

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)04-0322-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024040322

## 聚乳酸/ZIF-8复合膜的制备及其对环丙沙星吸附性能分析\*

李杨松, 朱肖, 赵晓燕\*\*

(常州大学石油化工学院, 常州 213164)

**摘要:** 聚乳酸 (PLA) 是一种可回收、可再生的聚酯, 在生物医用和环境保护方面展现出优异的可加工性。ZIF-8 因具有高孔隙率和大孔体积结构而被广泛应用于吸附分离领域。文章利用刮涂的方式将 ZIF-8 负载于 PLA 静电纺丝纤维膜上, 通过调控 ZIF-8 的涂敷量制备结构性能稳定的复合膜。结果显示, 当 ZIF-8 的涂敷量为 14% 时, PLA/ZIF-8 复合膜的表面相对平整, ZIF-8 的分散相对均匀。此时, 复合膜的拉伸应力为 1.4 MPa, 断裂伸长率为 33%。将该工艺下的复合膜应用于广谱抗生素环丙沙星 (CIP) 的吸附分离, 研究不同质量浓度、温度和 pH 下复合膜对 CIP 的吸附能力。结果显示, CIP 质量浓度为 10 mg/L、温度为 50 °C、pH 为 5.5 时, 复合膜对 CIP 的吸附量达到 7.77 mg/g, 吸附平衡时间为 0.5 h, 其吸附动力学符合拟二级动力学模型。

**关键词:** 聚乳酸, ZIF-8, 环丙沙星, 吸附分离

**中图分类号:** TQ321 **文献标志码:** A

### 1 前言

水资源的过度使用以及人为的水污染, 使得人们开始关注清洁可用水的安全问题<sup>[1]</sup>。研究者对污水处理的各种方法进行了试验, 包括微生物处理<sup>[2]</sup>、光催化降解<sup>[3]</sup>、离子交换<sup>[4]</sup>、化学氧化<sup>[5]</sup>和膜分离<sup>[6]</sup>等技术, 其中膜分离技术因分离效率高、操作简单而被广泛应用<sup>[7-9]</sup>。然而, 大部分膜材料是不可降解的, 因此开发利用生物友好水处理膜材料以减少废弃膜的环境污染问题是膜分离技术可持续发展的方向。

聚乳酸 (PLA) 是一种新型的生物可降解材料, 其价格低廉、性能优良, 常通过流延成膜法、热致相分离法、3D 打印法和静电纺丝法来制备 PLA 膜, 并通过与其他材料复合来解决 PLA 膜脆性大、热稳定性差和功能限制的问题<sup>[10-12]</sup>。

金属有机骨架 (MOFs) 是由有机配体和无机金属中心组成的微孔材料<sup>[13-16]</sup>, 其中沸石咪唑盐骨架 (ZIF) 系列是一类水稳定的 MOFs。ZIF-8 是 ZIF 的一个亚类, 其锌金属中心 ( $Zn^{2+}$ ) 连接到氮原子上, 通过双位咪唑酸盐配体, 形成具有出色结构稳定性的 MOFs<sup>[17-19]</sup>。

本论文通过研究 PLA 静电纺丝纤维膜的纺丝工艺, 得到纤维结构均匀的 PLA 纤维膜; 并通过刮涂的方法将制备的 ZIF-8 涂敷于 PLA 纤维膜上, 通过调节 ZIF-8 的涂敷量确定涂敷的均匀性及复合膜的力学使用性能; 随后将复合膜用于抗生素环丙沙星 (CIP) 的吸附分离测试, 苯环上  $\pi$ - $\pi$  键之间的相互作用是 ZIF-8 材料与 CIP 吸附的主要作用<sup>[20]</sup>。通过研究不同质量浓度、温度和 pH 值下复合膜的吸附平衡量、吸附平衡时间及吸附动力学, 为环境友好膜材料在抗生素

\* 收稿日期: 2023-12-21

基金项目: 江苏省高校基础研究重大项目 (基金号 22KJA530002)。

作者简介: 李杨松 (1999—), 硕士研究生。

\*\*通信作者: 赵晓燕, E-mail: zhaoxiaoyan@cczu.edu.cn。

引用本文: 李杨松, 朱肖, 赵晓燕. 聚乳酸/ZIF-8 复合膜的制备及其对环丙沙星吸附性能分析 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(4): 322-329.

Citation: LI Yang-song, ZHU Xiao, ZHAO Xiao-yan. Preparation of Poly(lactic Acid)/ZIF-8 Composite Membrane and Analysis of Its Adsorption Performance for Ciprofloxacin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(4): 322-329.

的吸附分离方面的应用提供思路和方法。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂与仪器

PLA, 相对分子质量 ( $M_w$ ) 为 100000~150000, 购自中国 Smack 生物技术有限公司; N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 购自中国上海凌峰化学试剂有限公司; 聚乙烯醇 (PVA),  $M_w$  为 25000~35000, 醇解度为 98%~99%, 购自中国山东友索化工科技有限公司; 六水合硝酸锌 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), 购自中国新宝精细化工厂有限公司; 氯仿 ( $CHCl_3$ )、无水甲醇 ( $CH_3OH$ ) 和 HCl, 购自中国国药化学试剂有限公司; 2-甲基咪唑和环丙沙星, 购自中国阿拉丁生化有限公司。

推进泵 (KDS200, 美国) 和高压电源 (DW-P503-1AC, 中国), 用于静电纺丝纤维制备; 场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SUPRA55, 德国), 观察 PLA 纤维和 PLA/ZIF-8 复合膜形貌; X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab9, 日本), 表征复合膜的衍射峰形态; 紫外可见分光光度计 (UV-3600, 日本), 测定 CIP 溶液的紫外可见光吸收光谱。

### 2.2 PLA 静电纺丝纤维膜的制备

以  $CHCl_3$ /DMAc (体积比为 9:1) 为溶剂, 配制不同质量分数 (7%、8%、9% 和 10%) 的 PLA 纺丝液, 40 °C 水浴中磁力搅拌 3 h 使其全部溶解, 冷却静置脱泡, 纺丝液备用。注射器吸取 5 mL 纺丝液, 针头内径 0.5 cm, 推进泵推进速度 1.5 mL/h, 施加电压 14 kV, 接收距离 20 cm。纺丝结束后, 将 PLA 纤维膜放入 60 °C 烘箱中干燥 4 h, 裁剪为尺寸 10 cm×10 cm 备用。

### 2.3 ZIF-8 的合成

取 2.94 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  放入 100 mL 无水  $CH_3OH$  中, 再取 6.5 g 2-甲基咪唑放入另一份 100 mL 无水  $CH_3OH$  中, 混合上述 2 种溶液, 磁力搅拌 30 min, 待反应结束后, 静置 4 h。取下层浊液, 将浊液离心分离, 留下固体并用无水乙醇清洗 3 次后放入 60 °C 烘箱, 干燥 8 h。将干燥后的固体研磨成粉, 即获得 ZIF-8 吸附剂。

### 2.4 PLA/ZIF-8 复合膜的制备

配制质量分数为 36% 的 PVA 水溶液, 将不同质量分数的 ZIF-8 加入 PVA 水溶液中, ZIF-8

的质量占 PVA 质量的 7%、14%、21% 和 28%。将上述混合液室温搅拌 2 h, 利用刮涂的方式, 将混合溶液涂敷于 PLA 静电纺丝纤维膜上, 涂敷量占 PLA 纺丝液体积的 20%。

### 2.5 CIP 的吸附测试

选取 10 mg/L 的 CIP 溶液, 在 20~70 °C 条件下进行不同时间的吸附测试, 确定最佳温度; 在最佳温度下再进行 5、15、20 mg/L 不同质量浓度 CIP 的吸附测试。在最佳质量浓度和温度下, 进行不同 pH 值条件下的吸附。吸附量的计算公式为:

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

式中:  $Q$  为吸附量, mg/g;  $C_0$  为溶液初始质量浓度, mg/L;  $C_e$  为吸附后溶液质量浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为 CA/PVP 平板膜的质量, g。

研究复合膜的吸附动力学, 拟一级吸附动力学方程 (2) 和拟二级吸附动力学方程 (3) 公式为:

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

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

式中:  $q_e$  为平衡时的吸附量;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量;  $k_1$  为拟一级动力学常数;  $k_2$  为拟二级动力学常数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PLA 纤维形貌分析

不同 PLA 纺丝液质量分数的 PLA 纤维形貌如图 1 所示。当质量分数为 7% 时, PLA 纤维表现出粗细不均匀和粘连的现象。这主要是因为高压电源的作用下, 高分子溶液从带电的喷嘴中喷出, 形成液体射流, 在强电场中受到静电力的作用而被拉伸, 形成细长的纤维。如果在此过程中, 溶液质量分数低、黏度不高, 在电场作用下溶液的表面张力就不能满足纺丝液均匀拉伸的要求, 从而影响纤维的成型均匀性<sup>[21]</sup>。当质量分数增加到 8% 时, PLA 纤维变得均匀, 此时纤维的直径是 8  $\mu m$ 。随着纺丝液质量分数的增加, 纤维粗细不均和粘连的现象再次呈现。此时, 部分 PLA 纤维的直径明显增加, 在质量分数为 10% 时, 其纤维直径可以达到 15  $\mu m$ 。这是因为质量分数过高, 纺丝液表面张

力增加,但电场力不足以让PLA在静电力的作用下平稳而均匀地拉伸,从而造成明显的粗细不均的现象。因此,后续实验选用质量分数为8%的纤维样品进行复合膜的制备。

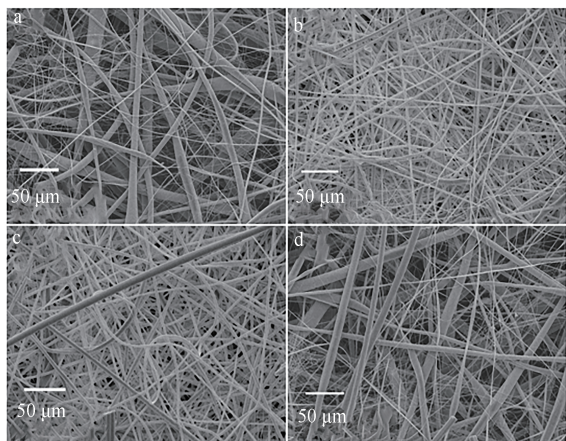


图1 不同PLA纺丝液质量分数PLA静电纺丝纤维形貌图: (a) 7%; (b) 8%; (c) 9%; (d) 10%。

Figure 1 Morphology of electrospun PLA fibers with different mass fractions of spinning solution: (a) 7%; (b) 8%; (c) 9%; (d) 10%.

### 3.2 PLA/ZIF-8复合膜形貌分析

由图2可知,当涂敷液中ZIF-8质量分数为7%和14%时,刮涂过程相对顺畅,ZIF-8/PVA混合溶液易在PLA纤维层表面形成平整的涂敷层。随着ZIF-8质量分数的增加,复合膜表面逐渐变得不平整,这是因为ZIF-8粒子出现了团聚现象。浓度过高会增加粒子间范德华力的作用,从而导致吸附剂团聚现象的

发生。ZIF-8质量分数为21%和28%时,涂敷层出现大量明显的ZIF-8团聚块,并且刮涂过程中阻力的作用使得PLA纤维层变得毛躁。

### 3.3 复合膜XRD表征

如图3所示,复合膜的XRD图中存在尖锐的衍射结晶峰和隆起的非晶峰。其中,ZIF-8的衍射峰值为 $7.31^\circ$ 、 $10.43^\circ$ 和 $12.54^\circ$ 。 $16.44^\circ$ 对应的是PLA  $\alpha$ 晶型的200晶面, $22.48^\circ$ 对应的是PVA的特征峰。隆峰是聚合物的非结晶表现。

### 3.4 复合膜力学性能表征

由图4可知,ZIF-8质量分数为7%时,复合膜拉伸强度为1.3 MPa,断裂伸长率达到28%。随着ZIF-8质量分数的增加,复合膜的力学性能逐渐提高。结合形貌图可知,随着ZIF-8质量分数的增加,ZIF-8/PVA涂敷层与PLA静电纺丝纤维基层结合的厚度逐渐增加,因此力学性能逐渐得到提高。综合考虑复合膜负载ZIF-8后的形貌均匀性和力学使用特点,最终确定ZIF-8质量分数为14%、拉伸应力为1.4 MPa、断裂伸长率为33%的PLA/ZIF-8复合膜为后续吸附测试的样品膜。

### 3.5 不同温度下CIP的吸附性能测试

如图5所示,通过观察PLA/ZIF-8复合膜在不同温度下CIP的吸附曲线,研究了最佳膜在不同温度下对CIP (10 mg/L)的吸附量,其主要的吸附过程发生在开始的2 h。由图5可知,温度为 $20^\circ\text{C}$ 和 $40^\circ\text{C}$ 时的吸附效果较差(图5(a)和5(b)),温度为 $50^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ 时的吸附效果较好(图5(c)和5(d)),温度为 $70^\circ\text{C}$ 时吸附效果不稳

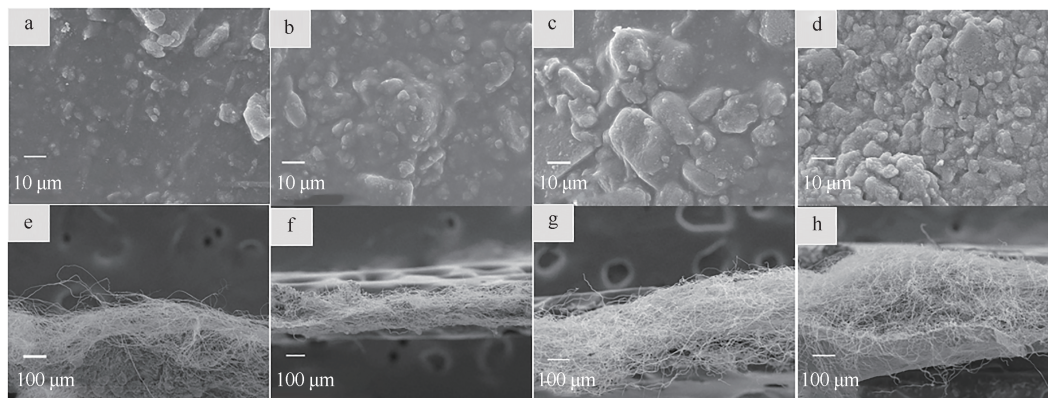


图2 不同ZIF-8质量分数的PLA/ZIF-8复合膜表面及其截面图: (a)~(d)分别为ZIF-8质量分数为7%、14%、21%和28%复合膜的表面; (e)~(h)为其对应的截面图。

Figure 2 Surface and cross-sectional views of PLA/ZIF-8 composite films with different ZIF-8 mass fractions: (a)~(d) show the surfaces of composite films with ZIF-8 mass fractions of 7%, 14%, 21%, and 28%, respectively; (e)~(h) is its corresponding cross-sectional view.

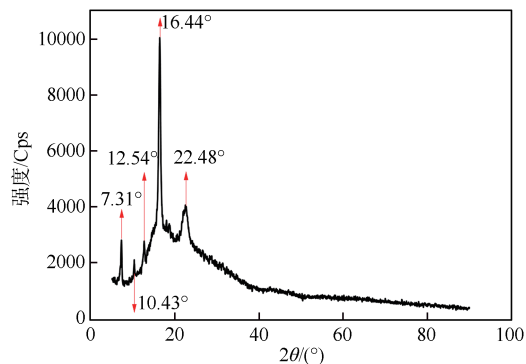


图3 复合膜的XRD衍射图.

Figure 3 XRD diffraction pattern of composite film.

定(图5(e)).这一现象是因为溶液温度过高时,CIP在高温下的快速相对运动使其难以与吸附剂结合.同时,在图5(f)中可以发现70℃下的CIP溶液吸附始终处于不稳定的状态,吸附量先增加后减小.这主要是因为温度相对高的条件下,目标分子的热运动现象加剧,导致其

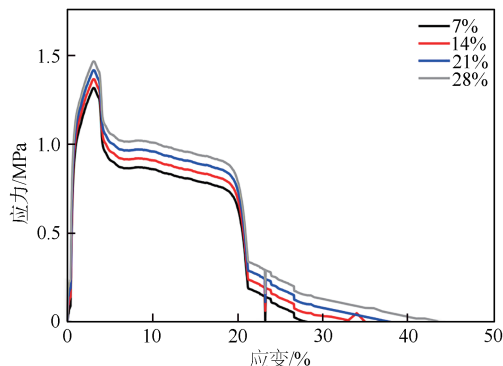


图4 不同ZIF-8质量分数的ZIF-8/PLA复合膜的应力应变曲线.

Figure 4 Stress strain curves of ZIF-8/PLA composite films with different ZIF-8 mass fractions.

吸附后又快速解吸.20℃和40℃下复合膜对CIP的吸附量相近,50℃和60℃下的吸附量基本相同,考虑到吸附过程的稳定性问题,最终选择50℃下CIP溶液的吸附为最优.

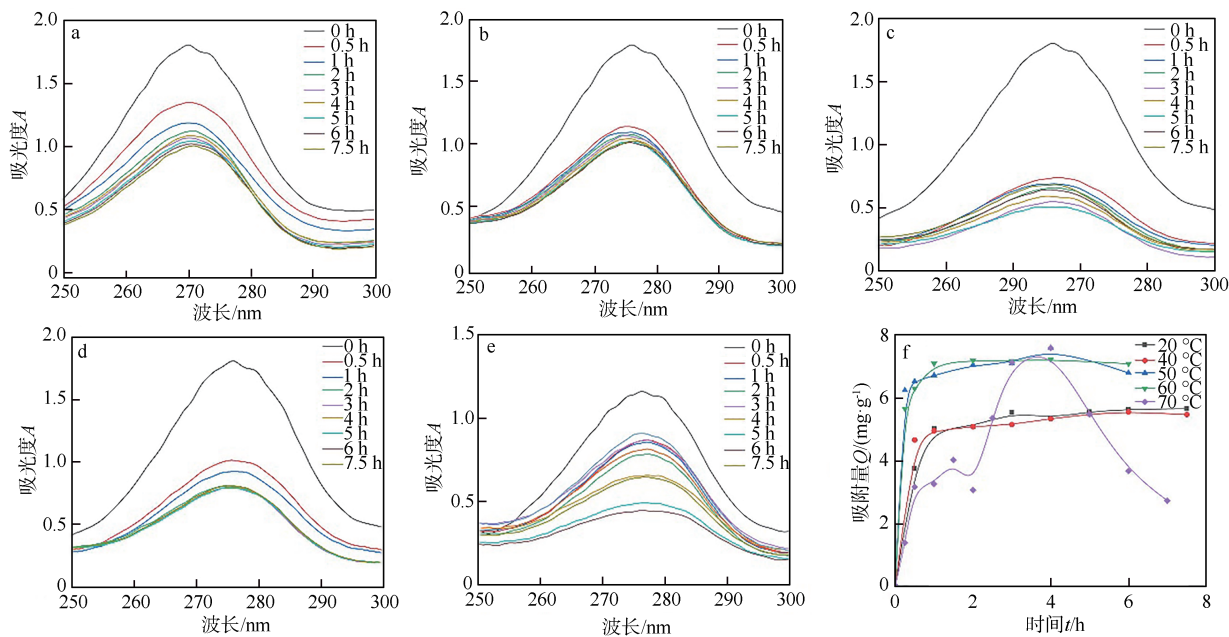


图5 不同温度下CIP的吸附性能测试结果:(a)~(e)分别为20、40、50、60和70℃下CIP的紫外可见光吸收曲线;(f)为吸附平衡量.

Figure 5 Adsorption performance test results of CIP at different temperatures: (a) to (e) are the UV visible absorption curves of CIP at 20, 40, 50, 60, and 70 °C, respectively; (f) For adsorption equilibrium quantity.

### 3.6 不同质量浓度下CIP的吸附性能测试

实验进一步研究了50℃下,其他初始质量浓度(5、15和20 mg/L)的CIP溶液对膜吸附量的影响.如图6所示,复合膜可以快速吸附高质量浓度的CIP.当溶液初始质量浓度逐渐增加时,样品的吸附速率在30 min内快速上升,在低质量

浓度下样品的吸附平衡时间显著缩短至30 min左右.由图6(a)和图6(c)可知,CIP质量浓度为5 mg/L和20 mg/L的吸附能力较低;由图5(f)可知,CIP质量浓度为10 mg/L的吸附效果较好,其吸附量为7.77 mg/g;从图6(b)和5(d)可发现,CIP质量浓度为15 mg/L的吸附量与10 mg/L基本

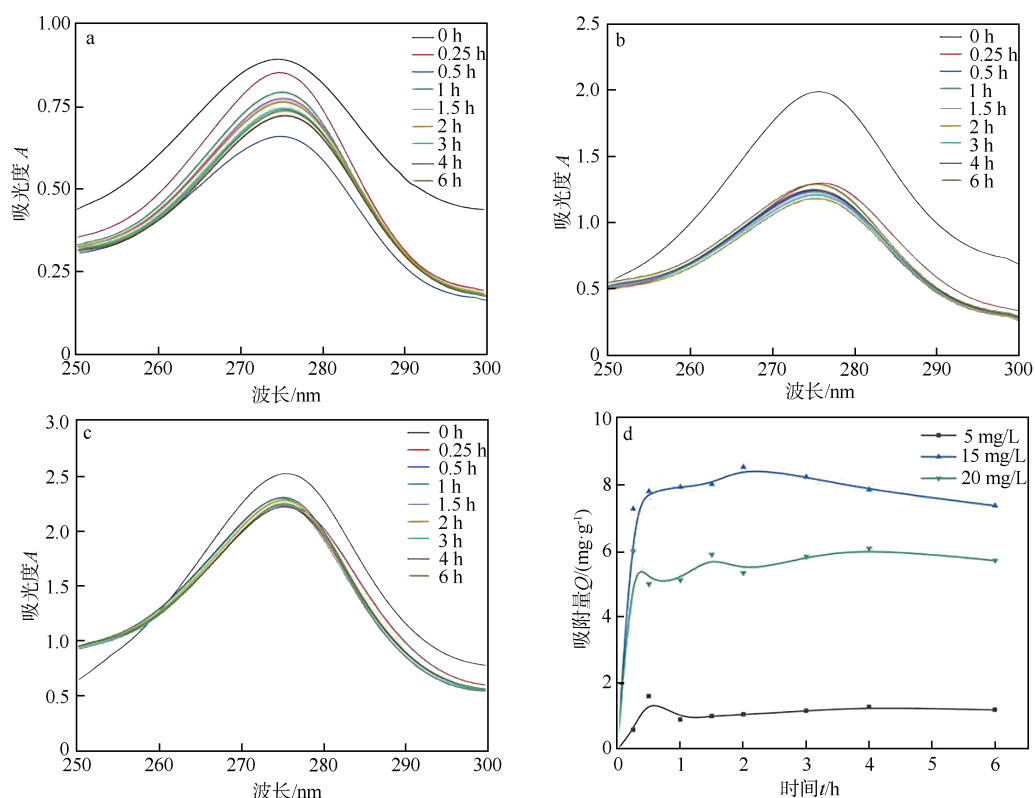


图6 不同质量浓度下CIP的吸附性能测试结果: (a)~(c) 分别为5、15和20 mg/L下CIP的紫外可见光吸收曲线; (d) 为吸附平衡量。

Figure 6 Adsorption performance test results of CIP at different mass concentrations: (a)~(c) are the UV visible absorption curves of CIP at 5, 15, and 20 mg/L, respectively; (d) For adsorption equilibrium quantity.

一致。这一结果说明, 复合膜在CIP质量浓度为10 mg/L下的吸附基本已经饱和。

### 3.7 pH值对吸附量的影响

实验选用的目标物CIP需要在一定的酸性条件下才能溶解, 文中用稀HCl进行CIP溶解, 在优化温度(50 °C)和质量浓度(10 mg/L)下, 测定其pH值为5.5。随后用稀HCl调节CIP溶液pH值为4.5、5.0、6.0和6.5, 并进行膜的吸附测试(CIP在碱性条件下不溶解, 因此不考虑pH>7的情况)。实验结果显示, pH值改变并不会对膜的吸附效果产生明显影响, 说明pH值的调节并没有影响ZIF-8与CIP的分子间吸附作用, 如图7所示。

### 3.8 吸附动力学拟合

为研究CIP在不同条件下的吸附动力学, 本实验采用拟一级吸附动力学方程和拟二级吸附动力学方程进行数据的拟合, 结果如图8所示。结果表明, 不同实验条件下的拟二级动力学的相关系数 $R^2$ 均大于拟一级动力学相关系数 $R^2$ 。对比50 °C、CIP质量浓度为10 mg/L时, 复合膜吸附的

拟二级动力学的 $R^2$ 为0.99953, 而其拟一级动力学 $R^2$ 为0.02289。因此PLA/ZIF-8复合膜对CIP的吸附更符合拟二级动力学模型, 这表明吸附剂和吸附质之间存在的键合作用是属于限速过程的<sup>[22]</sup>。

## 4 结论

本实验以PLA为基底材料, 通过静电纺丝方法制备PLA纤维膜。再通过刮涂的方式将不同比例的ZIF-8涂敷于PLA纤维膜上, 通过观察分析复合膜的形貌结构和力学特点, 确定PLA纺丝液质量分数为8%、ZIF-8质量分数为14%的复合膜为最优膜。进一步研究该复合膜对抗生素CIP在不同温度和质量浓度下的吸附性能及吸附动力学。实验分析得到PLA/ZIF-8对CIP的吸附在温度为50 °C、质量浓度为10 mg/L时, 其吸附量最大为7.77 mg/g, 吸附平衡时间为0.5 h, 吸附过程符合拟二级动力学模型。为了进一步开发环境友好材料的应用价值, 其可重复利用方面是今后研究工作的重点。

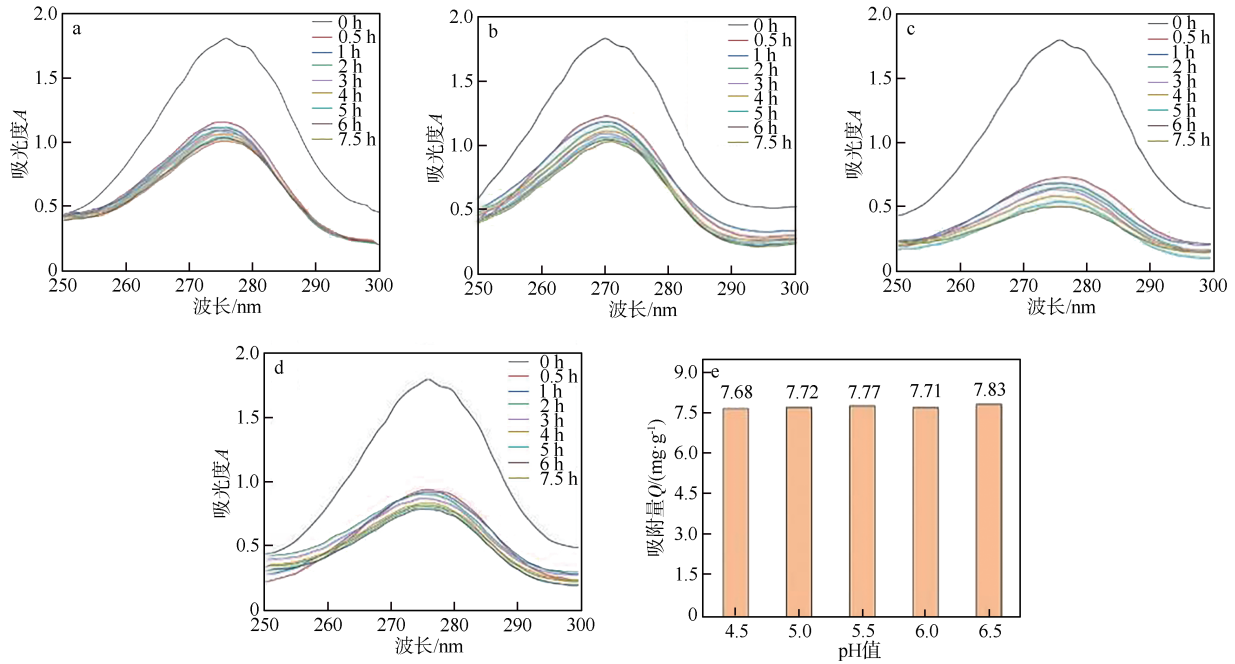


图7 pH值对吸附量的影响: (a)~(d) 分别为pH值4.5、5.0、6.0和6.5的CIP的紫外可见光吸收曲线; (e) 为吸附量柱状对比图。

Figure 7 The effect of pH value on adsorption capacity: (a)~(d) are the UV visible absorption curves of CIP at pH values of 4.5, 5.0, 6.0, and 6.5, respectively; (e) Column comparison chart for adsorption capacity.

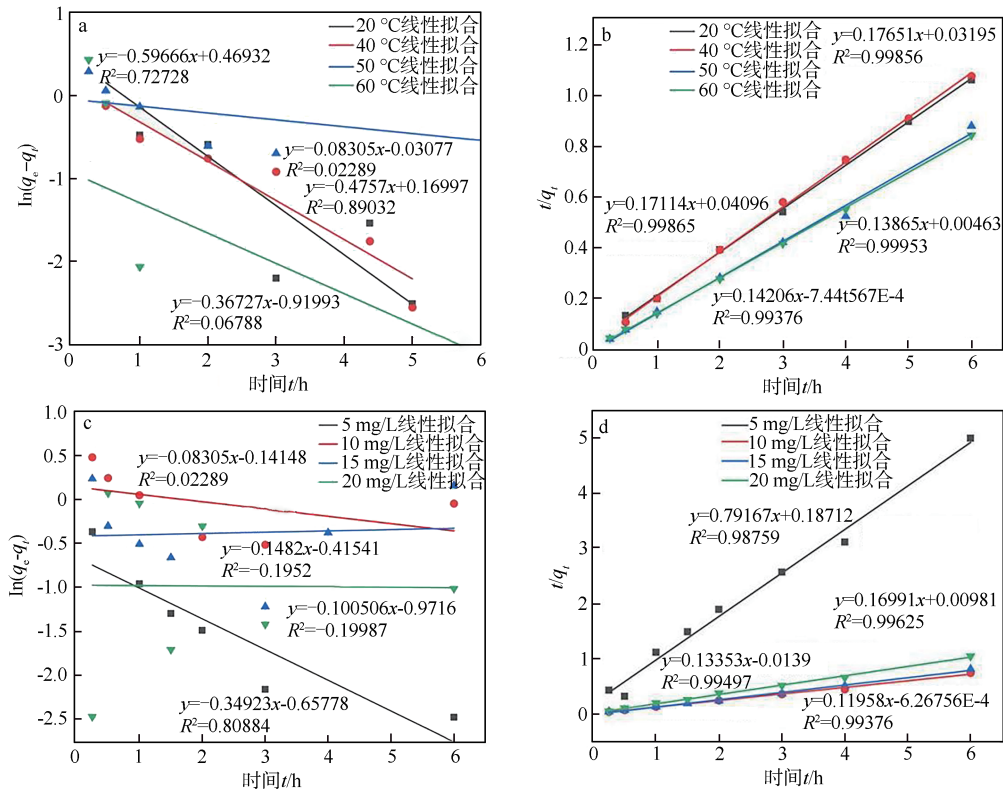


图8 复合膜不同温度下吸附10 mg/L CIP的 (a) 拟一级动力学模型和 (b) 拟二级动力学模型; 50 °C 吸附不同质量浓度 CIP的 (c) 拟一级动力学模型和 (d) 拟二级动力学模型。

Figure 8 (a) A pseudo first order kinetic model and (b) a pseudo second order kinetic model for the adsorption of 10 mg/L CIP by composite membranes at different temperatures; (c) A pseudo first order kinetic model and (d) a pseudo second order kinetic model for adsorbing CIP with different mass concentrations at 50 °C.

## 参考文献

- 1 Liu Q M, Li Y Y, Chen H F, Lu J, Yu G S, Maxim M, Zhou Y B. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 328: 121040.
- 2 Zhou H H, Chen C L, Zhou S X, Bu K Y, Li P Y, Lin X Y, Jiang L J, Zhang C F. Performance and microbial community analysis of a biocontact oxidation reactor during the treatment of low-COD and high-salinity oilfield produced water [J]. *Bioresource Technology*, **2021**, 335: 125267.
- 3 Fiorenza R, Mauro AD, Cantarella M, Iaria C, Scalisi E M, Brundo M V, Gulino A, Spitaleri L, Nicotra G, Dattilo S, Carroccio S C, Privitera V, Impellizzeri G. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 379: 122309.
- 4 Hage R, Lienke A. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45: 206-222.
- 5 Zhao X Y, Wu Q, Huang C, Wei H D, Wang R C, Wang C Y. Highly efficient separation membrane based on cellulose acetate/chitosan fibrous composite substrate with activated carbon functional adsorption layer [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2021**, 96(3): 672-679.
- 6 Kim T, Hyun C, Park S. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration [J]. *Journal of cleaner production*, **2005**, 13(8): 779-786.
- 7 Husain Q, Ulber R. Immobilized peroxidase as a valuable tool in the remediation of aromatic pollutants and xenobiotic compounds: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2011**, 41(8): 770-804.
- 8 Gao J H, Yu S, Jia C Y, Sun L Y, Wang Y, Wang Y X, Kipper M J, Huang L J, Tang J G. A comprehensive review of recent developments and challenges for gas separation membranes based on two-dimensional materials [J]. *Flat Chem*, **2024**, 43: 100594.
- 9 Huang Z Y, Zhao D L, Shen L G, Lin H J, Chen C, Xu Y C, Li B S, Teng J H, Han L, Chung T S. Mxenes for membrane separation: from fabrication strategies to advanced applications [J]. *Science Bulletin*, **2024**, 69: 125-140.
- 10 Qin Q Y, Yang Y D, Yang C F, Zhang L, Yin H Y, Yu F, Ma J. Degradation and adsorption behavior of biodegradable plastic PLA under conventional weathering conditions [J]. *Science of The Total Environment*, **2022**, 842: 156775.
- 11 Sorasan C, Edo C, González-Pleiter M, Fernández-Piñas F, Leganés F, Rodríguez A, Rosal R. Ageing and fragmentation of marine microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, **2022**, 827: 154438.
- 12 Ouda M, Ibrahim Y, Kallem P, Govindan B, Banat F, Hasan S W. Highly permeable, environmentally-friendly, antifouling poly(lactic acid)-hydroxyapatite/polydopamine (PLA-HAp/PDA) ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 330: 129871.
- 13 Fan G D, Zheng X M, Luo J, Peng H P, Lin H, Bao M C, Hong L, Zhou J J. Rapid synthesis of Ag/AgCl@ZIF-8 as a highly efficient photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light [J]. *Chemical Engineering*, **2018**, 351: 782-790.
- 14 Yang H, Hu S, Zhao H, Luo X F, Liu Y, Deng C F, Yu Y L, Hu T D, Shan S Y, Zhi Y F, Su H Y, Jiang L H. High-performance Fe-doped ZIF-8 adsorbent for capturing tetracycline from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 416: 126046.
- 15 Zhang T, Jin X Y, Owens G, Chen Z L. Remediation of malachite green in wastewater by ZIF-8@Fe/Ni nanoparticles based on adsorption and reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2021**, 594: 398-408.
- 16 Santoso E, Ediati R, Istiqomah Z, Sulistiono D O, Nugraha R E, Yuly K, Bahruji H, Didik P. Facile synthesis of ZIF-8 nanoparticles using polar acetic acid solvent for enhanced adsorption of methylene blue [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, **2021**, 310: 110620.
- 17 Li N, Zhou L, Jin X Y, Owens G, Chen Z L. Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic framework [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 366: 563 - 572.
- 18 Reem S, Mohammad A A, Abdul G O, Sulaiman A Z. Macro porous ZIF-8 beads: Promising supports for enzyme immobilization [J]. *Materials Today Sustainability*, **2024**, 25: 100632.
- 19 Zhang Q, Hu H B, Fang P W, Song Y X, Wang S C, Zhang Z J, Ma H C, Cao M W. Fabrication of polyphenol-

- etched amino acid-modified ZIF-8 and their carbonic anhydrase-like catalytic activity, *colloids and surfaces A [J]. Physicochemical and Engineering Aspects*, **2024**, 682: 132882.
- 20 Yang D, Du M, Din Z, Yang S K, Chen L, Cai J, Pang J, Chen X, Ding W P. Synthesis and ciprofloxacin adsorption of gum ghatti/konjac glucomannan/ZIF-8 composite aerogel [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 664: 131196.
- 21 Abdallah R, Yehia M, Mariam M, Maiada S, Karim S, Omar K, Khaled E, Hazem B, Emad K, Samah K, Sherif M. Influence of electrospinning parameters on biopolymers nanofibers, with emphasis on cellulose & chitosan [J]. *Heliyon*, **2023**, 9(6): e17051.
- 22 Huang Y F, Shen B H, Zheng C M, Huang B Q, Zhang G G, Fei P. Preparation of amphoteric double network hydrogels based on low methoxy pectin: Adsorption kinetics and removal of anionic and cationic dyes [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, 252: 126488.

## Research paper

## Preparation of Polylactic Acid/ZIF-8 Composite Membrane and Analysis of Its Adsorption Performance for Ciprofloxacin

LI Yang-song, ZHU Xiao, ZHAO Xiao-yan\*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract** Polylactic acid (PLA) is a recyclable and renewable polyester that exhibits excellent processability in biomedical and environmental protection. ZIF-8 is widely used in the field of adsorption separation due to its high porosity and large pore volume structure. In this work, scraping coating was used to load ZIF-8 onto PLA electrospun fiber membranes, and structurally stable composite membranes were prepared by adjusting the loading amount of ZIF-8. The results showed that the surface of PLA/ZIF-8 composite film was relatively flat, and the dispersion of ZIF-8 was relatively uniform at the amount of ZIF-8 was 14%. At this point, the tensile stress of the composite film was 1.4 MPa, and the fracture elongation was 33%. The composite membrane was applied to the adsorption and separation of the broad-spectrum antibiotic ciprofloxacin (CIP), and the adsorption capacity of the composite membrane for CIP at different concentrations, temperatures, and pH levels were studied. The results showed that when the CIP concentration was 10 mg/L, the temperature was 50 °C, and the pH value was 5.5, the adsorption capacity of the composite membrane for CIP reached 7.77 mg/g, and the adsorption equilibrium time was 0.5 h. The adsorption kinetics followed a pseudo second-order kinetic model.

**Keywords** Polylactic acid, ZIF-8, Ciprofloxacin, Adsorption separation

\* Corresponding author: ZHAO Xiao-yan, E-mail: zhaoxiaoyan@cczu.edu.cn.