

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.072



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 壳聚糖-聚多巴胺改性水凝胶对双氯芬酸钠的吸附实验研究

曲今焱, 林艳, 孙强, 刘鸿霞, 梁建军, 郑怀礼

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

**摘要:**双氯芬酸钠是水体中广泛分布的新型污染物之一,关于其去除的研究备受关注。为提高水体中双氯芬酸钠的去除效率,获得经济高效、对环境友好的吸附剂,以壳聚糖为原料,通过光催化法在壳聚糖上引入聚多巴胺进行改性,制备新型壳聚糖-聚多巴胺改性水凝胶(CS-PDA),研究该材料对双氯芬酸钠的吸附性能。通过SEM、FTIR、XPS和BET测试对CS-PDA进行表征,材料呈网状结构,疏松多孔,比表面积达 $22.46\text{ m}^2/\text{g}$ ;探究时间、温度、初始浓度、pH值对吸附效果的影响。结果表明:pH值为4.3时CS-PDA对双氯芬酸钠的吸附容量最大;吸附动力学符合拟二级动力学模型,在240 min时达到吸附饱和;吸附等温线符合Langmuir等温线模型,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时双氯芬酸钠的Langmuir理论最大吸附容量为 $333.2\text{ mg/g}$ 。CS-PDA对双氯芬酸钠的吸附容量经历7个再生循环后仍大于 $70\text{ mg/g}$ 。

**关键词:**壳聚糖;聚多巴胺;双氯芬酸钠;吸附

**中图分类号:**X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2022)01-0177-11

## Experimental study on adsorption of diclofenac sodium by polydopamine modified chitosan hydrogel

QU Jinyao, LIN Yan, SUN Qiang, LIU Hongxia, LIANG Jianjun, ZHENG Huaili

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** Diclofenac sodium is one of the new pollutants widely distributed in water, and its removal has attracted much attention. In order to improve the removal efficiency of diclofenac sodium and obtain cost-effective and environmentally-friendly adsorbents, the chitosan polydopamine modified hydrogel (CS-PDA) was prepared from chitosan by introducing polydopamine onto chitosan by photocatalytic method. The adsorption properties of diclofenac sodium were studied. The CS-PDA was characterized by SEM, FTIR, XPS and BET. The results showed that the CS-PDA had a network structure, porous structure and a

**收稿日期:**2021-03-09

**基金项目:**国家自然科学基金(21677020);重庆市自然科学基金(cstc2018jszx-cydz0053)

**作者简介:**曲今焱(1996-),男,主要从事吸附材料研究,E-mail:910068469@qq.com。

林艳(通信作者),女,博士,E-mail:sister2000@163.com。

**Received:**2021-03-09

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. 21677020); Natural Science Foundation of Chongqing (No. cstc2018jszx-cydz0053)

**Author brief:** QU Jinyao (1996-), main research interest: water treatment chemicals and materials, E-mail: 910068469@qq.com.

LIN Yan (corresponding author), PhD, E-mail: sister2000@163.com.

specific surface area of  $22.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Explored the effects of time, temperature, initial concentration and pH value on the adsorption effect, the results showed that the adsorption capacity of CS-PDA was the largest at  $\text{pH}=4.3$ , the adsorption kinetics of CS-PDA for diclofenac sodium was in accordance with the pseudo second order kinetic model, and reached the adsorption saturation at 240 minutes. The adsorption isotherm was in line with the Langmuir isotherm model and the Langmuir theoretical maximum adsorption capacity of diclofenac sodium at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  was  $333.2 \text{ mg/g}$ . The adsorption capacity of diclofenac sodium by CS-PDA was higher than  $70 \text{ mg/g}$  after 7 regeneration cycles.

**Keywords:** chitosan; polydopamine; diclofenac sodium; adsorption

双氯芬酸钠(DS)是近年来在生活污水中频繁被检测出的一种新兴污染物<sup>[1]</sup>,主要来源于非甾体抗炎药,经未妥善处理的生活污水和工业废水进入水体<sup>[2-3]</sup>,由于传统水处理工艺对 DS 去除效率低,对水体中各个营养级的生物均存在潜在的毒性效应<sup>[4]</sup>。研究显示,DS 即使在低浓度( $>2.00 \mu\text{g/L}$ )下也会造成水环境污染,对人体会造成肝损伤<sup>[5]</sup>、肾损伤<sup>[6]</sup>、甲状腺肿瘤等危害<sup>[7]</sup>。近年来,一些学者对 DS 的去除方法进行了一定研究,包括高级氧化法(光降解<sup>[8]</sup>、臭氧氧化<sup>[9]</sup>和芬顿氧化<sup>[10]</sup>等)和吸附法<sup>[11-13]</sup>。研究表明,一些高级氧化法的转化中间产物毒性比 DS 本身更大<sup>[14]</sup>。此外,污水厂内监测到的 DS 浓度一般在痕量范围内( $\text{ng/L}$  至  $\mu\text{g/L}$ ),很难通过传统方法被直接降解<sup>[15]</sup>,相比之下,吸附法更加简单,成本低,无毒副产物产生<sup>[16]</sup>。

Mi 等<sup>[17]</sup>制备了磁性共价有机骨架以去除 DS,最大吸附量可达  $203.4 \text{ mg/L}$ ;Fan 等<sup>[18]</sup>以纤维素纳米晶体、聚乙烯醇、海藻酸钠为原料,经聚乙烯亚胺改性,合成了复合微球以去除 DS,去除率可达  $85\%$ 。改性水凝胶有表面官能团丰富的特点<sup>[19]</sup>,对 DS 的去除具有一定潜力,然而,壳聚糖-聚多巴胺改性水凝胶对 DS 的去除目前还鲜有报道。壳聚糖(CS)来源于几丁质,是一种广泛存在的天然高分子,具有无毒、抑菌、可生物降解等优点<sup>[20]</sup>,同时,另一种生物材料——聚多巴胺(PDA)结构中包含大量的邻苯二酚基团,具有丰富的芳香环和亲水性<sup>[21]</sup>,是去除 DS 的潜在候选物<sup>[22-23]</sup>。壳聚糖和聚多巴胺的结合有望成为可有效富集 DS 的吸附剂,且易降解,对环境友好。

笔者通过紫外光催化的方法,用聚多巴胺对壳聚糖进行改性,制备了 CS-PDA 水凝胶,并探究合成材料对 DS 的去除效果。用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、环境扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电光谱(XPS)、氮气吸脱附测试(BET)分析研究吸

附剂的结构特征,通过吸附等温线和动力学模型拟合实验数据以获得最大的理论吸附容量,分析其内在吸附机理,与其他壳聚糖基吸附剂对 DS 的吸附能力进行对比分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验药品

壳聚糖(CS),中黏度  $200\sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ;盐酸多巴胺(DA),纯度  $98\%$ ;双氯芬酸钠(DS),纯度  $\geq 99\%$ ,均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。冰醋酸,AR,购自成都科龙化工厂。氢氧化钠溶液,  $1 \text{ mol/L}$ ,自制。V0-44 光引发剂、戊二醛( $50\%$ )均购自上海麦克林生化科技有限公司。实验所用溶液均用去离子水( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )配制。

### 1.2 多巴胺-壳聚糖改性水凝胶的制备

图 1 为 CS-PDA 的合成路径。称量  $3.00 \text{ g}$  DA 于烧杯中,加入  $30 \text{ mL}$  去离子水后超声至完全溶解,使用紫外高压泵灯(额定功率  $1000 \text{ W}$ )系统照射  $2 \text{ h}$  后取出,称量  $3.00 \text{ g}$  CS 加入上述溶液,同时加入  $20 \text{ mL}$  去离子水、 $1.00 \text{ mL}$  冰醋酸,再滴加适量 NaOH 溶液( $1 \text{ mol/L}$ ),调节 pH 值至  $8.0$ ,随后加入  $0.01\%$  V0-44 引发剂、 $5 \text{ mL}$  戊二醛( $10\%$ ,由  $50\%$  戊二醛稀释而得),磁力搅拌  $1 \text{ h}$ ,最后使用紫外高压泵灯照射  $1 \text{ h}$  后取出。使用去离子水和无水乙醇多次洗涤产品,以去除未交联的 CS、DA,置于阴凉通风处静置  $12 \text{ h}$  以待其完全熟化,熟化后的深紫色水凝胶即为紫外催化接枝的 CS-PDA 水凝胶,冷冻干燥后得到干凝胶,干燥后的凝胶避光常温保存。

### 1.3 表征方法

使用 Nesus 670 傅里叶红外光谱仪(Nicolet,美国)测得 CS-PDA、CS、PDA、DA 的 FTIR 光谱;使用 Quattro S 环境扫描电镜(Thermo Scientific,美国)研究 CS-PDA 的表面形态,包括吸附 DS 前后的形貌;使用 K-Alpha X 光谱仪(Thermo Scientific,

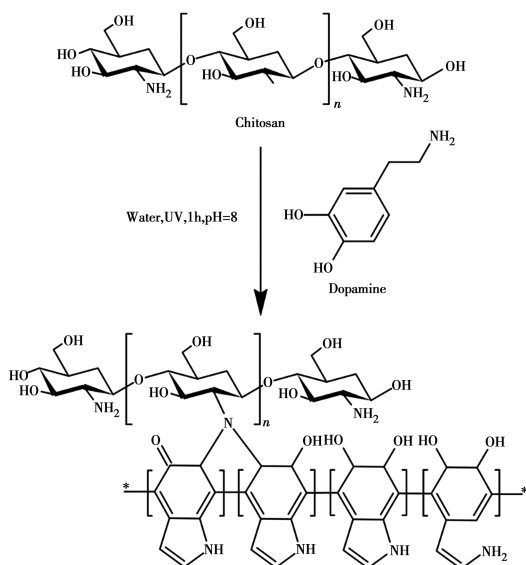


图 1 CS-PDA 的合成路径图

Fig. 1 The Synthesis path diagram of CS-PDA

美国)测得 CS-PDA 的 X 射线光电子能谱;使用 ASAP 2460 型分析仪(Micromeritics, 美国)测定壳聚糖-聚多巴胺的孔径分布与比表面积;使用 Nano ZS90 Zeta 电位分析仪(Malvern, 英国)测量 CS-PDA 在溶液中的 Zeta 电位。

#### 1.4 吸附实验方法

使用 1 000 mL 容量瓶制备一系列不同浓度(50、100、150、200、250、300、400 mg/L)的 DS 溶液。每批吸附实验都在含有 50 mL DS 溶液的 250 mL 锥形瓶中进行,恒温摇床以 180 r/min 的速度振荡。

然后对 DS 进行吸附实验,研究时间、初始浓度、温度、pH 值等对吸附的影响,结合吸附动力学、等温线来分析 DS 吸附的过程,吸附剂量为  $25 \pm 5$  mg。吸附动力学实验的 DS 溶液浓度控制为 100 mg/L,等温线和热力学实验中,温度梯度为 298.15、308.15、318.15 K,DS 浓度梯度设置为 50~400 mg/L,结合材料表征来分析 DS 吸附的机理。同时,进行循环吸附实验研究材料的循环吸附性能。

实验前,统一将冷冻干燥后的干凝胶裁剪至合适尺寸(直径 10 mm、厚度 3 mm 的圆柱体),称重后加入锥形瓶,吸附后的溶液从锥形瓶中取出后经  $0.22 \mu\text{m}$  滤头过滤至进样瓶并送检。通过 Waters 2695 高效液相色谱(Waters, 美国),结合 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(Agilent, 美国)在 276 nm 检测波长下从进样瓶中提取样品以检测残留 DS 浓度。以乙腈/5%乙酸溶液(65:35)为流动相,流速为 1.0 mL/min,最大进样量为  $5 \mu\text{L}$ 。吸附效率和去除

效率的计算式为

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (3)$$

式中: $q_t$ 为  $t$  时刻 DS 的吸附效率,mg/g; $q_e$ 为平衡条件下的吸附效率,mg/g; $R$  为去除率,%; $V$  为溶液体积(此处固定为 50 mL); $C_0$  为初始 DS 浓度,mg/L; $C_e$  为 DS 溶液的平衡浓度,mg/L; $m$  为吸附剂的重量,g; $C_t$  为  $t$  时刻溶液的中 DS 浓度,mg/L。

## 2 结果与分析

### 2.1 CS-PDA 的表征

2.1.1 CS-PDA 的形貌分析 图 2(a)、(b)分别为 CS 水凝胶表层的 SEM 低倍及高倍形貌,从图 2(c)可以观察到 CS-PDA 水凝胶表层形貌。经过 PDA 改性后,壳聚糖凝胶网状结构组织变薄,内部孔隙数量增加且直径减小,总体结构变得更加疏松多孔,比表面积增大,有利于对污染物进行吸附。图 2(d)、(e)为 CS-PDA 水凝胶吸附 DS 后的 SEM 低倍及高倍形貌,对比图 2(c),CS-PDA 的表面明显变得粗糙,各处形成了叶状脉络型褶皱,同 CS-PDA 吸附前光滑的表面形成了鲜明对比。

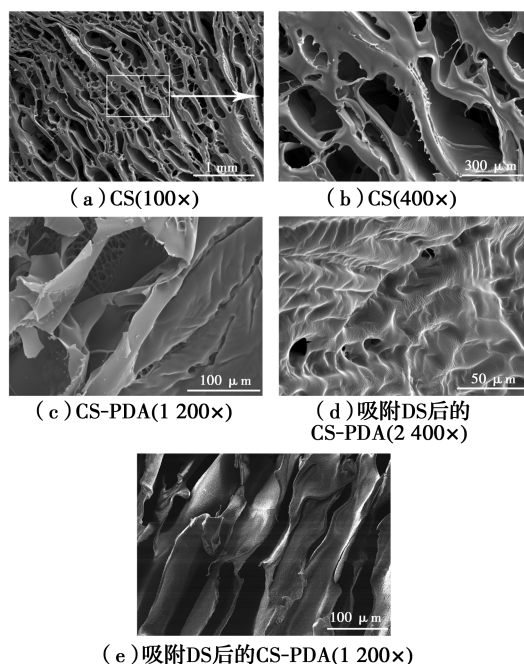


图 2 CS 及 CS-PDA 水凝胶的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of CS and CS-PDA

2.1.2 CS-PDA 的官能团及化学键分析 CS-PDA 的 FTIR 光谱如图 3(a)所示,图 3(b)为 CS 的特征峰,对比发现:位于  $3\ 419\ \text{cm}^{-1}$  处的 N-H、O-H 伸缩振动,  $1\ 653\ \text{cm}^{-1}$  处的酰胺伸缩振动 ( $\text{O}=\text{C}-\text{NHR}$ ) 同样出现在了图 3(a)里<sup>[24]</sup>,说明 CS 在 CS-PDA 中存在;对比图 3(c)、图 3(d),可见到  $3\ 440.51\ \text{cm}^{-1}$  处的 O-H 和 N-H 伸缩振动,  $1\ 619.24\ \text{cm}^{-1}$  处的  $\text{CO}=\text{乙酰胺基}$  伸缩振动,  $1\ 500.18\ \text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{N}$  键伸缩振动,  $1\ 320.81\ \text{cm}^{-1}$  处的 C-N-C 伸缩振动,这些都是同属于 DA 和 PDA 的特征峰<sup>[19, 25]</sup>,说明 CS-PDA 制备过程中 DA 成功聚合形成了 PDA。综合以上数据, PDA 可能成功聚合并接枝到了 CS 上。

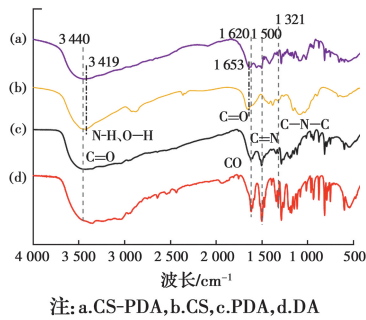


图 3 样品的红外谱图

Fig. 3 FTIR images of samples

合成的 CS-PDA 通过 X 射线光电子能谱进行了检测,对其进行分析可以对材料表面的化学键状态进行推测。CS-PDA 的全谱扫描图(图 4(a))上有 3 个尖峰,结合能为  $284.31\ \text{eV}$ 、 $401.21\ \text{eV}$  和  $532.45\ \text{eV}$ ,分别是  $\text{C}\ 1\text{s}$ 、 $\text{N}\ 1\text{s}$  和  $\text{O}\ 1\text{s}$ ,表明合成材料里存在 C、N 和 O<sup>[26]</sup>。高分辨率  $\text{C}\ 1\text{s}$  XPS 光谱(图 4(b))经分峰处理后,在  $284.78$ 、 $286.20$ 、 $288.78$  和  $292.04\ \text{eV}$  处具有 4 个不同的峰,分别对应  $\text{pi-pi}^*$  分子作用力、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}-\text{C}$  键;高分辨率  $\text{O}\ 1\text{s}$  XPS 光谱经分峰处理后,在  $531.78\ \text{eV}$  和  $533.13\ \text{eV}$  处有 2 个不同的峰,分别对应官能团  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ ,同样的,CS-PDA 中的氮原子的键构型由高分辨率  $\text{N}\ 1\text{s}$  XPS 光谱表示,在  $399.64\ \text{eV}$ 、 $401.82\ \text{eV}$  处有 2 个不同的峰,证明氮原子在 CS-PDA 中主要以石墨氮和吡咯氮两种形式存在<sup>[27]</sup>,结合能为  $399.64\ \text{eV}$  处的峰来自仲胺( $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ )<sup>[19]</sup>,由于吡咯氮的形式表现为五元杂环状,结合  $\text{C}\ 1\text{s}$  谱图中的结合能为

$284.78\ \text{eV}$  显示的  $\text{pi-pi}^*$  分子作用力,说明材料中聚多巴胺存在<sup>[28]</sup>。结合能为  $401.82\ \text{eV}$  处的峰,则可能是由于 PDA 相邻苯环上面的碳原子同时与壳聚糖上的 N 结合形成了石墨态氮结构(如图 1 所示)。

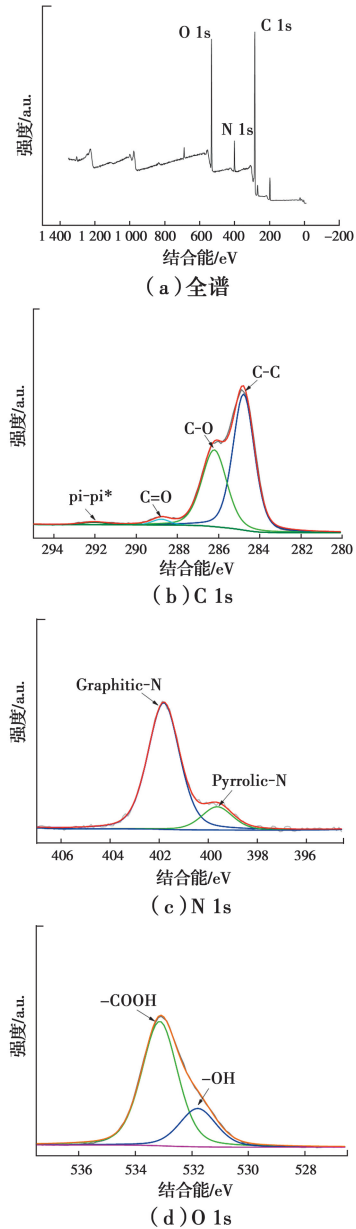


图 4 CS-PDA 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of CS-PDA

2.1.3 CS-PDA 的比表面积分析 CS-PDA 的  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线(图 5(a))符合 IUPAC 分类,为典型的 III 型等温线,表明其具有无孔或大孔结构。CS-PDA 材料的比表面积和孔体积分别为  $22.46$ 、 $2.049 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。CS-PDA 材料表面的平均孔径显示出窄分布,并且具有约  $11.2\ \text{nm}$  的平均直径。表 1 为 CS-PDA 的孔结构参数。

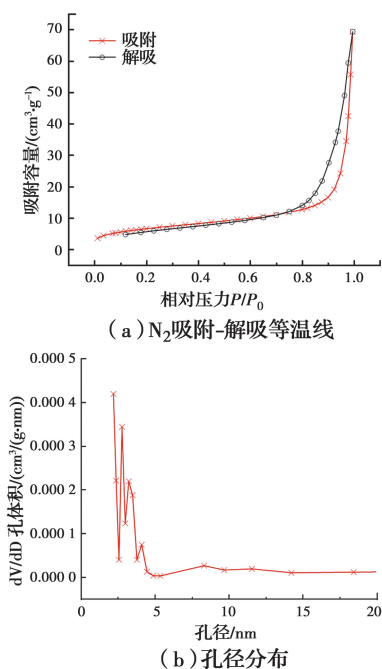


图 5 CA-PDA 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布  
Fig. 5 Adsorption-desorption in N<sub>2</sub> atmosphere and pore size distribution

表 1 CS-PDA 的孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters of CS-PDA

比表面积/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔 径/nm	介孔体积/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
22.46	2.049 × 10 <sup>-3</sup>	11.23	1.725 × 10 <sup>-3</sup>

## 2.2 CS-PDA 对 DS 的吸附

### 2.2.1 接触时间对 DS 的吸附和动力学的影响

使用拟一级、拟二级动力学模型和粒内扩散模型来模拟吸附量随吸附时间的变化,进而了解吸附的反应过程并推测吸附机理<sup>[29]</sup>。计算公式如式(4)~式(6)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

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

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻吸附剂对 DS 的吸附效率, mg/g;  $q_e$  为吸附平衡时吸附剂对 DS 的吸附效率, mg/g;  $C$  为颗粒内扩散液膜厚度, 边界层常数, mg/g;  $k_1$  为拟一级动力学速率常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$  为拟二级动力学速率常数, g/(mg · min);  $k_{id}$  为颗粒内扩散模型速率常数, mg/(g · min<sup>0.5</sup>)。

由于在 CS-PDA 表面上负责吸附 DS 分子的大量官能团的利用率很高, 因此, 在初始阶段吸附较快, 约在前 120 min 内吸附了 90 % 以上的 DS。随

着 CS-PDA 表面化学位点被越来越多的占据, 剩余位点难以进入, 吸附速率降低, 吸附容量缓慢增长并最终在 360 min 时达到平衡。整个过程受到吸附剂结构的影响, 大孔结构的吸附剂很快能达到吸附平衡, 而小孔结构吸附剂则需要较长的时间。根据之前 SEM 和 BET 数据的结果显示, CS-PDA 拥有疏松多孔的网状结构, 表面拥有介孔结构, 使得 DS 能够迅速进入水凝胶并在 6 h 时达到平衡。初始 DS 浓度为 100 mg/L 时, 实验所得的平衡状态下 DS 的吸附容量为 106.35 mg/g。之后为了研究吸附过程的动力学, 使用伪一级、伪二级动力学模型和粒内扩散模型对实验数据进行拟合。

如图 6 所示, 吸附过程经准一级动力学、准二级动力学和粒内扩散模型拟合均表现出了良好的相关性, 表 2 为动力学模型拟合情况汇总。由表 2 可知, DS 初始浓度为 100 mg/L 的溶液吸附中, 拟二级动力学模型不仅具有最高的相关系数 ( $R^2 = 0.9936$ ), 且拟二级动力学模型预测的最大吸附量 103.63 mg/g 与实验所得饱和和吸附量 106.35 mg/g 最为接近。两类动力学模型拟合参数的差异表明, DS 与 CS-PDA 之间更倾向通过电子对的共享实现化学吸附<sup>[30]</sup>, 而并非物理吸附。同时, 具体吸附过程可以采用颗粒内扩散模型进行详细描述(图 6(b)), 该模型分为了 3 个阶段: 液膜扩散(A)、颗粒内扩散(B)、孔内吸附(C)<sup>[31]</sup>。初始陡峭阶段代表前 20 min 内 CS-PDA 对 DS 的快速吸附过程, 该阶段中 DS 在吸附剂表面的迁移和扩散是主要的控速步骤; 20 min 后, 随着吸附剂在溶液中的扩散, 溶液进入吸附剂内部, 内部的吸附位点逐渐暴露, 主要的速率控制步骤转为内部扩散, 吸附速率逐渐降低; 120 min 后, DS 受到浓度梯度驱动进入材料表面的介孔结构内, 吸附逐渐达到饱和状态, 吸附达到平衡。

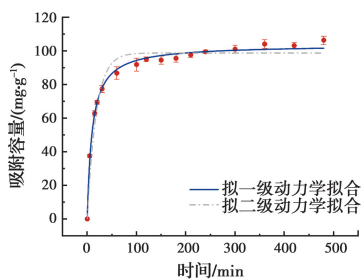
表 2 CS-PDA 吸附双氯芬酸钠的动力学模型参数

Table 2 The kinetic parameters for diclofenac sodium adsorption by CS-PDA

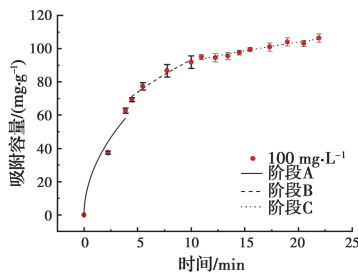
动力学模型	动力学参数	参数值
拟一级动力学	$k_1$	0.055 5
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	98.786 4
	$R^2$	0.934 6
拟二级动力学	$k_2/10^{-3}$	0.000 9
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	103.633 5
	$R^2$	0.993 6

续表 2

动力学模型	动力学参数	参数值
Stage A	$K_{idA}$	30.246 4
	$C_A$	-1.491 7
	$R^2$	0.968 4
Stage B	$K_{idB}$	21.074 7
	$C_B$	26.5436
	$R^2$	0.953 1
Stage C	$K_{idC}$	8.856 6
	$C_C$	64.267 5
	$R^2$	0.940 6
实验饱和吸附量	$q_{e, exp}/(mg \cdot g^{-1})$	106.35



(a) 拟一级和拟二级动力学模型



(b) 粒内扩散模型

图 6 时间因素及吸附动力学模型

Fig. 6 The effect of time and pseudo-kinetic model

2.2.2 温度对 DS 的吸附和等温线的影响 等温吸附实验所用 DS 初始浓度  $C_0$  的梯度为 50、100、150、200、250、300、400 mg/L, 摇床设置温度分别为 298.15、308.15、318.15 K, 在摇床中吸附反应进行 8 h 后立即取样并检测 DS 剩余浓度。

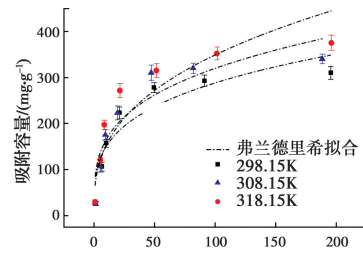
为了更好地研究吸附原理和吸附的等温线数据, 将随浓度变化后得到的平衡吸附数据通过两种常用的吸附等温线模型进一步拟合: Langmuir 模型和 Freundlich 模型。Langmuir 模型基于这样的假设, 即吸附发生在有限个均匀活性能量吸附位点的均质吸附剂表面<sup>[32]</sup>。此外, 这些位点饱和后, 再也不能进行吸附; Freundlich 等温线模型则假设吸附发生在多层表面上<sup>[33]</sup>。Langmuir 模型和 Freundlich 模型的计算等式分别如式(7)、式(8)所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

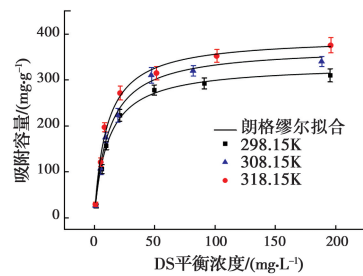
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (8)$$

式中:  $q_m$  为吸附剂最大吸附容量, mg/g;  $C_e$  为吸附平衡时染料的浓度值, mg/g;  $K_L$  和  $K_F$  分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型系数;  $n$  值反映了材料表面的不均匀性。

图 7 展示了 3 种温度下的等温线以及 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合结果, 等温方程模型具体参数见表 3。由图 7 可知, 随着 DS 溶液平衡浓度的增加, 吸附容量趋于饱和, 且随着温度上升而增加。根据 Langmuir 模型计算得出, 在吸附环境温度分别为 298.15、308.15、318.15 K 时, 最大吸附容量  $q_m$  分别为 333.25、371.51、392.78 (mg/g), 与实验所得最高平衡浓度处的吸附容量 (310.13、340.22、375.54 mg/g) 接近, 由表 3 可知, Langmuir 等温线模型相关系数  $R^2$  均高于 Freundlich 模型, 说明吸附剂上活性位点分布相对均匀, 被吸附的双氯芬酸分子是相互独立的, CS-PDA 对双氯芬酸的吸附是单层吸附作用的结果<sup>[34]</sup>。



(a) 弗兰德里希模型



(b) 朗格缪尔模型

图 7 吸附等温线及模型

Fig. 7 Adsorption isotherm and model

表 3 等温线模型参数

Table 3 Parameters of the isotherm models

温度/ K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
298.15	333.247 5	0.087 7	0.995 2	2.770 2	66.206 5	0.867 8
308.15	371.505 5	0.085 2	0.995 5	3.459 9	84.521 0	0.855 7
318.15	392.776 2	0.096 8	0.996 2	3.509 1	77.583 2	0.841 9

除此之外,等温线的参数也可以反映吸附系统的类型<sup>[35]</sup>,如表 4 所示。

表 4 有利水平参数

Table 4 Parameters of the favorable level

$K_L C_0$	$R_L$	$K_L C_0$ 等级	等温线类型	有利等级
$K_L C_0 < 0$	$R_L > 1$			不利
$K_L C_0 = 0$	$R_L = 1$		线性	线性
$10^{-1} < K_L C_0 < 10^0$		-1	拟线性	拟线性有利
$10^0 < K_L C_0 < 10^1$		0	缓慢上升	有利
$10^1 < K_L C_0 < 10^2$		1	新月型	高度有利
$10^2 < K_L C_0 < 10^3$		2	拟直角	拟可逆
$10^3 < K_L C_0 \rightarrow \infty$	$R_L = 0$	3	直角型	非可逆

注: $K_L$ 是 Langmuir 模型的方程参数; $C_0$ 是 DS 溶液的初始浓度, mg/L。

根据等温线数据计算得出在不同温度  $T$ 、初始浓度  $C_0$  时 CS-PDA 对应的  $K_L C_0$  值,如图 8 所示。当初始浓度  $C_0$  小于 100 mg/L 时,等温线类型都符合缓慢上升的趋势,此时对吸附有利,当 DS 的初始浓度  $C_0$  大于 150 mg/L 时, $10^1 < K_L C_0 < 10^2$ ,等温线类型为新月形,此时,吸附反应转为高度有利型,综上,在实验范围内,高温、高初始浓度将有利于 CS-PDA 吸附 DS。

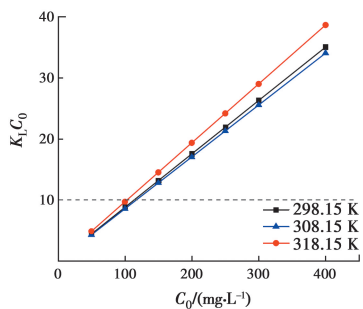
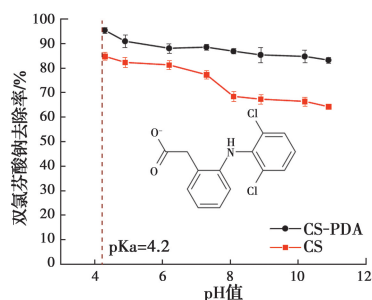


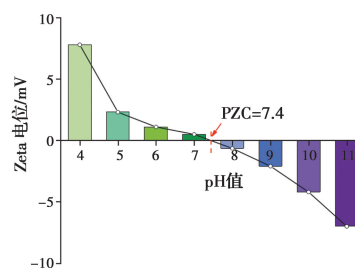
图 8 不同温度、初始浓度条件下 CS-PDA 对应的  $K_L C_0$  值  
Fig. 8  $K_L C_0$  values of CS-PDA at different temperatures and initial concentrations

2.2.3 pH 值对吸附性能的影响 CS-PDA 的表面电荷以及 DS 在溶液中的形态均受到环境中的 pH 值的影响,因此,pH 值也是影响吸附过程的重要因素。pH 值对去除 DS 的影响如图 9(a)所示,pH 值范围为 4~11 时,吸附容量呈逐渐降低的趋势,在实验范围内,pH 值等于 4.3 时吸附容量达到峰值 106.35 mg/g(初始浓度  $C_0 = 100$  mg/L),pH 值为 7.3 时吸附容量为 98.65 mg/g,当环境中的 pH 值达到 11.2 时,吸附容量降至最低水平 92.80 mg/g,

因此,酸性条件下 DS 的去除效率最高,吸附材料对 DS 的吸附易于进行。



(a) CS和CS-PDA对DS的去除效果



(b) CS-PDA表面的Zeta电位

图 9 不同 pH 值环境下 CS 和 CS-PDA 对 DS 的去除效果及 CS-PDA 表面的 Zeta 电位

Fig. 9 DS removal efficiency of CS and CS-PDA under different pH conditions & Zeta potential on the surface of CS-PDA

研究表明,DS 的酸解常数  $pK_a = 4.2$ ,当环境中 pH 值大于 4.2 时,DS 主要以双氯芬酸阴离子 ( $-\text{COO}^-$ ) 的形式存在<sup>[36]</sup>,结合图 9(b)所示,不同 pH 值下材料表面的 Zeta 电位值进行分析,CS-PDA 的零电点  $\text{PZC} = 7.4$ ,当 pH 值小于 7.4 时,CS-PDA 表面的  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_3$  活性位点易受到质子化携带大量正电荷<sup>[37]</sup>,与双氯芬酸阴离子产生强烈的静电引力;当 pH 值大于 7.4 时,CS-PDA 对 DS 的吸附容量并未由于静电引力被屏蔽而急剧下降,仍然维持在较高水平,说明静电引力并不是材料对 DS 吸附的主导作用力,氢键和  $\pi-\pi$  堆积作用也在吸附中起到重要作用<sup>[38-40]</sup>。

2.2.4 CS-PDA 的再生性能 在吸附剂是否优良的评价中,经济指标是关键。而循环再生的能力会在很大程度上降低使用的成本,考察 CS-PDA 对 DS 吸附的再生性能,每轮均在初始浓度为 100 mg/L 的 DS 溶液中进行吸附,之后用 NaOH(0.1 mol/L) 溶液浸泡,再用去离子水冲洗后冷冻干燥为干凝胶,再次准确称取吸附剂的质量投入到下一轮的吸附中,轮次 1 即为第一次对 DS 的去除效率,随着重复

使用次数的增加,CS-PDA 的去除效率相对于首次均逐渐下降,如图 10 所示,在第 7 轮次时,CS-PDA 对 DS 的去除率降至 60% 以下,吸附容量从 110.70 mg/g 降至 70.75 mg/g。CS-PDA 吸附能力的下降可能是由于 CS-PDA 水凝胶在循环过程中有一定损失或化学位点的不可逆再生。总之,经历 7 个循环后,DS 的吸附容量仍保持在较高水平,大于 70 mg/g。因此判断 CS-PDA 具有良好的循环再生性能,该材料可重复用于去除含 DS 的水体。

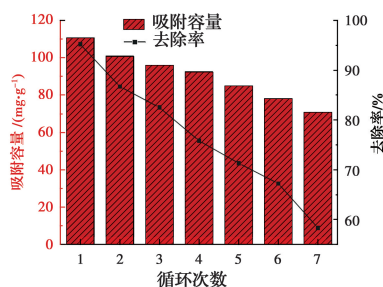


图 10 CS-PDA 的可重复利用率

Fig. 10 Reusability of CS-PDA

2.2.5 吸附机理 结合实验数据,分析 CS-PDA 对 DS 的吸附机理总结如图 11 所示。系统中的 pH 值是影响 DS 吸附和 CS-PDA 表面电荷密度的关键参数<sup>[41]</sup>。DS 在 pH 值低于其  $pK_a$  ( $pK_a = 4.2$ ) 时溶解度较低,因此,实验中最低 pH 值为 4.2。而环境中 pH 值大于 4.2 时,DS 主要以双氯芬酸阴离子 ( $-\text{COO}^-$ ) 的形式存在,而 CS-PDA 材料表面的零电点  $\text{PZC} = 7.4$ ,当 pH 值小于 7.4 时,CS-PDA 表面的  $-\text{OH}$  活性位点受到质子化从而携带正电荷,与双氯芬酸分子之间产生较强的静电引力 (Electrostatic interaction),驱动双氯芬酸阴离子迁移至吸附剂表面乃至介孔内部,进而得到吸附去除。聚多巴胺的引入使得材料表面的芳香环和羟基 ( $-\text{OH}$ ) 大量增加,受益于  $\pi-\pi$  堆积作用 ( $\pi-\pi$  stacking) 和氢键 (H-bond) 的弱引力作用,即使在碱性环境中 pH 值超过 CS-PDA 的零电点 ( $\text{PZC} = 7.4$ ) 之后,依靠这两种作用力,仍能对 DS 进行有效的吸附。

### 2.3 与其他吸附剂的对比

为了与其他壳聚糖基的材料作对比,表 5 总结了用于从水中去除 DS 的其他吸附剂的性能参数。CS-PDA 的最大 DS 吸附容量为 333.25 mg/g (Langmuir 模型拟合所得),比先前报道的类似壳聚糖基吸附剂拥有更高的吸附容量。高吸附容量使得 CS-PDA 成为了十分有竞争力的去除水体中双氯芬

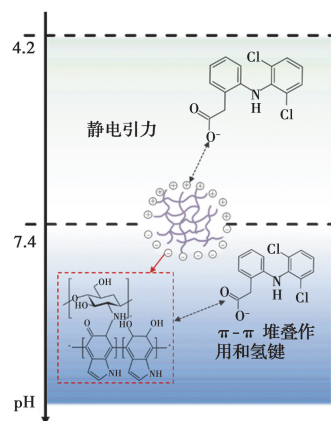


图 11 吸附机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the adsorption mechanism

酸的有机吸附材料。

表 5 CS-PDA 对双氯芬酸钠的吸附容量与其他报道过的吸附剂的对比

Table 5 Comparison the adsorption capacity of CS-PDA with the reported adsorbents on DS

吸附剂	最大吸附容量 $Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	平衡时间/min	参考文献
壳聚糖-硅复合材料 (Chitosan-silica)	35.2	30	[42]
磁性壳聚糖颗粒 (ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /chitosan)	187.1	120	[43]
壳聚糖杂化纳米颗粒 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /SiHTCC)	240.4	300	[36]
磁性壳聚糖颗粒 (CS-MCP)	196	720	[44]
壳聚糖-聚多巴胺水凝胶 (CS-PDA)	333.25	360	本文

## 3 结论

1) 用光催化的方法在壳聚糖表面接枝了聚多巴胺,引入了大量芳香环,对 DS 有较好的吸附效果,CS-PDA 水凝胶的网状结构组织变薄,内部孔隙数量增加且直径减小,更加疏松多孔,有利于提高 CS-PDA 的吸附性能。

2) 材料对 DS 的吸附模型拟合拟二级动力学模型和 Langmuir 模型,吸附以化学吸附和单层吸附为主,DS 理论最大吸附效率为 333.25 mg/g。CS-PDA 吸附 DS 经历 7 个循环后仍有良好的去除能力,吸附容量大于 70 mg/g。



3)CS-PDA对DS的吸附过程受到环境中pH值的影响较大,酸性环境下材料表面携带大量正电荷,对DS的吸附依靠静电引力发生,在中碱性环境下,得益于 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用和氢键(H-bond)的作用力,CS-PDA对DS的吸附效果仍旧出色。

### 参考文献:

- [1] ACUÑA V, GINEBRED A, MOR J R, et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals; Diclofenac as an example [J]. *Environment International*, 2015, 85: 327-333.
- [2] BHADRA B N, SEO P W, JHUNG S H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 27-34.
- [3] BUSER H R, POIGER T, MÜLLER M D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters; Rapid photodegradation in a lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22): 3449-3456.
- [4] SCHWAIGER J, FERLING H, MALLOW U, et al. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac; Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout [J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 68(2): 141-150.
- [5] MURRAY K E, THOMAS S M, BODOUR A A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(12): 3462-3471.
- [6] PRAKASH REDDY N C, ANJANEYULU Y, SIVASANKARI B, et al. Comparative toxicity studies in birds using nimesulide and diclofenac sodium [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2006, 22(2): 142-147.
- [7] HASAN Z, KHAN N A, JHUNG S H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1406-1413.
- [8] 高晓亚, 郭倩, 唐光贝, 等. BiOBr光催化剂微球的制备及其对药物废水光催化降解的研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(2): 139-142.
- GAO X Y, GUO Q, TANG G B, et al. Synthesis of BiOBr photocatalyst microsphere and its photocatalytic degradation of pharmaceutical wastewater [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(2): 139-142. (in Chinese)
- [9] NADDEO V, BELGIORNO V, RICCO D, et al. Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(6): 790-794.
- [10] 庄淑婷, 徐冰, 刘博, 等. 基于静电纺丝膜的Fenton法降解双氯芬酸钠[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4895-4901.
- ZHUANG S T, XU B, LIU B, et al. Degradation of diclofenac sodium by electrospinning fibers-based Fenton method [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9): 4895-4901. (in Chinese)
- [11] 罗钰, 白波, 王洪伦, 等.  $MnO_2$ @海藻酸基炭吸附去除双氯芬酸钠及其再生[J]. *化学工程*, 2018, 46(4): 22-28.
- LUO Y, BAI B, WANG H L, et al. Adsorptive removal of diclofenac by  $MnO_2$ @alginate-carbon and regeneration [J]. *Chemical Engineering (China)*, 2018, 46(4): 22-28. (in Chinese)
- [12] 隗玉, 隗翠香, 夏炎. 季铵功能化的金属有机骨架对水中双氯芬酸钠的高效吸附与去除[J]. *色谱*, 2018, 36(3): 222-229.
- WEI Y, WEI C X, XIA Y. Efficient adsorption and removal of diclofenac sodium from water with quaternary ammonium functionalized metal-organic frameworks [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(3): 222-229. (in Chinese)
- [13] 孟琪, 张志昊, 程修文, 等. 水中双氯芬酸污染现状及其处理方法研究进展[J]. *山东化工*, 2015, 44(16): 66-68.
- MENG Q, ZHANG Z H, CHENG X W, et al. Research progress in the pollution situation and treatment methods for diclofenac in water [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2015, 44(16): 66-68. (in Chinese)
- [14] YU H, NIE E, XU J, et al. Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes; Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1909-1918.
- [15] 王鸿斌, 王群, 刘义青, 等. 亚铁活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠[J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 869-875.
- WANG H B, WANG Q, LIU Y Q, et al. Degradation of diclofenac by ferrous activated persulfate [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 869-875. (in Chinese)

- [16] 夏文君, 徐劼, 刘锋, 等. 秸秆生物炭对双氯芬酸钠的吸附性能研究[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1054-1060.
- XIA W J, XU J, LIU F, et al. Adsorption of diclofenac on straw-biochar [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(3): 1054-1060. (in Chinese)
- [17] MI X, ZHOU S X, ZHOU Z M, et al. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution by magnetic COF: Role of hydroxyl group on COF [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125238.
- [18] FAN L H, LU Y Q, YANG L Y, et al. Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol core-shell microspheres ((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 48-58.
- [19] MICHALICHA A, PAŁKA K, ROGUSKA A, et al. Polydopamine-coated curdlan hydrogel as a potential carrier of free amino group-containing molecules [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117524.
- [20] BUMGARDNER J D, MURALI V P, SU H, et al. Characterization of chitosan matters [M]//Chitosan Based Biomaterials Volume 1. Amsterdam; Elsevier, 2017: 81-114.
- [21] DUAN J Y, BAI L F, XU K Z, et al. Polydopamine protected hollow nanosphere with AuAg-nanoframe-core @ Carbon @ AuAg-nanocrystals-satellite hybridnanostructure (AuAg @ C @ AuAg/PDA) for enhancing nanocatalysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121276.
- [22] HAFNER D, ZIEGLER L, ICHWAN M, et al. Mussel-inspired polymer carpets: Direct photografting of polymer brushes on polydopamine nanosheets for controlled cell adhesion [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(7): 1489-1494.
- [23] MILLER D J, ARAÚJO P A, CORREIA P B, et al. Short-term adhesion and long-term biofouling testing of polydopamine and poly(ethylene glycol) surface modifications of membranes and feed spacers for biofouling control [J]. *Water Research*, 2012, 46(12): 3737-3753.
- [24] TAN W Q, ZHANG J J, MI Y Q, et al. Enhanced antifungal activity of novel cationic chitosan derivative bearing triphenylphosphonium salt via azide-alkyne click reaction [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 1765-1772.
- [25] ZHOU M, LIU Q, WU S S, et al. Starch/chitosan films reinforced with polydopamine modified MMT: Effects of dopamine concentration [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 678-684.
- [26] BORUAH P K, DARABDHARA G, DAS M R. Polydopamine functionalized graphene sheets decorated with magnetic metal oxide nanoparticles as efficient nanozyme for the detection and degradation of harmful triazine pesticides [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129328.
- [27] SHENG Z H, SHAO L, CHEN J J, et al. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4350-4358.
- [28] ZHAN Y Q, WAN X Y, HE S J, et al. Design of durable and efficient poly(arylene ether nitrile)/bioinspired polydopamine coated graphene oxide nanofibrous composite membrane for anionic dyes separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 132-145.
- [29] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review [J]. *Water Research*, 2017, 120: 88-116.
- [30] ZHAO Y J, CHEN Y, LI M S, et al. Adsorption of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solution onto polyacrylamide/attapulgitite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 640-646.
- [31] POPOVIC A L, RUSMIROVIC J D, VELICKOVIC Z, et al. Kinetics and column adsorption study of diclofenac and heavy-metal ions removal by amino-functionalized ligninmicrospheres [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 93: 302-314.
- [32] DENG S B, TING Y P. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption [J]. *Langmuir*, 2005, 21(13): 5940-5948.
- [33] BI L B, CHEN Z L, LI L H, et al. Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of*

- Hazardous Materials, 2021, 407: 124759.
- [34] HU D L, HUANG H Y, JIANG R, et al. Adsorption of diclofenac sodium on bilayer amino-functionalized cellulose nanocrystals/chitosan composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 483-493.
- [35] TSENG R L, WU F C. Analyzing concurrent multi-stage adsorption process of activated carbon with a favorable parameter of Langmuir equation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(2): 197-204.
- [36] SOARES S F, FERNANDES T, SACRAMENTO M, et al. Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 203: 35-44.
- [37] LU Y Q, FAN L H, YANG L Y, et al. PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115459.
- [38] LIANG X X, OMER A M, HU Z H, et al. Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan [J]. Chemosphere, 2019, 217: 270-278.
- [39] BHADRA B N, AHMED I, KIM S, et al. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 50-58.
- [40] DE OLIVEIRA T, GUÉGAN R, THIEBAULT T, et al. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 558-566.
- [41] YAN Y Z, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Flexible core-shell/bead-like alginate @ PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 475-486.
- [42] BUDNYAK T M, PYLYPCHUK I V, TERTYKH V A, et al. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by Sol-gel method [J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10 (1): 1-10.
- [43] DOS SANTOS J M N, PEREIRA C R, FOLETTTO E L, et al. Alternative synthesis for ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 301-308.
- [44] ZHANG S P, DONG Y Y, YANG Z, et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 325-334.

(编辑 胡玲)