

基于含铬革屑制备吸附-降解型 胶原/ZnO 复合材料

田振华^{1,2,3}, 高盼盼¹, 于若泓¹, 赵文杰¹

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院,

2. 轻工工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021;

3. 兴业皮革科技股份有限公司, 泉州 362000)

摘要 危险废弃物含铬革屑的资源化利用是制革行业面临的一大难题. 含铬革屑的主要成分胶原可作为吸附材料, 但存在稳定性差、需解吸等问题, 限制了其在水处理领域的应用. 本文通过酸法从含铬革屑中提取胶原纤维并原位负载纳米氧化锌(ZnO)制备了吸附-降解型胶原/ZnO 复合材料. 红外光谱及X射线衍射谱图显示, ZnO成功负载且呈片状, 具有六角纤锌矿晶型, 负载到胶原纤维上后并不会影响其自身的光响应范围, 禁带宽度为3.20 eV. 当锌前驱体溶液浓度为0.12 mol/L、胶原纤维分散液pH值为8、胶原海绵质量为60 mg时, 复合材料光催化性能最佳; 在160 min内对10 mg/L亚甲基蓝(MB)的降解率达95.2%; 循环5次后, 降解率依然可达到87.5%. 动力学模型拟合结果显示, 复合材料对MB的吸附更符合拟二级吸附动力学模型, 受化学吸附控制; MB的光催化降解过程符合一级降解动力学方程, 降解速率最高为0.0172 min⁻¹. 此外, ZnO的引入提高了复合材料的抗菌性和热稳定性.

关键词 胶原; 氧化锌; 亚甲基蓝; 吸附性能; 光催化降解

中图分类号 O644; X794

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230416

Preparation of Adsorption-degradation Collagen/ZnO Composites Based on Chrome-tanned Leather Shavings

TIAN Zhenhua^{1,2,3*}, GAO Panpan¹, YU Ruohong¹, ZHAO Wenjie¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,

2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education,

Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

3. Xingye Leather Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

Abstract The utilization of hazardous waste chrome-tanned leather shavings is a difficult problem in the leather industry. Collagen, the main component of chrome-tanned leather shavings, can be used as adsorbent material; however, its application in the wastewater treatment field is limited due to the low stability and subsequent desorption challenges. In this paper, adsorption-degradation collagen/ZnO composites were prepared by *in-situ* loading of zinc oxide nanoparticles (ZnO) on collagen fibrils extracted from chrome-tanned leather shavings *via* acid methods. The infrared and X-ray diffraction spectra showed that ZnO with sheet hexagonal wurtzite structure was successfully loaded; meanwhile, its own photoresponse range was unaffected and the forbidden bandwidth was 3.20 eV. When the

收稿日期: 2023-09-19. 网络首发日期: 2021-12-19.

联系人简介: 田振华, 女, 博士, 副教授, 主要从事胶原资源化利用方面的研究. E-mail: tian_amb@163.com

基金项目: 中国博士后科学基金(批准号: 2022M722668)、国家自然科学基金(批准号: 22278256)和西安市科学技术协会青年人才托举计划项目(批准号: 959202313003)资助.

Supported by the Postdoctoral Science Foundation of China(No.2022M722668), the National Natural Science Foundation of China(No.22278256) and the Young Talent Fund of Xi'an Association for Science and Technology, China(No.959202313003).

concentration of zinc precursor solution was 0.12 mol/L, the pH value of collagen fibril dispersion liquid was 8 and the mass of collagen sponge was 60 mg, the photocatalytic degradation of the composite was the best; namely, the degradation ratio of 10 mg/L methylene blue (MB) reached 95.2 % within 160 min and still reached 87.5% after five cycles. The fitting results of the kinetic models showed that the adsorption of MB by the composites was according with the pseudo-second-order adsorption kinetic model, which was controlled by chemisorption; moreover, the photocatalytic degradation of MB obeyed the first-order degradation kinetic model, and the highest degradation rate was 0.0172 min⁻¹. Additionally, the introduction of ZnO enhanced the antimicrobial property and thermal stability of the collagen/ZnO composites.

Keywords Collagen; ZnO; Methylene blue; Adsorption performance; Photocatalytic degradation

在制革行业中,铬鞣是皮革加工中最常用的鞣制方法,在此过程中不可避免地会产生大量的含铬革屑(CLSs)^[1],其中含有大量的Cr³⁺,对环境和人体具有潜在的危害性,因此CLSs被国家环保局列为危险废弃物,并列入《国家危险废物名录》.CLSs中90%以上的组分为胶原,是一种天然可再生资源.为了解决铬污染问题并获得经济效益,研究者们利用氧化法、碱法、酶法和酸法对CLSs进行脱铬处理^[2,3],实现胶原与铬的回收及再利用.在前期研究中,Tian等^[4]采用混合酸法脱铬获得了保留完整三股螺旋结构且呈纤维态的胶原.由于胶原中富含—COOH及—NH₂等活性基团且具有优异的可再生性和生物降解性,可被用来制备生物吸附材料^[5,6].但纯胶原作为吸附剂时稳定性差,需对其进行交联或接枝改性以增强稳定性^[7].Zhang等^[8]借助戊二醛将超支化聚酰胺接枝到胶原纤维上制备了吸附剂,对酸性染料具有良好的吸附作用;Sun等^[9]通过胶原与黑单宁和醛反应制备了新型胶原单宁树脂,该材料对Cu(II)的吸附量可达0.260 mmol/g.然而,此类吸附剂需经强酸或强碱溶液解吸处理后才可重复使用^[10],缩短了材料的使用寿命,增加了污水处理成本且易造成二次污染.

光催化剂在光照条件下具有氧化还原能力,能够在室温下将有机污染物降解为CO₂和H₂O等无害物质,无二次污染.将其引入胶原吸附材料可达到原位降解污染物的目的.纳米氧化锌(ZnO)是一种宽带隙半导体金属氧化物,具有较高的光催化活性^[11-13],且具有直接带隙及高电子迁移率等优点,在光照条件下,可以将光能转换成导带中的化学能,使水分子分解为具有较高活性的羟基自由基,氧分子分解为超氧自由基,从而达到降解污染物、净水的目的^[14].李莉等^[15]利用微波辅助合成方法制备了三维球状ZnO纳米簇,在紫外光照射下,其对罗丹明B和孔雀石绿等染料具有非常好的降解效果;Sreelekshmi等^[16]利用巴戟天叶中提取的还原剂和稳定剂合成了纳米ZnO,其对刚果红的降解率可达到92.8%.此外,纳米ZnO的制备工艺成熟,价廉、无毒且形貌调控性强(可呈球状、花状和片状等)^[17-20],其中片状ZnO的比表面积较大,具有较多活性位点和较高活性极性面,因此光催化活性较好.但纳米ZnO呈粉末状,在水处理过程中存在回收难的问题.若将其引入胶原纤维,有望在提高胶原材料稳定性的同时赋予其光催化性能;此外,胶原纤维作为载体具有良好的回收性,可达到两者优势互补的目的.

本文通过酸法脱铬从含铬革屑中提取胶原纤维并原位负载纳米ZnO,制备吸附-降解型胶原/ZnO复合材料.通过前驱体溶液中的Zn²⁺与胶原氨基和羧基间的配位作用使两者在相界面处产生强相互作用,以提高胶原纤维的稳定性;同时,赋予材料光催化性能并解决ZnO回收难的问题.对目标产物进行了结构表征,研究了其光催化降解污染物亚甲基蓝的性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

含铬革屑,漳州漳浦环久化工有限公司;无水乙醇、氢氧化钠和正己烷,分析纯,广东汕头光华科技股份有限公司;二水合醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O]、四水合醋酸镁和亚甲基蓝(MB),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)和

Vertex70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司; Cary 5000型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR),美国Agilent公司; CEL-HXF300型氙灯光源,北京中教金源科技有限公司; CHI-660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司; DSC 200P3型差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司.

1.2 实验过程

1.2.1 胶原纤维的提取 将10 g含铬革屑置于35 mL含有5%硫酸和10%草酸的酸液中,于40 °C下连续搅拌4 h后进行抽滤;重复以上操作3次得到粗沉淀;将粗沉淀分散于0.5 mol/L醋酸溶液中,经氯化钠盐析、离心后,将得到的沉淀再次分散于0.1 mol/L的醋酸溶液中,以超纯水为透析液进行透析去除酸和盐,每隔12 h更换一次透析液,3 d后得到胶原纤维分散液(固含量约为3%),于冰箱中保存备用.

1.2.2 纳米氧化锌(ZnO)的制备 将220 mg二水合醋酸锌和22 mg四水合醋酸镁置于25 mL无水乙醇中,于95 °C下搅拌溶解,制得锌前驱体溶液;将23 mg氢氧化钠置于12.5 mL无水乙醇中,超声分散30 min使其溶解,得到氢氧化钠水解液;将水解液缓慢加入不断搅拌的锌前驱体溶液中,于70 °C下反应3 h;待溶液冷却后加入40 mL正己烷,静置2 h后离心得到ZnO沉淀,用水洗涤两次后于室温下自然干燥、研磨,得到ZnO粉末.

1.2.3 胶原/ZnO复合材料的制备 将一定量的胶原纤维分散液调节至不同pH值后于-50 °C冷冻干燥72 h,制得不同质量的胶原海绵;将胶原海绵置于不同浓度的二水合醋酸锌前驱体溶液中,于70 °C下浸泡4 h后转移至氢氧化钠水解液中,于70 °C下反应3 h;随后将海绵于正己烷中静置2 h后取出,于室温下自然干燥,得到胶原纤维/ZnO复合材料.对锌前驱体溶液浓度、胶原纤维分散液pH值和胶原海绵质量进行单因素优化:首先固定胶原纤维分散液pH值为8、胶原海绵质量为45 mg,对锌前驱体溶液浓度($c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ =0.02, 0.04, 0.08, 0.12 mol/L)进行优化,产物依次命名为C-Z(0.02), C-Z(0.04), C-Z(0.08), C-Z(0.12),统称为C-Z(*c*);随后固定胶原海绵质量为45 mg,在最优锌前驱体溶液浓度(0.12 mol/L)条件下优化胶原纤维分散液pH值(pH=5, 6, 7, 8, 9),产物分别命名为C-Z(5), C-Z(6), C-Z(7), C-Z(8), C-Z(9),统称为C-Z(pH);最后在最优锌前驱体溶液浓度和胶原纤维分散液pH值条件下,优化胶原海绵的质量(*m*=15, 30, 45, 60, 75 mg),产物依次命名为C-Z(15), C-Z(30), C-Z(45), C-Z(60), C-Z(75),统称为C-Z(*m*).此外,纯胶原命名为COL,最优条件下制备的产物命名为C-Z.

1.3 复合材料吸附和光催化性能测试

1.3.1 吸附实验 以MB作为模拟污染物,将复合材料置于80 mL MB溶液中,避光搅拌反应60 min达到吸附-解吸平衡,每隔10 min取样并测定664 nm处的吸光度,根据MB标准曲线(图S1,见本文支持信息)计算对应浓度值,根据下式计算吸附率(Adsorption ratio, %):

$$\text{Adsorption ratio}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t (mg/L)分别为MB溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度.

通过下式对吸附数据分别进行拟一级和拟二级动力学拟合:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e'^2 t}{1 + k_2 q_e' t} \quad (3)$$

式中: q_t (mg/g)为复合材料在 t 时刻对MB的吸附量; q_e 和 q_e' (mg/g)分别为拟一级和拟二级动力学方程拟合得到的平衡吸附量; k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)分别为拟一级和拟二级动力学方程的吸附速率常数; t (min)为时间.

1.3.2 光催化降解实验 将复合材料置于装有80 mL MB溶液的试管中,避光搅拌反应60 min达到吸附-解吸平衡后,在距离试管15 cm处的300 W汞灯照射下光催化降解160 min.采用循环水对反应器外壁进行冷却,使反应温度始终保持在20 °C左右.在光降解过程中,每隔20 min取样并测定664 nm处的吸光度.根据MB标准曲线将吸光度转化为浓度值,并计算MB的残留率(C_t/C_0).通过下式对光催化数

据进行一级反应动力学拟合:

$$\ln(C_t/C_0) = kt \quad (4)$$

式中: $k(\text{min}^{-1})$ 为反应速率常数.

在材料循环使用性考察过程中, 每次循环后将材料于正己烷中浸泡 2 h 后取出, 室温下自然干燥后进入下一次循环.

2 结果与讨论

2.1 胶原/ZnO 复合材料的结构表征

图 1 示出纳米 ZnO、纯胶原(COL)及胶原/ZnO 复合材料(C-Z, $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.12 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8$, $m = 60 \text{ mg}$) 的 XRD 和 FTIR 谱图和 SEM 照片. 图 1(A) 中, 在 $2\theta = 31.8^\circ$, 33.3° , 36.3° , 47.5° , 56.5° , 62.9° 和 67.9° 处出现了明显的衍射峰, 分别对应于氧化锌的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112) 晶面, 表明所制备的 ZnO 呈六角纤锌矿结构^[21]. 纯胶原出现了 2 个特征衍射峰, 分别位于 17.0° 和 30.3° . 在 17.0° 附近的宽峰与胶原纤维内部复杂的结构引起的漫散射有关, 30.3° 附近的峰反映了胶原三股螺旋中每个氨基酸残基的上升距离, 表明胶原具有典型的三股螺旋结构. 引入 ZnO 后胶原的特征衍射峰未发生明显移动, 且在 $2\theta = 33.3^\circ$, 36.3° , 56.5° , 62.9° 和 67.9° 处出现了 ZnO 的衍射峰, 说明纳米 ZnO 与胶原复合成功, 且未影响胶原的三股螺旋结构.

由图 1(B) 可见, 纯胶原的 FTIR 图谱中出现了酰胺 I, II 和 III 带的特征吸收峰, 分别为 1661 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰、 1549 cm^{-1} 处的 N-H 弯曲振动峰和 C-N 伸缩振动峰、 1240 cm^{-1} 处的 C-N 伸缩振动峰和 N-H 面内变形振动峰^[22]. 此外, 还包括 3328 cm^{-1} 处来源于 N-H 伸缩振动与氢键耦合的酰胺 A 带、 3072 cm^{-1} 处来源于 C-H 伸缩振动的酰胺 B 带及 1450 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 反对称弯曲振动峰. 引入 ZnO 后胶原的红外特征吸收峰未受到影响, 且在 468 cm^{-1} 处出现了 Zn-O 键的伸缩振动峰, 证实 ZnO 与胶原复合成功.

由图 1(C)~(E) 可知, 本文制备的 ZnO 主要呈片状结构, 有少量花状结构共存. 而纯胶原海绵主要表现为孔状结构, 管壁呈片状结构, 且有部分纤丝状结构分布在胶原海绵的表面和孔结构内. 胶原/

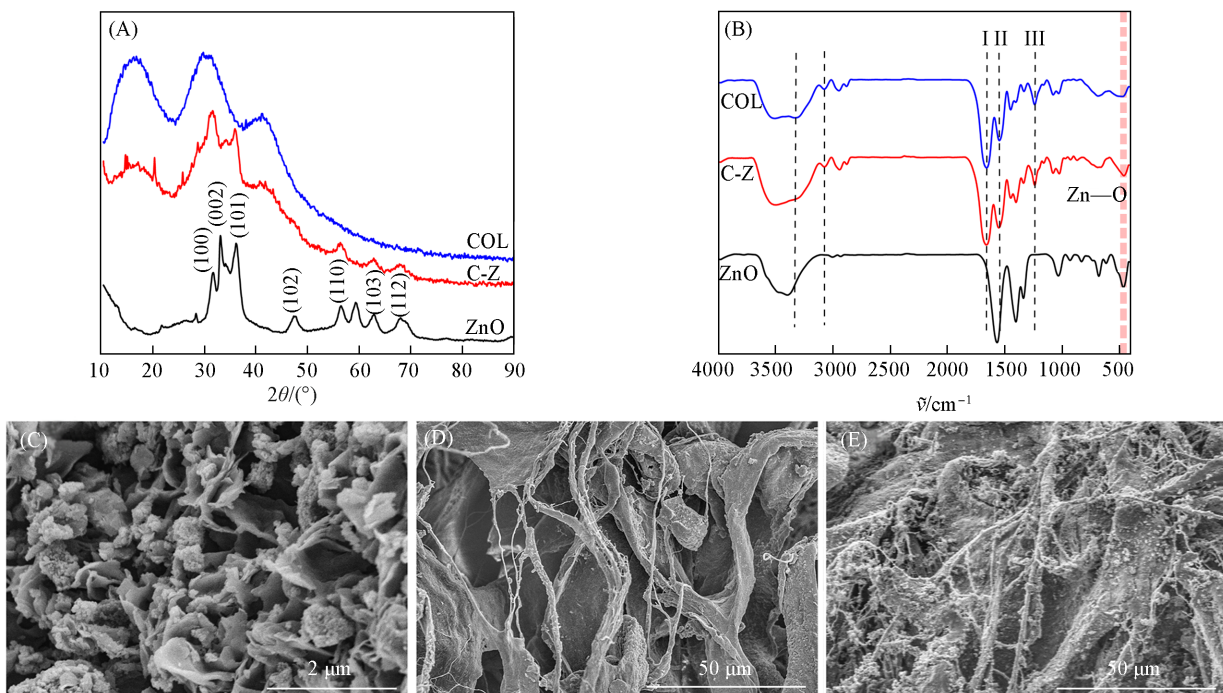


Fig. 1 XRD patterns(A), FTIR spectra(B) and SEM images(C—E) of ZnO, COL and C—Z
(C) ZnO; (D) COL; (E) C-Z.

ZnO复合材料保留了纯胶原海绵的孔状结构,但其纤维和管壁表面及孔结构内部沉积了大量的ZnO颗粒,纤维表面变得粗糙.具有大比表面积的片状ZnO在胶原表面的成功负载可使复合材料具有较高的光催化活性,在光催化降解有机染料过程中产生更多的羟基自由基,促使其快速高效降解^[23].

2.2 胶原/ZnO复合材料的光学性质分析

为进一步考察复合材料(C-Z)的光催化活性,测试了其紫外-可见漫反射光谱和光电流图谱,用于分析材料对光的吸收能力和光生电子-空穴对的分离情况(图2).由图2(A)可知,ZnO和复合材料的吸收带边均在396 nm附近,说明将ZnO负载在胶原纤维上后,并未影响其自身对紫外光的吸收.根据Tauc plot法计算材料的禁带宽度值(E_g)^[24]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

式中: $\alpha(\text{cm}^{-1})$, A , $h(\text{eV}\cdot\text{s})$ 和 $\nu(\text{s}^{-1})$ 分别为吸收系数、与迁移率相关的常数、普朗克常数和光辐射频率,直接带隙半导体ZnO的 n 值为 $1/2$ ^[25].由图2(B)可见,ZnO和复合材料的禁带宽度分别为3.18和3.20 eV.与ZnO相比,复合材料禁带宽度的略微增加抑制了光生电子-空穴对的复合,载流子的分离和转移效率略有提高.

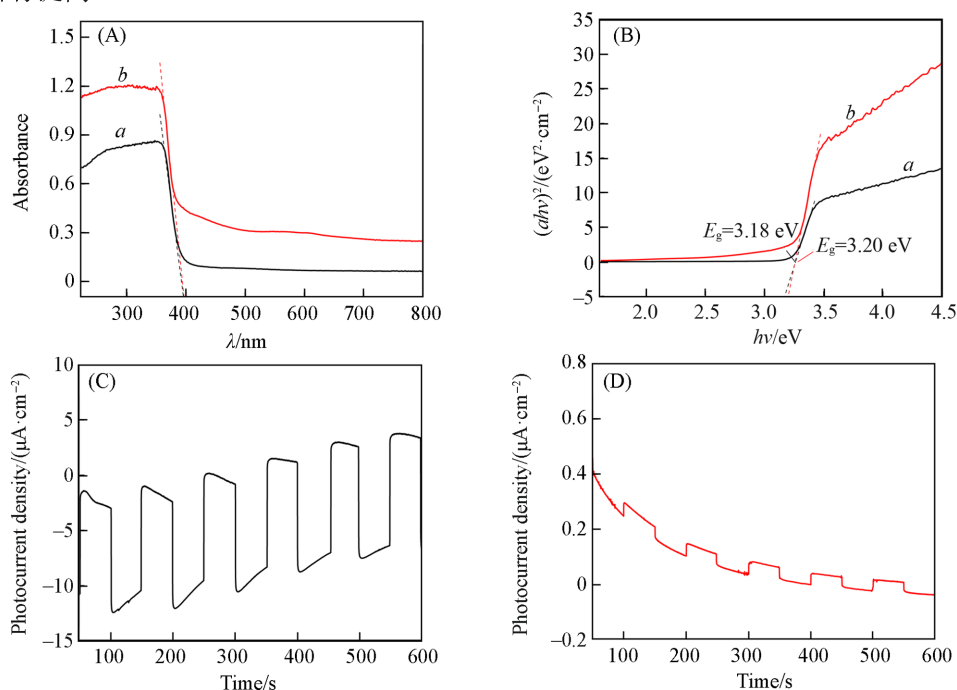


Fig. 2 UV-Vis DRS(A), Tauc curves(B) and photocurrent response curves(C, D) of ZnO(a, C) and C-Z(b, D)

图2(C)和(D)分别为ZnO与复合材料C-Z的光电流图谱.可见,ZnO与复合材料的光响应迅速,在短时间内就可达到稳定状态,表明在光照条件下ZnO与复合材料产生的电子和空穴可被有效地分离.但在同一光照条件下,胶原/ZnO复合材料产生的光电流强度明显弱于ZnO,其原因在于相同质量的测试样品中,复合材料中ZnO的含量低^[26].

2.3 复合材料吸附和光催化MB的性能

2.3.1 锌前驱体溶液浓度对复合材料吸附和光催化性能的影响 图3(A)和(B)分别是复合材料C-Z(c) ($\text{pH}=8$, $m=45 \text{ mg}$)对 10 mg/L MB溶液的吸附曲线及相应的拟一级、拟二级吸附动力学拟合曲线.由图3(A)可知,纯胶原的吸附性能较好,在前 20 min 对MB的吸附速率和吸附量较高,随后吸附速率变小, 60 min 时达吸附平衡,吸附率为 26.0% ,主要原因是纯胶原海绵呈多孔状结构,空隙较多且含有大量的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等官能团,染料通过物理吸附和化学结合的方式被吸附.当锌前驱体溶液浓度从 0.02 mol/L 增大至 0.12 mol/L 时,复合材料中纳米ZnO含量不断提高(图S2,见本文支持信息),ZnO沉积在纤维表面且沉积量逐渐增多,掩盖了胶原纤维表面的活性官能团且使得海绵的孔隙率下降,复合材料中吸附位点的降低导致其对MB的吸附率逐渐减小.当锌前驱体溶液浓度增至 0.08 mol/L 时,位

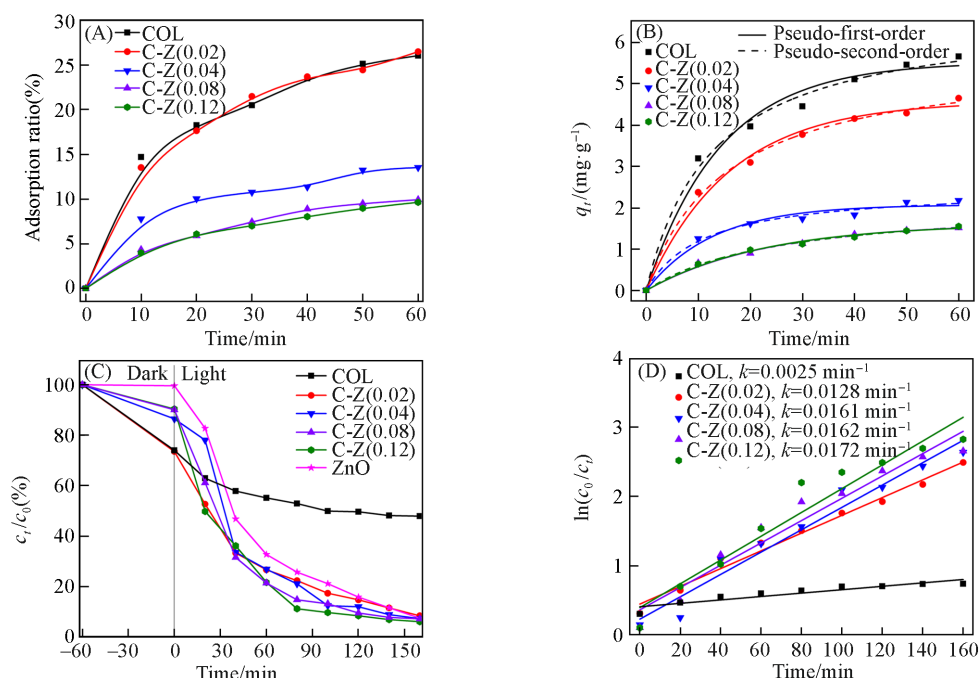


Fig. 3 Adsorption curves(A), adsorption kinetics fitting curves(B), photocatalytic degradation curves(C) and first-order kinetic fitting curves(D) of 10 mg/L MB solution treated by COL, C-Z(0.02), C-Z(0.04), C-Z(0.08) and C-Z(0.12)(pH=8, $m=45$ mg)

点占据达到饱和, 吸附率不再大幅降低.

由拟合曲线与实验数据的重叠性及拟合相关系数 R^2 [图 3(B) 和表 S1, 见本文支持信息] 可知, C-Z 对于 MB 的吸附更符合拟二级吸附动力学模型, 说明吸附过程受化学吸附机理的控制, 涉及到吸附质与吸附剂之间的电子共用或电子转移^[27], 复合材料吸附 MB 的方式包括物理吸附及离子键结合等. 此外, 其平衡吸附量 q_e 的变化趋势与吸附率实验结果一致, 由 (6.721 ± 0.297) mg/g [COL] 逐步降低至 (2.154 ± 0.093) mg/g [C-Z(0.12)], 证实 ZnO 的引入会占据吸附位点, 导致吸附率降低.

图 3(C) 和 (D) 分别为复合材料 C-Z(c) 对 MB 的光催化降解曲线及一级动力学拟合曲线. 可见, 纯胶原在光照 160 min 后对 MB 的去除率为 51.2%, 主要归功于浸泡于溶液中的胶原海绵逐渐离散, 表面积增加和官能团的释放使得吸附作用在光照阶段继续提升. 引入纳米 ZnO 后, 复合材料对 MB 的降解速度显著增加, 且随 ZnO 含量的增加, 光催化降解性能不断提升, 降解率均达到 90% 以上, 最高可达到 94.1%, 比纯胶原高 42.9% 且优于纳米氧化锌 (92.7%). 此外, 复合材料对 MB 的光催化降解主要发生在前 80 min, 随后的 80 min 内降解率较低, 因此在工业实际应用过程中可考虑通过控制光催化时间提高水处理效率. 拟合结果显示, 随 $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ 的增加, ZnO 含量的增多, 赋予了复合材料更多的光催化活性位点, 使其光催化性能提高, 对 MB 的降解速率常数 (k 值) 不断增加至 0.0172 min^{-1} [C-Z(0.12)]. 综上所述, 负载 ZnO 不仅有利于提高胶原的光催化降解性能, 进而实现其循环使用性, 还有助于 ZnO 的快速回收.

由图 3 可知, 当 $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.12 \text{ mol/L}$ 时, 复合材料对 MB 的降解性能最佳, 因此后续选择在该锌先驱体浓度下进一步研究胶原纤维分散液 pH 值对复合材料吸附和光催化性能的影响.

2.3.2 胶原纤维分散液 pH 值对复合材料吸附和光催化性能的影响 图 4 示出当 $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.12 \text{ mol/L}$, $m=45 \text{ mg}$ 时, 胶原纤维分散液 pH 值对复合材料吸附和光催化性能的影响. 结合图 4(A)、图 4(B) 和表 S2 (见本文支持信息) 可知, 当胶原纤维分散液的 pH 值为 5 时, 所得复合材料对 MB 的吸附率最低, 为 2.7%, 且拟一级动力学拟合相关系数 R^2 更接近 1, 说明胶原纤维分散液的 pH 值为 5 时复合材料对 MB 的吸附更符合一级动力学吸附模式. 这是因为此时胶原纤维分散液的 pH 值低于其等电点 (约 7.0), 带正电荷, 与带正电荷的 MB 无法进行静电吸附甚至会产生排斥作用, 吸附主要是依靠胶原海绵孔隙的物理吸附. 随着胶原纤维分散液 pH 值的提高, 所得复合材料的正电性减弱, 吸附率逐渐上

升至9.6%；当胶原纤维分散液的pH值大于7之后，复合材料带负电荷且负电性升高，与带正电荷的MB之间发生离子键结合，属于化学吸附，因此其吸附过程更符合拟二级动力学吸附模型，吸附率也随之显著增加^[28]；当胶原纤维分散液的pH值为8时，所得复合材料C-Z(8)的吸附率达到9.6%，且平衡吸附量(q_e')从(0.653±0.053) mg/g[C-Z(5)]增加至(2.154±0.093) mg/g，提高了2.3倍，证实了胶原纤维分散液pH值对复合材料的吸附性能影响较大。

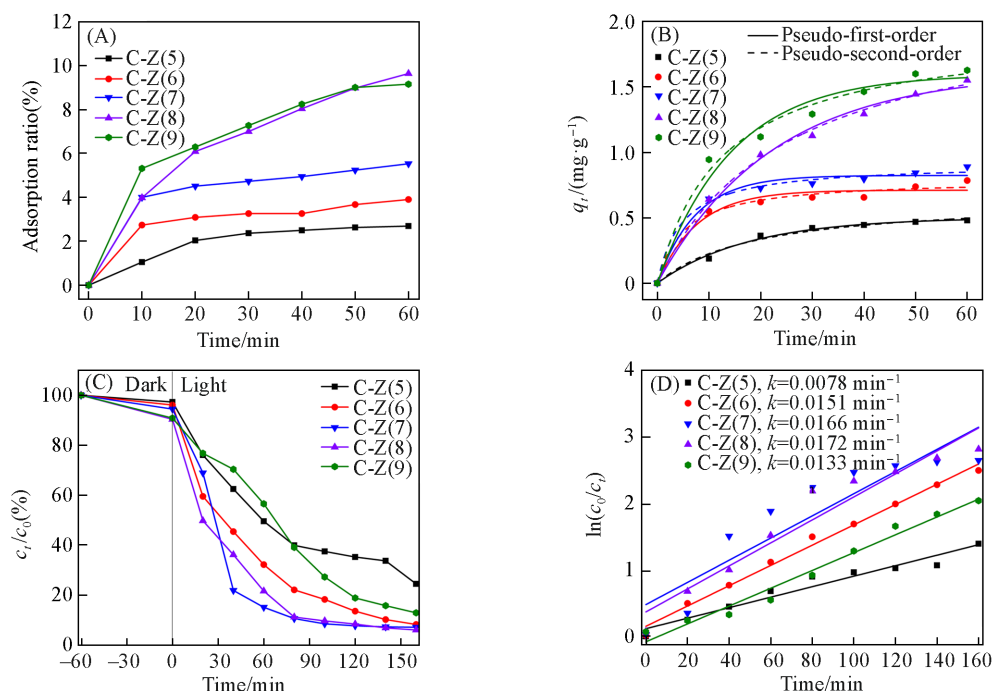


Fig. 4 Adsorption curves(A), adsorption kinetics fitting curves(B), photocatalytic degradation curves(C) and first-order kinetic fitting curves(D) of 10 mg/L MB solution treated by C-Z(5), C-Z(6), C-Z(7), C-Z(8) and C-Z(9) ($c_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 0.12 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=8$, $m=45 \text{ mg}$)

图4(C)和(D)示出复合材料C-Z(pH)对MB溶液的光催化曲线及一级动力学拟合曲线。胶原纤维分散液pH值的不同会影响ZnO表面的羟基数目及电荷，导致ZnO聚集程度不同，从而影响其光催化性能。由图4(C)可知，当胶原纤维分散液的pH值由5增加至8时，所得复合材料对MB的光催化降解率从75.6%增至94.1%；而胶原纤维分散液的pH值继续增加反而会使MB的降解率下降至87.2%，说明随着胶原纤维分散液的pH值的增加，复合材料的光催化性能先提高后减弱。此外，拟合参数 k 值的变化趋势与光催化降解率的变化趋势一致，当胶原纤维分散液的pH值为8时， k 值达到最高值。因此，综合考虑吸附与光催化效率，后续制备样品将胶原纤维分散液的pH值调节为8。

2.3.3 MB浓度对复合材料吸附和光催化性能的影响 图5(A)和(B)示出了复合材料C-Z(8) ($c_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 0.12 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=8$, $m=45 \text{ mg}$)对不同浓度MB溶液的吸附曲线及拟一级、拟二级吸附拟合曲线。可以看出，随着MB溶液浓度的增加，平衡时的吸附率变化不大。不同浓度染料的吸附均符合吸附动力学曲线，由于MB的吸附是化学过程，因此更符合拟二级吸附动力学曲线。结合复合材料C-Z(8)吸附不同浓度MB溶液的拟一级吸附动力学拟合参数(表S3，见本文支持信息)可知，随着染料浓度的增加，复合材料的平衡吸附量(q_e')先快速增加至(5.856±0.383) mg/g，主要原因是增大MB溶液的初始浓度，会增加染料与吸附剂活性位点发生碰撞的概率，溶液与复合材料中较大的浓度差产生较大的驱动力，能够促进MB分子向复合材料中扩散；而当MB溶液浓度达到一定值时，由于复合材料表面的活性位点大量被占据，所以 q_e' 增加平缓，MB溶液浓度从15 mg/mL增加至25 mg/mL， q_e' 仅提高了0.976 mg/g^[29]。

复合材料C-Z(8)对不同浓度MB溶液的光催化降解曲线和一级动力学拟合曲线如图5(C)和(D)所示。可见，MB溶液的浓度较低时，复合材料对MB的光催化降解率及降解速率较高；随着MB溶液浓度

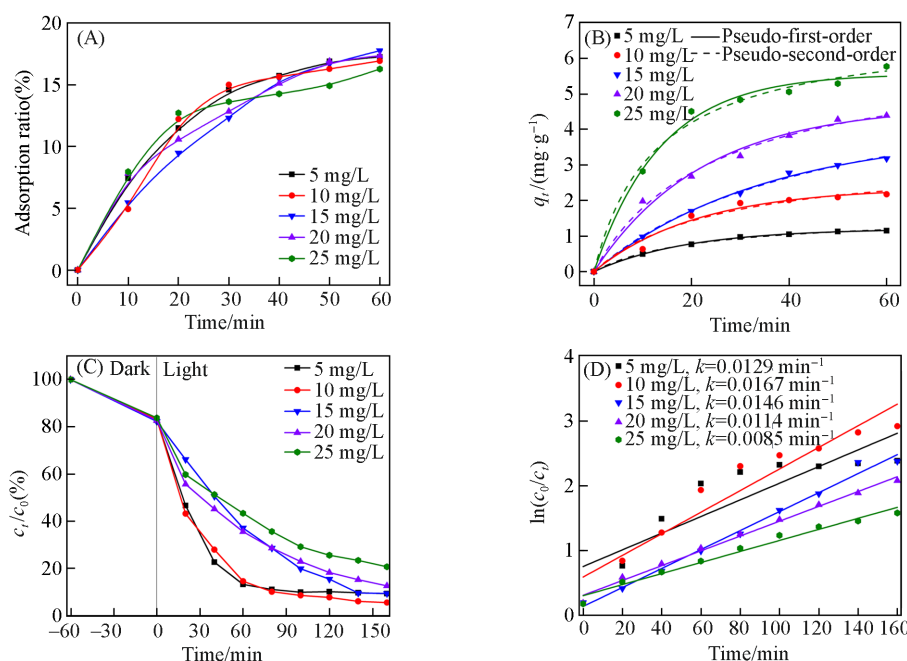


Fig. 5 Adsorption curves(A), adsorption kinetics fitting curves(B), photocatalytic degradation curves(C) and first-order kinetic fitting curves(D) of sample C-Z(8) for different concentrations of MB solutions ($c_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 0.12$ mol/L, pH=8, $m=45$ mg)

的继续增加, 两者均明显降低. 当MB溶液的浓度为10 mg/L时, MB的降解率和降解速率达到最大值, 分别为94.6%和0.0167 min^{-1} . 这是因为随着MB溶液浓度的增加, 溶液的透光率降低, 导致催化剂对光子的利用率降低, 而且在光催化过程中会产生大量的中间产物与MB竞争活性位点, 最终导致复合材料对MB的光催化效率下降^[30]. 因此, 选择10 mg/L的MB溶液为后续实验的模拟污染物.

2.3.4 胶原海绵质量对复合材料吸附和光催化性能的影响 图6(A)~(D)分别为不同胶原海绵质量下所得复合材料C-Z(m) ($c_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 0.12$ mol/L, pH=8)对MB溶液的吸附曲线、吸附动力学拟合曲线、

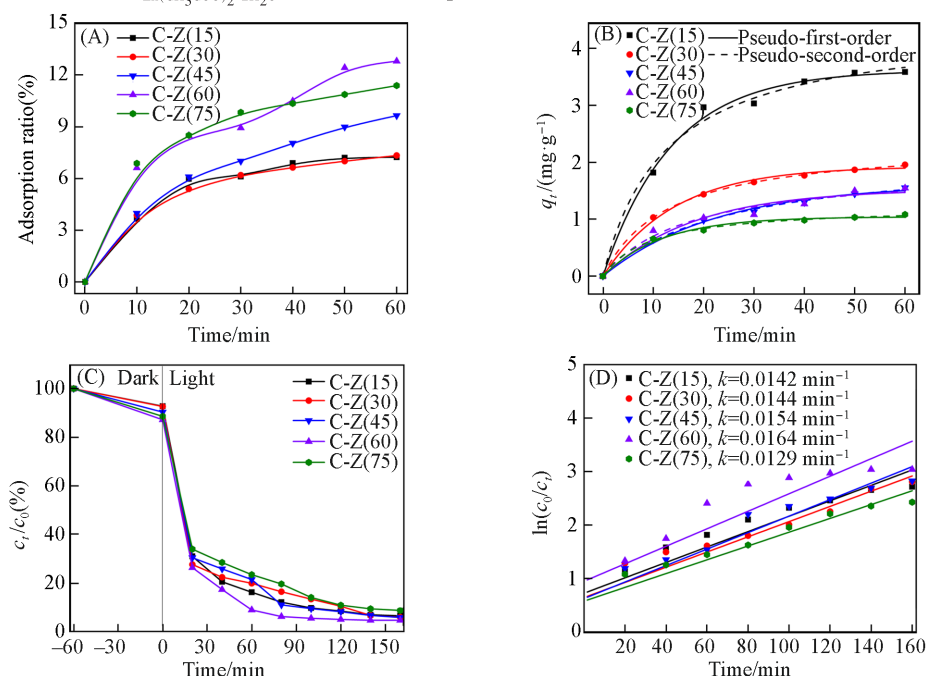


Fig. 6 Adsorption curves(A), adsorption kinetics fitting curves(B), photocatalytic degradation curves(C) and first-order kinetic fitting curves(D) of 10 mg/L MB solution treated by C-Z(15), C-Z(30), C-Z(45), C-Z(60) and C-Z(75) ($c_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 0.12$ mol/L, pH=8)

光催化降解曲线及一级动力学拟合曲线。由图6(A)可知,随着胶原海绵质量的增加,复合材料对MB的吸附率增加,这是因为胶原海绵质量增大意味着复合材料的吸附位点较多,对MB的吸附率更高;而当胶原海绵质量达到75 mg时复合材料的吸附率反而下降,这是由于ZnO的负载量较多,遮盖了胶原纤维表面的官能团即吸附位点,导致吸附率出现下降。

拟合参数如表S4(见本文支持信息)所示。随着胶原海绵质量的增加,复合材料对MB的平衡吸附量减小。当胶原海绵质量较小时,复合材料的表面位点完全暴露,表面吸附很快饱和,表现出较高的 q_e 值;当胶原海绵质量增加时,低能量吸附位点被优先占据,位于材料内部的高能量位点与MB的接触几率较低,从而导致较低的 q_e 值^[31]。

由图6(C)和(D)可见,随胶原海绵质量的增加,ZnO的负载量随之增加,使得复合材料的光催化性能提升,当胶原海绵质量为60 mg时,复合材料对MB的光催化降解率和降解速率达到最高,分别为95.2%和0.0164 min⁻¹;而当胶原海绵质量继续增加至75 mg时,所得复合材料C-Z(75)体积较大,导致光散射现象加重,会降低可利用的光能,对MB降解率和降解速率反而降低。

综上所述,当锌前驱体溶液浓度 $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ 为0.12 mol/L,胶原纤维分散液pH值为8,胶原海绵质量为60 mg时,所得复合材料对10 mg/L MB溶液有最佳的光催化降解效果。

2.4 循环使用性

在 $c_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ 为0.12 mol/L、胶原纤维分散液的pH值和胶原海绵质量分别为8和60 mg条件下制备最优胶原/ZnO复合材料C-Z,考察循环次数对10 mg/L MB溶液吸附和光催化效果的影响(图7)。由图7可见,复合材料C-Z在连续使用2次后,其光催化活性并未降低,对MB的降解率依然保持在95.0%左右;循环5次后,其光催化活性有所降低,但对MB的降解率依然可以保持在87.0%以上,说明该胶原基复合材料具有良好的光化学稳定性。此外,使用纯胶原材料光催化MB时,残留液中出现絮状物,海绵自身体积变小且有大量染料附着(图S3,见本文支持信息),表明纯胶原海绵用于染料废液的处理时稳定性不佳,易离散;而胶原/ZnO复合材料的形状完整,处理MB后仍保持洁白,说明其稳定性增加且具有较好的循环使用性。

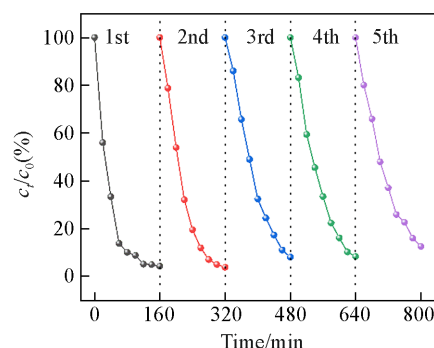


Fig. 7 Cycling performance of C-Z for the photo-degradation of MB solution

2.5 热稳定性和抗菌性

图8示出纯胶原与胶原/ZnO复合材料C-Z的DSC曲线(A)及抗菌效果图(B)。由图8(A)可见,纳米ZnO的引入使得C-Z的热降解温度(T_d)由63.0 °C升高至72.6 °C。胶原的热学性能是源于氢键、范德华力、静电力、疏水键以及基团间的极性作用。胶原纤维表面富含—COOH及—NH₂等活性基团,一方面

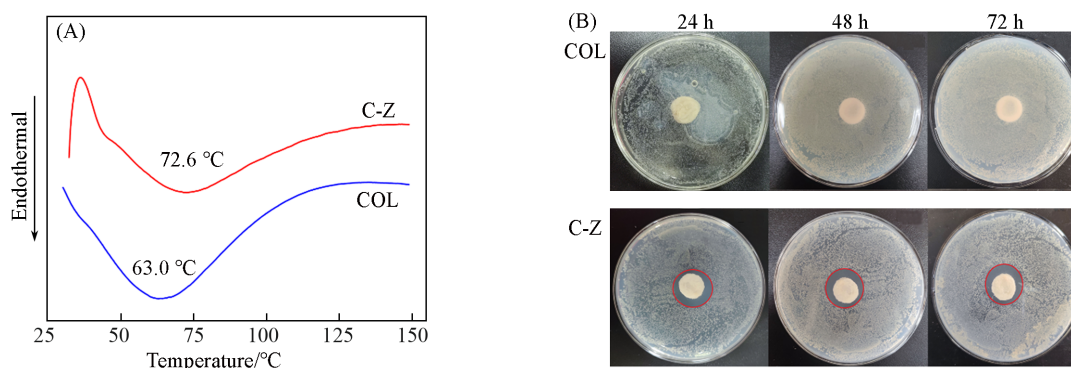


Fig. 8 DSC thermograms(A) and antibacterial effect(B) of COL and C-Z at 24 h, 48 h and 72 h

可与前驱体溶液中的 Zn^{2+} 发生配位作用, 另一方面纳米 ZnO 作为金属纳米材料具有良好的热稳定性, 因此在胶原纤维表面原位负载 ZnO 可提高其热稳定性^[32]。

ZnO 除了具有优异的光催化性能外, 还具有优异的抗菌性^[33]。由图 8(B) 可见, 纯胶原的周围长满了大肠杆菌, 且随培养时间的延长, 大肠杆菌显著增多; 纳米 ZnO 的引入赋予了胶原优良的抗菌性, 复合材料 C-Z 周围可观察到直径约为 23.0 mm 的抑菌圈, 并且抑菌圈并未随培养时间的延长而减小, 说明该复合材料具有长效抑菌性。

3 结 论

通过酸法从含铬革屑中脱铬提取胶原纤维, 并将绿色、无毒且具有光学特性的纳米 ZnO 原位引入胶原制备了具有吸附-降解双功能的胶原/ ZnO 复合材料, 考察了其对 MB 的吸附和降解性能。复合材料的最优制备条件如下: 锌前驱体溶液浓度为 0.12 mol/L、胶原纤维分散液 pH 值为 8、胶原海绵质量为 60 mg。复合材料的禁带宽度为 3.20 eV, 对 MB 的去除主要依靠化学吸附和光催化降解, 与纯胶原相比, MB 的去除率提高了 44.0%, 降解速率最高为 0.0172 min^{-1} , 循环 5 次后对 MB 的去除率仍可达到 87.5%。该材料的成功制备解决了胶原纤维稳定性差且需解吸处理才能实现循环使用的问题。另外, 由于纳米 ZnO 在纤维表面的包覆和 Zn^{2+} 与胶原氨基和羧基间的配位作用, 复合材料的化学稳定性和抗菌性得到改善, 热变性温度提高至 $72.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 抑菌圈直径约为 23.0 mm, 避免了纯胶原材料在液相中易溶胀而引起的三维结构坍塌、易长菌及粉末状 ZnO 难以回收的问题。此材料不仅实现了含铬革屑的“变废为宝”, 且在水处理领域具有较广阔的应用前景。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230416>。

参 考 文 献

- [1] Kolomaznik K., Adamek M., Andel I., Uhlirova M., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *160*(2/3), 514—520
- [2] Pecha J., Barinova M., Kolomaznik K., Nguyen T. N., Dao A. T., Le V. T., *Process Saf. Environ.*, **2021**, *152*, 220—229
- [3] Arcibar-Orozco J. A., Saldaña-Robles A., Rangel-Méndez R., Nielsen L., Baltazar-Campos H., Garduño-Cruces E. A., Hernandez-López B. V., Caballero-Briones F., *Biomass Convers. Bior.*, **2023**, 1—13
- [4] Tian Z. H., Wang Y., Wang H., Zhang K., *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2020**, *7*, 31300—31310
- [5] Zhang Q. X., Shi B., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2014**, *33*(9), 2235—2243(张琦弦, 石碧. 化工进展, **2014**, *33*(9), 2235—2243)
- [6] Qiang T. T., Bu Q. Q., Ren L. F., Wang X. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, *131*(11), 40285
- [7] Luo W., Chi R. Y., Zeng F. K., Wu Y. H., Chen Y., Liu S. T., Lin W., Lin H. T., Ye X. X., Chen J., *ACS Omega*, **2021**, *6*(41), 27070—27079
- [8] Zhang F. F., Liu J., Wu Y. W., Jin L. Q., Wang Y. L., Xu Z., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(11), 6855—6868
- [9] Sun X., Huang X., Liao X. P., Shi B., *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *186*(2/3), 1058—1063
- [10] Jing L. M., Ding Q. J., Li X., Lou J., Liu Z. Q., Jiang Y. F., Han W. J., Cheng Z., *Sci. Total Environ.*, **2023**, *871*, 161989
- [11] Kumar N., Bhadwal A. S., Garg M., Sharma R., Singh S., Mizaikoff B., *Anal. Methods*, **2017**, *9*(33), 4776—4782
- [12] Qi K. Z., Cheng B., Yu J. G., Ho W. K., *J. Alloy Compd.*, **2017**, *727*, 792—820
- [13] Momeni K., *Acta Mech.*, **2014**, *225*, 2549—2562
- [14] Shanker U., Rani M., Jassal V., *Environ. Chem. Lett.*, **2017**, *15*(4), 623—642
- [15] Li L., Li E. S., Gao Y., Zhao Y. H., Gao N., Lu L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, *33*(7), 1528—1533(李莉, 李恩帅, 高宇, 赵月红, 嵯娜, 路露. 高等学校化学学报, **2012**, *33*(7), 1528—1533)
- [16] Sreelekshmi P. B., Pillai R. R., Unnimaya S., Anju A. L., Meera A. P., *Clean Technol. Envir.*, **2024**, doi:10.1007/s10098-023-02469-4
- [17] Liang J., He X., Dong H. L., Liu H. R., Zhang H., Xiu B. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(3), 455—460(梁建, 何霞, 董海亮, 刘海瑞, 张华, 许并社. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(3), 455—460)
- [18] Galdamez-Martinez A., Santana G., Guell F., Martinez-Alanis P. R., Dutt A., *Nanomaterials*, **2020**, *10*(5), 857
- [19] Vasantharaj S., Sathiyavimal S., Senthilkumar P., Kalpana V. N., Rajalakshmi G., Alsehli M., Elfasakhany A., Pugazhendhi A., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(4), 105772
- [20] Chen X. Q., Wu Z. S., Liu D. D., Gao Z. Z., *Nanoscale Res. Lett.*, **2017**, *12*, 1—10
- [21] Kumar A., Sharma A., Bhasker S., Yadav R. P., Bhasker H. P., Priya P. K., Pandey K. L., Mandal S. K., Anand R. K., *Mater. Res. Express*, **2019**, *6*(11), 115039
- [22] Baia L., Baia M., Danciu V., Albu M. G., Coşoveanu V., Iordăchescu D., Trandafir V., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2008**,

- 10(4), 933—936
- [23] Du Y. H., Li Y. H., Yang T. X., Sun S. J., Chen H., *J. Jilin University (Science Edition)*, **2022**, 60(6), 1452—1458(杜勇慧, 李玉环, 杨桐晓, 孙思进, 陈红. 吉林大学学报(理学版), **2022**, 60(6), 1452—1458)
- [24] Del Pino Pérez L. A. M., Cepeda A. B. M., Alamilla R. G., Armenta J. L. R., Valdéz S., *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **2019**, 27(8), 632—639
- [25] Yang S. X., Zhong W. Y., Li C. X., Su Q. Y., Xu Q. Y., Xun B. J., He G. P., Sun F. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(6), 1942—1951(杨思娴, 钟文钰, 李超贤, 苏秋瑶, 许炳佳, 何谷平, 孙丰强. 高等学校化学学报, **2021**, 42(6), 1942—1951)
- [26] Yang J. H., *Adsorption and Degradation of Antibiotic under Visible Light by Novel Composite Hydrogel*, Nanjing University, Nanjing, **2018**(杨建华. 新型复合水凝胶在可见光照射下对抗生素的吸附和降解, 南京: 南京大学, **2018**)
- [27] Yousefi M., Ariffin F., Huda N., *Food Hydrocolloid.*, **2017**, 63, 372—382
- [28] Manna S., Roy D., Saha P., Gopakumar D., Thomas S., *Process Saf. Environ.*, **2017**, 107, 346—356
- [29] Nie D., Wang P., Zang C. F., Zhang G. Y., Li S. Y., Liu R., Zhang Y., Li G., Luo Y., Zhang W., Dai J., *ACS Omega*, **2022**, 7(2), 2198—2204
- [30] Kulis-Kapuscinska A., Kwoka M., Borysiewicz M. A., Wojciechowski T., Licciardello N., Sgarzi M., Cuniberti G., *Nanotechnology*, **2023**, 34(15), 155702
- [31] Staroń P., Chwastowski J., Banach M., *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 16(12), 8449—8460
- [32] Topkaya E., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2014**, 430, 6—11
- [33] Wang Y., Liu J. W., Wang T., Liu L. Z., Tian C. C., Cui Y., Shao W. J., Hua X., Shi Y., Wang Y. X., *Food Packaging Shelf*, **2023**, 40, 101167

(Ed.: W, K, M)