

纳米纤维素气凝胶的制备及其重金属离子吸附性能

李楠, 张文静, 李圆圆, 代红艳

(太原学院 建筑与环境工程系, 山西 太原 030032)

摘要: 针对水中重金属离子的污染问题, 本文利用冰模板诱导的快速冷冻干燥和造孔技术, 制备了具有丰富孔道结构的2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidine oxide, TEMPO)氧化纳米纤维素(nano-crystalline cellulose, TOCNF)/聚丙烯酸(Poly acrylic acid, PAA)复合气凝胶(composite aerogel, TP复合气凝胶)。探究了TOCNF和PAA的对比对复合气凝胶形貌和结构的影响, 当TOCNF:PAA=6:4(TP-6)时, TP-6复合气凝胶展现出完整互联的孔结构和最大的比表面积(246.7 m²/g)。TP-6复合气凝胶中丰富的孔结构和其中大量的羧基和羟基赋予了其优秀的重金属离子吸附特性, 在pH为1.0~6.5的范围内, TP-6复合气凝胶对重金属离子的吸附能力随pH增加逐步增强。在pH为6.5时, TP-6复合气凝胶对Cu²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺的最大吸附量分别为115.2 mg/g、136.1 mg/g、137.2 mg/g。本文提出的冰模板诱导的快速冷冻干燥和造孔技术为废水中重金属离子的绿色、高效去除提供了参考思路。

关键词: TEMPO氧化纳米纤维素; 定向冷冻干燥; 生物质气凝胶; 可再生材料

中图分类号: O436 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2395(2024)06-1268-09

Preparation of Cellulose Nanofiber Aerogel and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions

LI Nan, ZHANG Wenjing, LI Yuanyuan, DAI Hongyan

(Department of Architecture and Environmental Engineering, Taiyuan University, Shanxi, Taiyuan 030032, China)

Abstract: To address the issue of heavy metal ion contamination in water, we synthesized a TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxy)-oxidized nanocellulose (TOCNF) /polyacrylic acid (PAA) composite aerogel (TP composite aerogel) featuring a highly porous structure. This aerogel was produced using ice-templating and rapid freeze-drying techniques to enhance pore formation. The influence of the ratio of TOCNF to PAA on the morphology and structure of the composite aerogel was examined. As a result, when the ratio of TOCNF to PAA was 6:4 (TP-6), the TP-6 composite aerogel exhibited a interconnected pore structure and achieved a maximum specific surface area of 246.7 m²/g. The abundant pore structure and numerous carboxyl and hydroxyl groups in the TP-6 composite aerogel confer excellent heavy metal ion adsorption properties. Within a pH range of 1.0 to 6.5, the adsorption capacity of the TP-6 composite aerogel for heavy metal ions increases progressively with pH rising. At a pH of 6.5, the TP-6 composite aerogel demonstrated maximum adsorption capacities for Cu²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺, of 115.2 mg/g, 136.1 mg/g, and 137.2 mg/g, respectively. The ice-templated rapid freeze-drying technique offers a novel approach for the green and efficient removal of heavy metal ions from wastewater.

Key words: TEMPO oxidizes nanocellulose; directional freeze drying; biomass aerogel; renewable material

收稿日期: 2024-08-01; 接受日期: 2024-09-26

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2023L384); 太原学院教学改革项目(jg202219)

作者简介: 李楠(1986-), 女, 山西吕梁人, 硕士, 讲师, 研究方向为环境功能材料及污水污泥处理。E-mail: linan210022@163.com

引文格式: 李楠, 张文静, 李圆圆, 等. 纳米纤维素气凝胶的制备及其重金属离子吸附性能[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2024, 47(6): 1268-1276. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024116

0 引言

在“双碳”目标和绿色发展的大背景下,环境问题成为可持续发展中的重要问题。其中工业废水等污水中重金属离子的污染问题严重阻碍了绿色、可持续的发展道路^[1-2]。近十几年来,人类工业、科技领域的高速发展,导致环境特别是水体中污染物的种类和含量增加。大多数污染物,如染料、药物和重金属,都是有毒的且不可生物降解。其中重金属离子具有高毒性、生物蓄积性和稳定性,易在人体内蓄积,导致各种疾病和机体功能障碍^[3-4]。目前处理水中重金属离子的方法有氧化还原法、膜分离法、离子交换法、电解法、电沉积法、电渗析法、吸附法等^[5]。其中,吸附法因其效率高、成本低、副产物少而被广泛应用^[6-7]。然而,活性炭、沸石等传统吸附剂虽然表现出良好的吸附性能,但其制造工艺复杂,能耗较高,可回收性能差^[8-11]。相比之下,生物质基吸附材料具有可生物降解、无污染、资源丰富、可再生等优点,是一种理想的吸附材料^[12-15]。

生物质材料种类多,资源丰富,如纤维素^[16-17]、木质素^[18-19]、单宁酸^[20-21]等生物质材料含有丰富的极性官能团,与重金属离子间具有较强的络合能力,从而可以提高吸附材料的吸附容量。然而,通常这些生物质材料需要通过和其他碳材料复合,或是通过高温碳化以提高其比表面积和有效吸附位点,这就导致了吸附剂制备成本的上升^[22-23]。纳米纤维素的分子结构是以葡萄糖环为基础结构,含有大量的活性羟基(-OH)和羧基(-COOH),而且具有优异的机械性能,被广泛应用于环境、能源和食品

等诸多行业^[24]。其中通过2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidineoxide, TEMPO)氧化法和高压均质可以得到具有一维形貌特征的TEMPO氧化纳米纤维素^[25-28]。TEMPO氧化的纳米纤维素具有丰富的结构和形貌可编辑性,如二维薄膜和三维网络结构,这可以大大提高材料的比表面积和吸附活性位点。对于低成本、大比表面积、高吸附容量的生物质基吸附材料的开发,迫切需要一种简单、便捷、经济且高效的制备方法。

本文利用TEMPO氧化法制备了高长径比的一维TEMPO氧化纳米纤维素(nano-crystalline cellulose, TOCNF),并且和具有丰富极性基团的聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)复合,通过液氮诱导的超低温快速冷冻、干燥过程,制备得到了具有丰富孔道结构的TOCNF/PAA复合气凝胶(TP复合气凝胶)。利用原子力显微镜和扫描电子显微镜等方式表征了TOCNF和TP复合气凝胶的结构和形貌特征,并探究了TP-6气凝胶(TOCNF:PAA=6:4)对于水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能(图1)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:聚丙烯酸(PAA),购自上海阿拉丁生化科技有限公司;五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、乙酸铅 $[(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})]$ 、四水合硝酸 $[(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$ 购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

仪器:电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多LE204E)、恒温磁力搅拌器(HJ-2A金坛市杰瑞尔电器有限公司)、超声波细胞粉碎机(JY92-

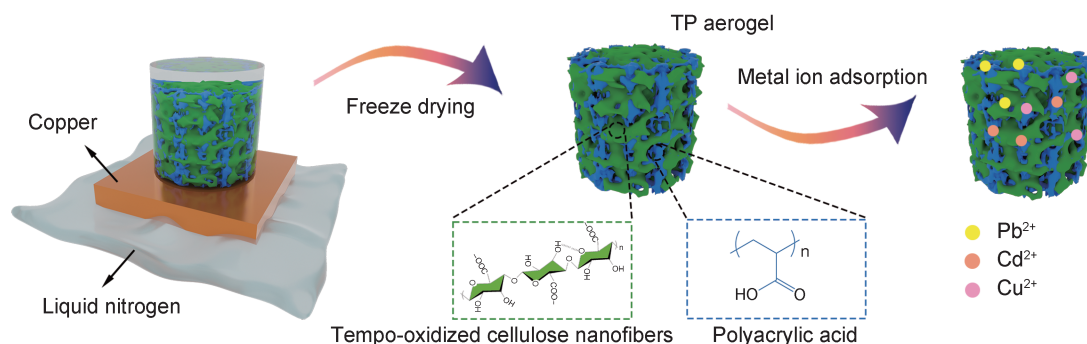


图1 TP复合气凝胶的制备流程和其对重金属离子的吸附示意图

Fig. 1 Illustration of the preparation process of TP composite aerogel and its adsorption of heavy metal ions

IN 宁波新芝生物科技股份有限公司)、超低温冰箱(赛默飞世尔科技股份有限公司, UUS-714A-1-SS)、恒温水浴摇床(上海精密仪器仪表有限公司, JR-B)、pH计(上海雷磁科学仪器有限公司, PHS-3C)、电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司, 7700X)、扫描电子显微镜(JSM-IT700HR)、透射电子显微镜(日本 JEOL JEM-F200)、比表面积分析仪(康塔, QUADRASORB SI)。傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer, Spectrum Two N)、原子力显微镜(Bruker, Dimension ICON)。

1.2 TEMPO氧化纳米纤维素的制备

将漂白后的软木硫酸盐纸浆分散在 TEMPO 和溴化钠的水溶液中, 调整溶液的 pH 为 10.0。加入 NaClO 溶液, 在室温下在 500 r/min 的搅拌速率下进行反应, 反应中同时添加 NaOH 以维持溶液 pH 为 10.0。TEMPO 氧化后的纤维素经过高压均质和去离子水洗涤处理后得到 TEMPO 氧化的纤维素纳米纤维分散液, 并控制其质量分数约为 1%。后通过超声分散的方式将其配制成质量分数为 0.45% 的 TOC-NF 分散液。

1.3 TP复合气凝胶的制备

将质量分数为 0.45% 的 TOC-NF 分散液和 0.5% 的 PAA 分散液按照一定比例混合后经过磁力搅拌和水浴超声分散后, 倒入圆柱形模具中, 在液氮中进行快速冷冻(如图 1 所示)。待完全冷冻后, 将材料转移到真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 以上即可得到 TP 复合凝胶, 其中 TP-8(TOCNF:PAA=8:2), TP-6(TOCNF:PAA=6:4), TP-4(TOCNF:PAA=4:6) 和 TP-2(TOCNF:PAA=2:8) 为不同 TOC-NF 和 PAA 质量比例下的复合气凝胶。

1.4 TP复合气凝胶的重金属离子吸附性能测试

(1) 重金属离子初始浓度对吸附性能的影响

分别配置初始质量浓度 50、100、200、300、400、500、600 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液 100 mL, 调整 pH 为 6.5 后转移到 150 mL 锥形瓶中, 分别向上述重金属离子溶液中加入 80 mg 的 TP 气凝胶, 在 25 °C, 150 r/min 的摇床上摇晃 24 h。从锥形瓶中取出溶液, 经 0.45 μm 微孔滤

膜过滤, 使用原子吸收光谱仪测定过滤后的重金属离子的质量浓度。利用吸附等温模型, 计算得到 TP 气凝胶对重金属离子的最大吸附量。

(2) 溶液 pH 对吸附性能的影响

分别配置初始质量浓度均为 400 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液 100 mL, 并转移到 150 mL 的锥形瓶中, 分别调节溶液 pH 为 1.0, 3.0, 5.0, 6.5, 后加入 80 mg 的 TP 气凝胶, 在 25 °C, 150 r/min 的摇床上摇晃 24 h。从锥形瓶中取出溶液, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 使用原子吸收光谱仪测定过滤后的重金属离子的质量浓度。

(3) 吸附时间对吸附的影响

分别配置初始质量浓度均为 400 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液 100 mL, 并转移到 150 mL 的锥形瓶中, 调节溶液 pH=6.5, 后加入 80 mg 的 TP 气凝胶, 在 25 °C, 150 r/min 的摇床上摇晃 1、2、4、8、16、24、32 h。从锥形瓶中取出溶液, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 使用原子吸收光谱仪测定过滤后的重金属离子的浓度。

伪一级吸附动力学表达式为:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

伪二级吸附动力学表达式为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}; \quad (2)$$

Q_t 为 TP 气凝胶在给定时间下对重金属离子的吸附量; Q_e 为 TP 气凝胶在平衡时间下对重金属离子的吸附量, k_1 为伪一级动力学模型的反应速率常数, k_2 为伪二级动力学模型的反应速率常数。

2 结果与讨论

2.1 TEMPO氧化纳米纤维素的形貌表征

首先分析了 TEMPO 氧化的纳米纤维素(TOCNF)的形貌和长径比, 如图 2 所示。从 TOCNF 的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)的图像中可以看出, TOCNF 呈现出典型的一维纳米线的形貌特征, 具有优异的长径比。从 AFM 的高度图像[图 2(b)]中可以看出 TOCNF 的直径大约为 2~3 nm, 并且展现出优秀的均一性, 这表明通过 TEMPO 氧化的方式制备得到了高长径比、均匀分散的 TOC-

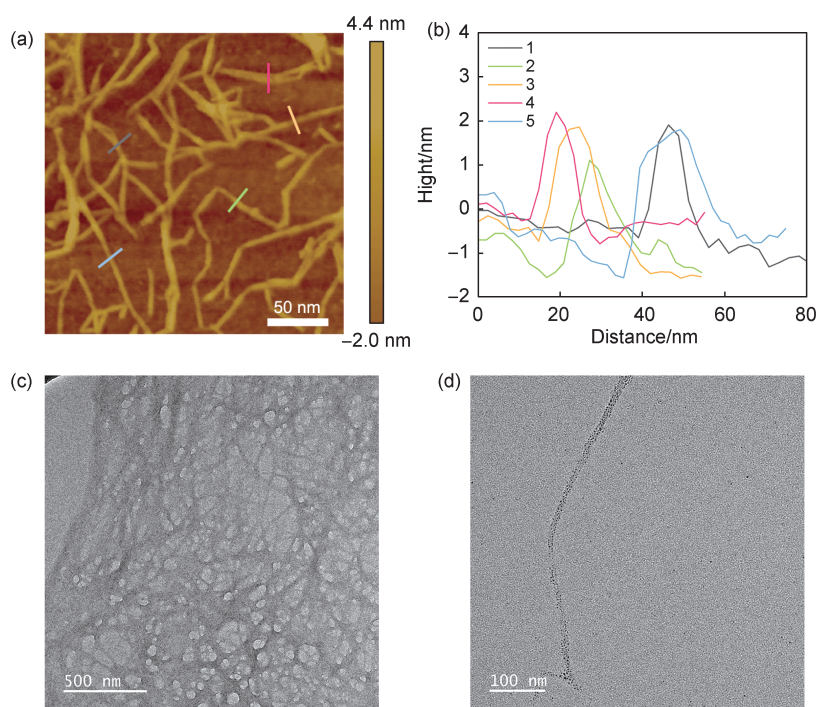


图2 (a) TOCNF的原子力显微镜图像和(b)相应的高度曲线图,(c),(d)TOCNF的TEM图像

Fig. 2 (a) The AFM image of TOCNF and (b) the corresponding height profile, (c), (d) The TEM images of TOCNF

NF。此外,从TOCNF的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)图像中[图2(c),(d)]也可以看出TOCNF的形貌为典型的纤维状网络结构,并且展现出较高的长径比。

2.2 TP复合气凝胶的表征

冷冻干燥技术是一种高效的造孔技术,利用冰模板可以实现材料从一维、二维到三维的自组装,制备孔隙结构发达的三维气凝胶材料。图3(a)–(e)为TOCNF、TP-8、TP-6、TP-4和TP-2气凝胶的扫描电子显微镜图像和相应碳、氧元素的能谱(Energy Dispersive Spectro, EDS)分布图。从图3(a)中可以看出纯的TOCNF气凝胶表现出光滑多孔的微观形貌特征,这些孔道结构是由一维的TOCNF在冰模板的作用下自组装形成,孔壁中碳元素和氧元素的均匀分布表明了TOCNF的均匀分布。此外,从图3(b)–(e)中可以看出,随着PAA大分子掺入量的增加,TP复合气凝胶的表面变得更加粗糙。TP-4(TOCNF:PAA=4:6)气凝胶中出现了明显的团聚现象,相应的EDS能谱图中碳、氧的分布也发生了偏析现象。当PAA的掺入量进一步增大,TP-2(TOCNF:PAA=2:8)复合气凝胶表现出最为严重的团聚和偏析现象,

表明PAA和TOCNF的不均匀分布。当PAA掺入质量分数为40%时,TP-6(TOCNF:PAA=6:4)复合气凝胶不仅依旧表现出高度均匀和互连的孔道结构特性,而且,相应的EDS能谱图中碳、氧元素也表现出最为均匀地分布(图3(c)),这表明TP-6气凝胶中TOCNF和PAA具有最好的分散性。

此外,采用氮气吸/脱附等温测试进一步探究了TP复合气凝胶材料的表面积,从图4(a)中可以看出TOCNF、TP-8、TP-6、TP-4和TP-2气凝胶的氮气吸/脱附等温曲线表现出IV型吸附等温线的特征。其中纯的TOCNF气凝胶表现出典型的H4型滞后环,而TP气凝胶则表现出H3型滞后环,这表明TP气凝胶中含有更多的狭缝型的孔结构。此外,TP-6复合气凝胶还展现出最大的比表面积($246.7 \text{ m}^2/\text{g}$),相比之下,纯的TOCNF的比表面积只有 $119.1 \text{ m}^2/\text{g}$,而且当PAA引入量质量分数达到80%时,TP-2气凝胶的比表面积则下降到了 $77.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。全自动比表面积及孔隙度分析仪(Accelerated Surface Area and Porosimetry System, BET)测试比表面的结果同SEM图像[图3(a)–(e)]中观测到的结果相一致。

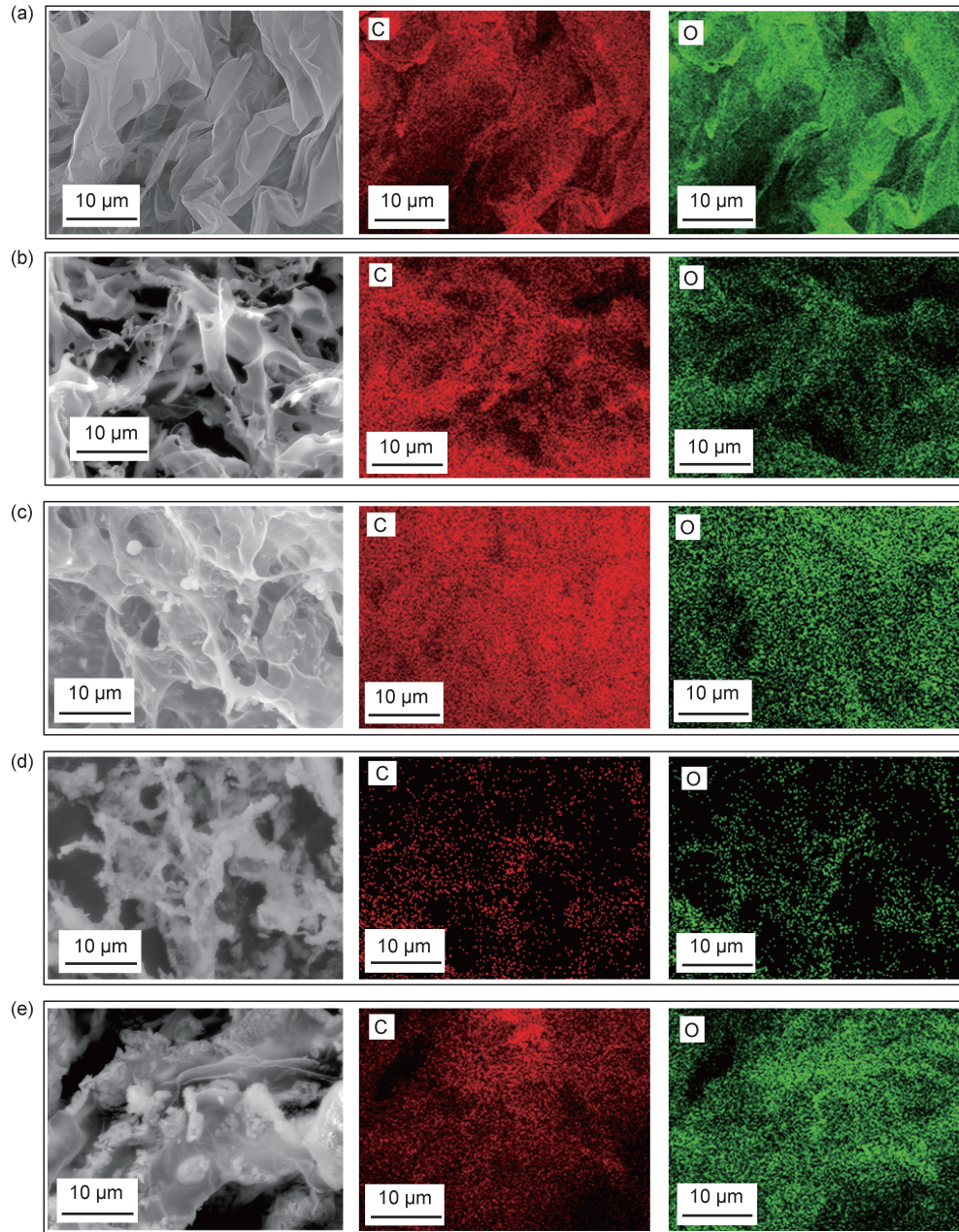


图3 五种不同配比的 TP 复合气凝胶的 SEM 图像和相应的 EDS 映射图像

(a) TOCNF 气凝胶; (b) TP-8 气凝胶; (c) TP-6 气凝胶; (d) TP-4 气凝胶; (e) TP-2 气凝胶。

Fig. 3 The SEM image of five TP composite aerogels with different proportions and corresponding EDS mappings

(a) TOCNF aerogel; (b) TP-8 aerogel; (c) TP-6 aerogel; (d) TP-4 aerogel; (e) TP-2 aerogel.

为了进一步分析 TP 复合气凝胶中 TOCNF 和 PAA 的相互作用机制,我们对 TOCNF、TP-6 气凝胶和纯 PAA 做了红外光谱分析(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)测试,从图 4 (b)中可以看出在 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 TOCNF 和 PAA 中羧基的不对称伸缩振动峰, $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处为 PAA 中羧基的对称伸缩振动峰。在 PAA 引入后可以发现 TP-6 在 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强度增

强,并且在 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 PAA 中特有的羧基的对称伸缩振动峰,这表明了 TP-6 气凝胶中 TOCNF 和 PAA 的成功复合。此外在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 范围内对应于羟基的伸缩振动峰, TOCNF、PAA 和 TP-6 气凝胶的羟基的伸缩振动峰分别位于 $3\ 474$ 、 $3\ 465$ 和 $3\ 432\ \text{cm}^{-1}$ 位置处,这种羟基伸缩振动峰向低波数的移动趋势表明 TOCNF 和 PAA 中的羟基和

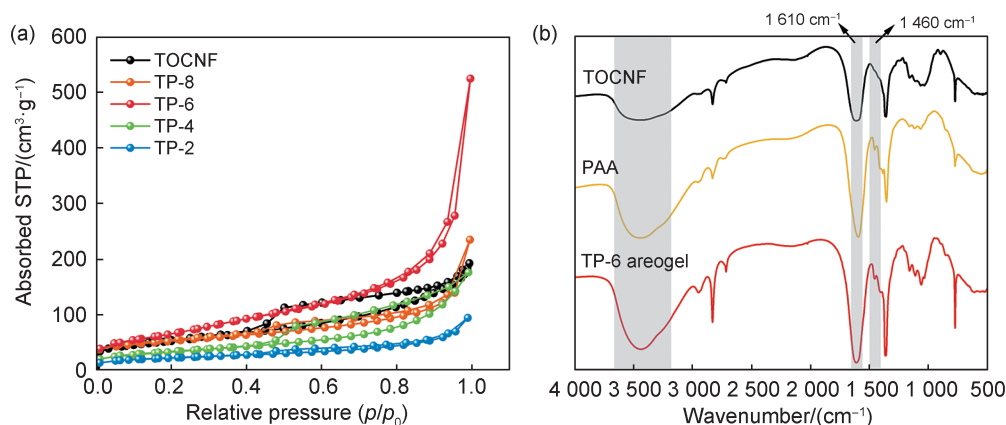


图4 五种不同配比的TP复合气凝胶的结构表征

(a) TOCNF、TP-8、TP-6、TP-4和TP-2气凝胶的氮气吸/脱附等温曲线;

(b) TOCNF、TP-6气凝胶和PAA的傅里叶变换红外光谱图。

Fig. 4 The structural characterization of five TP composite aerogels with different proportions

(a) The nitrogen adsorption-desorption isotherms of TOCNF, TP-8, TP-6, TP-4 and TP-2 aerogels; (b) The FTIR spectra of TOCNF, TP-8, TP-6, TP-4, TP-2 aerogels and PAA.

羧基官能团之间的氢键相互作用增强。TOCNF一维的结构特性和其与PAA大分子之间强的氢键相互作用,在液氮诱导的快速冷冻干燥条件下使得TP-6气凝胶展现出丰富的孔洞结构和大量的表面基团,这些特性使其在重金属离子吸附方面具有独特的优势。

2.3 TP复合气凝胶对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能

选用比表面积最大和孔结构最为完善的TP-6气凝胶作为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附剂,首先探究了不同pH下TP-6气凝胶对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附效果,从图5(a)中可以看出TP-6气凝胶对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力随着pH的增大而增加,在pH为6.5时达到最佳效果,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量分别为112.9、131.8和137.6 mg/g。因为当pH较小时,更多的 H^+ 会和带正电荷的重金属离子的吸附产生竞争反应,不利于TP气凝胶中的羧基和羟基对重金属离子的吸附^[29]。

进一步在pH为6.5的条件下,探究了对不同重金属离子浓度下,TP气凝胶的吸附性能,相应的吸附数据和Langmuir模型拟合结果如图5(b)–(d)所示。3种重金属离子吸附量随初始重金属离子浓度的变化趋势基本相同,当 Cu^{2+} 的初始浓度低于300 mg/L、 Pb^{2+} 的初始浓度低于400 mg/L、 Cd^{2+} 的初始浓度低于400 mg/L时,TP-6气凝胶对3种金属离子的吸附量随3

种金属离子初始浓度的增加而快速增大,这是由于在固液界面上3种金属离子存在较大的浓度梯度,导致3种金属离子的吸附量均表现出显著的变化;当 Cu^{2+} 的初始浓度大于300 mg/L、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的初始浓度大于400 mg/L时,TP-6气凝胶对3种重金属离子的吸附量随3种重金属离子初始浓度的增加没有发生显著性变化,这是由于TP-6气凝胶表面的有效吸附位点已经饱和所致。此外,拟合结果显示,吸附平衡后,TP-6气凝胶对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量分别达到了115.2、136.1和137.2 mg/g。

2.4 吸附动力学性能研究

进一步测试了不同时间下TP-6气凝胶对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量,以探究其吸附的动力学行为,并利用准一级动力学方程和准二级动力学方程对TP-6吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学过程进行了拟合^[30]。结果图6所示。TP-6气凝胶对于 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附在前250 min内表现出较快的吸附速率,而在1000 min后吸附趋于平稳。在吸附的初始阶段,TP-6气凝胶表面具有更多能与重金属离子结合的官能团和吸附重金属离子的缺陷位点,表现出更快的吸附效率。随着时间的推移,TP-6气凝胶表面吸附位点被不断被占据,吸附趋于饱和,导致吸附速率逐渐降低。由表1的拟合结果可知,两种动力学模型中,TP-6

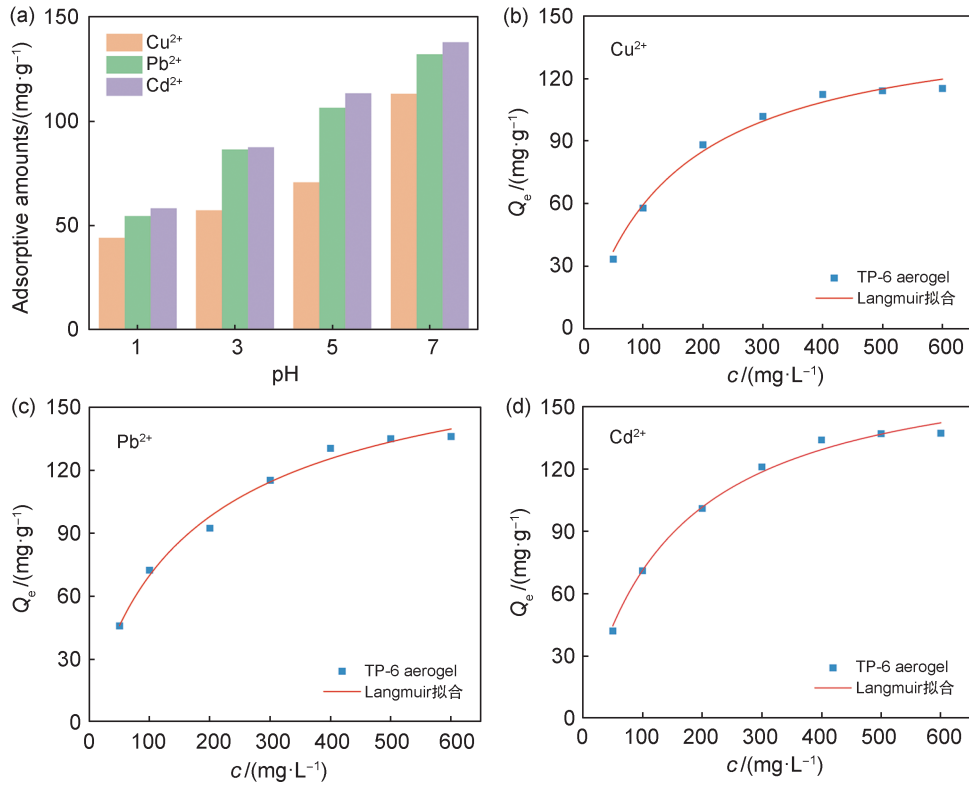


图5 TP复合气凝胶的吸附性能

(a) 不同pH条件下TP气凝胶对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺离子的吸附性能; (b-d) 不同Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺浓度下TP气凝胶的重金属离子吸附性能。

Fig. 5 Adsorption performance of TP aerogel

(a) Adsorption performance of TP aerogel for Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ at different pH, Adsorption performance of TP aerogel for Cu²⁺ (b), Pb²⁺ (c) and Cd²⁺ (d) at different concentrations.

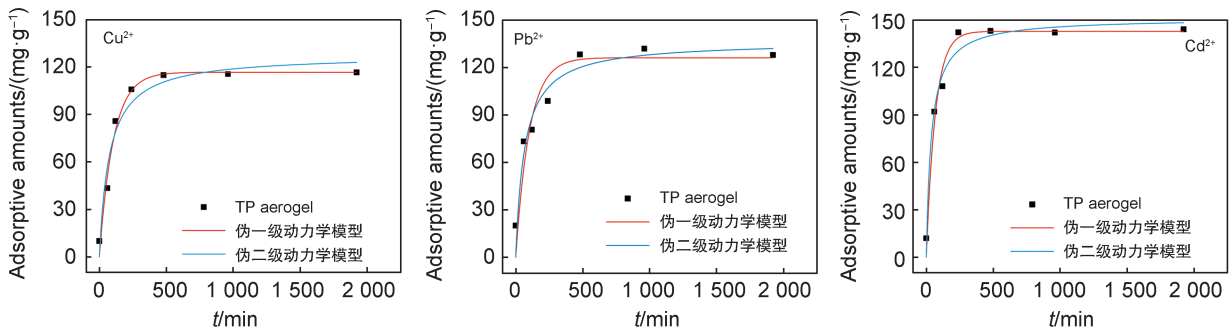


图6 TP气凝胶对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附动力学拟合

Fig. 6 The adsorption kinetics fitting of TP aerogel for Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺

气凝胶对Cu²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺的吸附过程的伪二级反应动力学模型线性相关系数R₂²高于伪一级动力学模型的R₁²,这表明TP-6气凝对Cu²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺的吸附动力学过程更符合伪二级反应动力学模型的特点,TP-6气凝对Cu²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺的吸附行为更多的是以单层的化学吸附为主,其中主要由于TP-6复合气凝中的极性基团和重金属离子的络合作用和

静电吸附所致^[31]。

表1 TP气凝胶对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的动力学模型拟合参数
Table 1 The kinetics fitting parameters of TP aerogels for Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺

重金属离子	Q _{e1}	K ₁	R ₁ ²	Q _{e2}	K ₂	R ₂ ²
Cu ²⁺	116.61	0.01	0.96	127.6	0.001	0.98
Pb ²⁺	126.1	0.01	0.90	136.4	0.001	0.93
Cd ²⁺	142.7	0.02	0.96	151.1	0.002	0.98

3 结论

本文利用冰模板诱导了TEMPO氧化纳米纤维(TOCNF)和聚丙烯酸(PAA)大分子的快速三维自组装,制备得到了具有丰富孔洞结构和大比表面积的TOCNF/PAA复合气凝胶,通过SEM和FTIR等测试表征阐明了TOCNF/PAA复合气凝胶的形貌和形成机理。当TP-6(TOCNF:PAA=6:4)气凝胶作为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附材料时,分别表现出115.2 mg/g、136.1 mg/g、137.2 mg/g的优秀的吸附特性。此外,通过吸附动力学模型拟合,TP-6气凝胶表现出单层化学吸附为主的吸附动力学特性。这种生物质材料从一维到三维的自组装策略为可再生生物质材料的结构编辑性和其在环境保护和污水处理领域中的应用提供了新的启示,未来可以进一步探究纳米纤维素上不同官能团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等)与重金属离子吸附性的关系,从而建立材料结构和吸附性能间的构效关系。

参考文献:

- [1] 邹智. “双碳”目标下石化污水“三废”处理工艺优化探讨[J]. 石油化工安全环保技术, 2022, **38**(3): 57-61. DOI: 10.3969/j.issn.1673-8659.2022.03.015.
ZOU Z. Discussion on Optimization of Petrochemical Wastewater "Three Wastes" Treatment Process Under the Goal of "Double Carbon" [J]. *Petrochem Saf Environ Prot Technol*, 2022, **38**(3): 57-61. DOI: 10.3969/j.issn.1673-8659.2022.03.015.
- [2] 周长波. 以清洁生产审核促进工业园区绿色低碳高质量发展[J]. 中国环境管理, 2024, **16**(3): 10-11.
ZHOU C B. Promote Green, Low-carbon and High-quality Development of Industrial Parks with Cleaner Production Audit[J]. *Chin J Environ Manag*, 2024, **16**(3): 10-11.
- [3] LAI K C, LEE L Y, HIEW B Y Z, *et al.* Environmental Application of Three-dimensional Graphene Materials as Adsorbents for Dyes and Heavy Metals: Review on Ice-templating Method and Adsorption Mechanisms[J]. *J Environ Sci (China)*, 2019, **79**: 174-199. DOI: 10.1016/j.jes.2018.11.023.
- [4] IGHALO J O, ADENIYI A G. Adsorption of Pollutants by Plant Bark Derived Adsorbents: An Empirical Review [J]. *J Water Process Eng*, 2020, **35**: 101228. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101228.
- [5] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, *et al.* Potential Mechanisms of Cadmium Removal from Aqueous Solution by *Canna indica* Derived Biochar[J]. *Sci Total Environ*, 2016, **562**: 517-525. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.248.
- [6] OSMAN A I, EL-MONAEM E M A, ELGARAHY A M, *et al.* Methods to Prepare Biosorbents and Magnetic Sorbents for Water Treatment: A Review[J]. *Environ Chem Lett*, 2023, **21**(4): 2337-2398. DOI: 10.1007/s10311-023-01603-4.
- [7] YOUSEF R, QIBLAWEY H, EL-NAAS M H. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review[J]. *Processes*, 2020, **8**(12): 1657. DOI: 10.3390/pr8121657.
- [8] BĂDESCU I S, BULGARIU D, AHMAD I, *et al.* Valorisation Possibilities of Exhausted Biosorbents Loaded with Metal Ions - a Review[J]. *J Environ Manag*, 2018, **224**: 288-297. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.066.
- [9] AGUAYO-VILLARREAL I A, BONILLA-PETRICIO-LET A, MUÑIZ-VALENCIA R. Preparation of Activated Carbons from Pecan Nutshell and Their Application in the Antagonistic Adsorption of Heavy Metal Ions[J]. *J Mol Liq*, 2017, **230**: 686-695. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.039.
- [10] FARAJI A, CUCCARESE M, MASI S, *et al.* Use of Carbon Materials for Produced Water Treatment: A Review on Adsorption Process and Performance[J/OL]. *Int J Environ Sci Technol*, 2021.(2021-05-26)[2024-07-15] <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03395-y>.
- [11] KHALLA D, BELGUIDOUM K, NACEF M, *et al.* Competitive Adsorption of Quinary Heavy Metal Ions Onto Chestnut Shell Activated Carbon[J]. *Mater Chem Phys*, 2024, **323**: 129646. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129646.
- [12] AICHOOR A, ZAGHOUEANE-BOUDIAF H, IBORRA C V, *et al.* Bioadsorbent Beads Prepared from Activated Biomass/Alginate for Enhanced Removal of Cationic Dye from Water Medium: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies[J]. *J Mol Liq*, 2018, **256**: 533-540. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.073.
- [13] YUAN Y W, LI R Y, PENG S J. Research Progress on Chemical Modification of Waste Biomass Cellulose to Prepare Heavy Metal Adsorbents[J]. *Polym Bull*, 2023, **80**(11): 11671-11700. DOI: 10.1007/s00289-022-04568-6.
- [14] ZHANG M Y, SONG L H, JIANG H F, *et al.* Biomass Based Hydrogel as an Adsorbent for the Fast Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(7): 3434-3446. DOI: 10.1039/C6TA10513K.

- [15] CONDURACHE B C, COJOCARU C, SAMOILA P, *et al.* Oxidized Biomass and Its Usage as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions [J]. *Molecules*, 2022, **27**(18): 6119. DOI: 10.3390/molecules27186119.
- [16] CHOI H Y, BAE J H, HASEGAWA Y, *et al.* Thiol-functionalized Cellulose Nanofiber Membranes for the Effective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, **234**: 115881. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115881.
- [17] FAKHRE N A, IBRAHIM B M. The Use of New Chemically Modified Cellulose for Heavy Metal Ion Adsorption[J]. *J Hazard Mater*, 2018, **343**: 324–331. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.043.
- [18] DU B Y, LI W J, ZHU H W, *et al.* A Functional Lignin for Heavy Metal Ions Adsorption and Wound Care Dressing[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, **239**: 124268. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124268.
- [19] DUAN Y Q, FREYBURGER A, KUNZ W, *et al.* Lignin/Chitin Films and Their Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, **6**(5): 6965–6973. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00805.
- [20] ZHU Y H, ZHANG Q, SUN G T, *et al.* The Synthesis of Tannin-based Graphene Aerogel by Hydrothermal Treatment for Removal of Heavy Metal Ions[J]. *Ind Crops Prod*, 2022, **176**: 114304. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114304.
- [21] YAMAGUCHI H, HIGASIDA R, HIGUCHI M, *et al.* Adsorption Mechanism of Heavy-metal Ion by Microspherical Tannin Resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, **45** (8): 1463–1472. DOI: 10.1002/app.1992.070450815.
- [22] SOLIMAN N K, MOUSTAFA A F. Industrial Solid Waste for Heavy Metals Adsorption Features and Challenges; A Review[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, **9**(5): 10235–10253. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.045.
- [23] BAYUO J, RWIZA M J, CHOI J W, *et al.* Adsorption and Desorption Processes of Toxic Heavy Metals, Regeneration and Reusability of Spent Adsorbents: Economic and Environmental Sustainability Approach[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2024, **329**: 103196. DOI: 10.1016/j.cis.2024.103196.
- [24] CHEN Q L, KE G Z, HU Y H, *et al.* Preparation and Application of Holocellulose, Cellulose Nanofibers, and Silver-loaded Cellulose Nanofibers from Passion Fruit Peel[J]. *Cellulose*, 2023, **30**(3): 1437–1448. DOI: 10.1007/s10570-022-05025-3.
- [25] SANCHEZ-SALVADOR J L, CAMPANO C, NEGRO C, *et al.* Increasing the Possibilities of TEMPO-mediated Oxidation in the Production of Cellulose Nanofibers by Reducing the Reaction Time and Reusing the Reaction Medium[J]. *Adv Sustain Syst*, 2021, **5** (4): 2000277. DOI: 10.1002/adsu.202000277.
- [26] ARAYA-CHAVARRÍA K, ROJAS R, RAMÍREZ-AMADOR K, *et al.* Cellulose Nanofibers as Functional Biomaterial from Pineapple Stubbles via TEMPO Oxidation and Mechanical Process[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2022, **13**(3): 1749–1758. DOI: 10.1007/s12649-021-01619-3.
- [27] CHEN M J, MA Q L, ZHU J Y, *et al.* GVL Pulping Facilitates Nanocellulose Production from Woody Biomass[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(19): 5316–5325. DOI: 10.1039/C9GC01490J.
- [28] LEVANIČ J, ŠENK V P, NADRAH P, *et al.* Analyzing TEMPO-oxidized Cellulose Fiber Morphology: New Insights into Optimization of the Oxidation Process and Nanocellulose Dispersion Quality[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, **8**(48): 17752–17762. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05989.
- [29] DHAR A K, HIMU H A, BHATTACHARJEE M, *et al.* Insights on Applications of Bentonite Clays for the Removal of Dyes and Heavy Metals from Wastewater: a Review[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, **30**(3): 5440–5474. DOI: 10.1007/s11356-022-24277-x.
- [30] YOU N, WANG X F, LI J Y, *et al.* Synergistic Removal of Arsanilic Acid Using Adsorption and Magnetic Separation Technique Based on Fe₃O₄@Graphene Nanocomposite[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, **70**: 346–354. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.10.035.
- [31] TANG Y, CHEN Q M, LI W Q, *et al.* Engineering Magnetic N-doped Porous Carbon with Super-high Ciprofloxacin Adsorption Capacity and Wide pH Adaptability [J]. *J Hazard Mater*, 2020, **388**: 122059. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122059.