要根据污水的实际情况, 结合其他处理工艺, 共同实现最佳效果。

3 结 论

本文试验成功地从香蕉皮中提取 CNFs, 并成功制备 CNFs/CS 复合材料。通过对 Cu(II)、Cd(II) 在 CNFs/CS 上吸附的批试验分析, 发现其符合 Langmuir 等温模型和拟二阶动力学模型, 且其吸附过程是自发的吸热过程。CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的最大吸附量可达 181.81、187.89 mg/g, 具有较大的应用潜力。FTIR、XPS 分析结果表明, CNFs/CS 对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附主要是依靠其表面的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团与 Cu(II)、Cd(II) 的络合作用来进行。通过分析 pH 值对吸附的影响, 发现静电吸引也是 CNFs/CS 有效去除 Cu(II)、Cd(II) 的原因之一。

[参 考 文 献]

[1] QIN F M, FANG Z Q, ZHOU J, et al. Efficient removal of Cu^{2+} in water by carboxymethylated cellulose nanofibrils:

- performance and mechanism[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20:4466-4475.
- [2] 徐承水. 环境中有害微量元素对人体健康的影响[J]. *广东微量元素科学*, 1999, 6(10):4-6.
- [3] 陆澄, 李琳, 鄢鹏, 等. 二价铜离子对人胰岛淀粉样蛋白(hIAPP)(11~28)多肽聚集的影响[J]. *应用化学*, 2018, 35(2):147-153.
- [4] TIAN X Z, HUA F, LOU C Q, et al. Cationic cellulose nanocrystals (CCNCs) and chitosan nanocomposite films filled with CCNCs for removal of reactive dyes from aqueous solutions[J]. *Cellulose*, 2018, 25:3927-3939.
- [5] MO L T, PANG H W, TAN Y, et al. 3D multi-wall perforated nanocellulose-based polyethylenimine aerogels for ultrahigh efficient and reversible removal of Cu(II) ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378:122157.
- [6] LIU P, BORRELL P F, BOŽIĆ M, et al. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294:177-185.
- [7] ZHANG R H, XIE J Y, YANG B B, et al. Self-assembly of chitosan and cellulose chains into a 3D porous polysaccharide alloy films: co-dissolving, structure and biological properties[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493:1032-1041.
- [8] POURMORTAZAVI S M, SAHEBI H, ZANDAVAR H, et al. Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles coated by extracted shrimp peels chitosan as sustainable adsorbents for removal of chromium contaminates from wastewater: the design of experiment [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175:107130.
- [9] HUANG Y J, WU H L, SHAO T K, et al. Enhanced copper adsorption by DTPA-chitosan/alginate composite beads: mechanism and application in simulated electroplating wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339:322-333.
- [10] SHI J, KANG H, LI N, et al. Chitosan sub-layer binding and bridging for nanofiber-based composite forward osmosis membrane [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478:38-48.
- [11] YANG S, LEI P, SHAN Y J, et al. Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435:832-840.
- [12] WANG S P, SUN C K, GUAN S, et al. Chitosan/gelatin porous scaffolds assembled with conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles for neural tissue engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5:4774-4788.
- [13] PERUMAL A B, SELLAMUTHU P S, NAMBIAR R B, et al. Development of polyvinyl alcohol/chitosan bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals isolated from rice straw[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 449:591-602.
- [14] LI Y Q, GUO C F, SHI R H, et al. Chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel with highly oriented microchannel structure for rapid removal of Pb(II) ions from aqueous solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223:115048.
- [15] LIU K, CHEN L H, HUANG L L, et al. Evaluation of ethylenediamine-modified nanofibrillated cellulose/chitosan composites on adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151:1115-1119.
- [16] LIU K, LIN X X, CHEN L H, et al. Preparation of microfibrillated cellulose/chitosan-benzalkonium chloride biocomposite for enhancing antibacterium and strength of sodium alginate films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61:6562-6567.
- [17] SOLOMON M M, GERENGI H, UMOREN S A. Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15% H₂SO₄ medium[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:6376-6389.
- [18] WANG X Y, XU S M, TAN Y, et al. Synthesis and characterization of a porous and hydrophobic cellulose-based composite for efficient and fast oil-water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140:188-194.
- [19] CRIST B V. XPS in industry: problems with binding energies in journals and binding energy databases[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2019, 231:75-87.
- [20] KONG Q M, WANG X J, LOU T. Preparation of millimeter-sized chitosan/carboxymethyl cellulose hollow capsule and its dye adsorption properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 244:116481.
- [21] ZENG L X, CHEN Y F, ZHANG Q Y, et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130:333-343.
- [22] LIN D C, SHI M, WEI X X, et al. Development of an innovative capsule with three-dimension honeycomb architecture via one-step titration-gel method for the removal of methylene blue [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128:911-922.
- [23] JIANG B N, LIN Y Q, MBOG J C. Biochar derived from swine manure digestate and applied on the removals of heavy metals and antibiotics[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270:603-611.
- [24] ZHANG C Z, SU J J, ZHU H X, et al. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by amine functionalized cellulose pretreated with microwave-H₂O₂ [J]. *RSC Advances*, 2017, 7:34182-34191.
- [25] LI M, LIU Z J, WANG L D, et al. A glutamic acid-modified cellulose fibrous composite used for the adsorption of heavy metal ions from single and binary solutions[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1:2317-2323.

(责任编辑 张淑艳)