

新型壳聚糖磁性材料的制备及其染料吸附机理探究

田 甜^{1,2,3}, 张凌琳^{1,2,3}

(1. 口腔疾病研究国家重点实验室, 成都 610041; 2. 国家口腔疾病临床医学研究中心, 成都 610041;
3. 四川大学华西口腔医院牙体牙髓病科, 成都 610041)

摘 要: 为了解决染料废水对环境造成的污染, 本文制备了一种铜离子配位螯合的壳聚糖磁性复合材料用于染料废水的吸附. 复合材料 Cu@CTS@Fe₃O₄ 通过壳聚糖与铜离子的配位螯合及磁性粒子 Fe₃O₄ 的引入成功制备, 使用 FTIR, SEM, TGA 对制备出的材料进行了结构和形貌的表征, 同时以活性艳红(RBR)作为吸附对象, 进行了详细的吸附动力学研究和等温吸附研究. 吸附实验表明, 在 pH=2 时, Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附能力最大, 为 831.22 mg/g. 本研究为壳聚糖基吸附剂在染料废水处理领域的应用提供一些相关参考数据和理论指导.

关键词: 壳聚糖; 铜; 磁性材料; 染料废水; 活性艳红

中图分类号: O632 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.045002

Preparation of a novel chitosan magnetic material and its adsorption mechanism towards dyes

TIAN Tian^{1,2,3}, ZHANG Ling-Lin^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Oral Diseases, Chengdu 610041, China;
2. National Clinical Research Center for Oral Diseases, Chengdu 610041, China; 3. Department of Conservative Dentistry and Endodontics, West China Hospital of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to effectively solve the environmental pollution caused by dye wastewater, a copper ion chelated chitosan magnetic composite was prepared for the adsorption of dye wastewater. The composite Cu@CTS@Fe₃O₄ was successfully prepared by the coordination chelation of chitosan with copper ion and the introduction of magnetic particles Fe₃O₄. The structure and morphology of the prepared materials were characterized by FTIR, SEM and TGA. At the same time, the adsorption kinetics and isotherm adsorption of reactive brilliant red (RBR) were studied in detail. The adsorption experiments showed that the adsorption capacity of Cu@CTS@Fe₃O₄ to RBR reached the maximum of 831.22 mg/g when pH=2. This study provides some relevant data and theoretical guidance for the application of chitosan-based adsorbents in the field of dye wastewater treatment.

Keywords: Chitosan; Copper; Magnetic materials; Dye wastewater; Reactive brilliant red

收稿日期: 2021-01-01
基金项目: 国家自然科学基金(81470734)
作者简介: 田甜(1995—), 女, 湖南吉首人, 博士研究生, 主要从事壳聚糖及硬组织仿生矿化的研究.
通讯作者: 张凌琳. E-mail: zhll_sc@163.com

1 引言

染料是一种毒性强,不易生物降解的化学物质。染料废水是工业废水中常见的污染物之一。目前,染料废水所造成的污染已成为制约经济快速发展、影响人民健康、严重破坏环境的严重问题^[1-2]。染料具有的表面活性很容易在水体表面形成泡沫,阻碍阳光和氧气进入水体,从而干扰水生生物的光合作用和呼吸^[3]。此外,大多数染料对于人体都是有害的,有可能导致肾衰竭、大脑功能障碍和中枢神经系统紊乱等^[4]。

壳聚糖(CTS)是自然界中第二丰富的生物聚合物,因其成本低,且具有优良的生物相容性和抗菌活性而被广泛关注^[5]。磁性壳聚糖材料已在生物医学、环境和分析领域应用。由于聚合物涂层的保护,壳聚糖包覆的磁性颗粒难被氧化^[6];与其他单一吸附剂相比,具有经济、环境友好和可重复使用等优点^[7]。壳聚糖具有许多活性吸附位点,其中包括氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)官能团,可直接用于去除染料或金属离子,或作为潜在结合位点进行进一步修饰改性^[8-10]。金属螯合的生物聚合物可以高效去除水中污染物^[11-12]。Zhang 等人^[13]制备了 Ti(IV)-CTS 复合材料,用于吸附水溶液中的 Cr(VI) 。Sowmya 等人^[14]将 Zr(IV) 负载到 CTS 上,并将其应用于硝酸盐和磷酸盐的去除。此外,Fe 和 Cu 螯合的壳聚糖复合物也已经成功制备^[15-16]。

本文通过铜离子与壳聚糖的配位螯合以及磁性粒子的引入,制备了一种新型吸附剂 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 用于吸附活性艳红(RBR)染料废水;对 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 的结构和形貌进行了详细表征,同时探究了吸附时间、吸附温度、pH 值以及离子强度对吸附剂吸附量的影响;此外,还建立了不同的动力学模型和等温吸附模型以进一步探究吸附机理。

2 实验

2.1 仪器与试剂

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%~28%)、 CuSO_4 、NaCl (分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。冰乙酸、壳聚糖(CTS,脱乙酰度 $\geq 90\%$)、戊二醛(GA, 50%水溶液)、HCl (36%~38%)、NaOH、活性艳红(RBR)(分析纯,国药集团化学试剂公司)。

傅里叶红外光谱(FTIR; Spectrum Two, 美国 Perkin-Elmer 公司);热重(TGA; DTG-60; 日本岛津公司)分析;扫描电镜(SEM; SU8010, 日立日立公司);紫外可见分光光度计(UV-Vis; UV-2602, 上海尤尼柯公司)。

2.2 Fe_3O_4 粒子的制备

采用改进的化学共沉淀法制备了磁性 Fe_3O_4 粒子^[17]。首先将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.16 g)和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.26 g)在氮气的保护下溶解于 40 mL 去离子水中,并在 60 °C 下搅拌 30 min 以充分混合。随后,向混合溶液中滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 mL)。滴加完毕后进一步搅拌 30 min 以充分反应。反应结束后,冷却至室温。最终的 Fe_3O_4 粒子由磁铁收集得到,反复用去离子水洗涤以除去残留的铁盐,在真空干燥箱中 80 °C 干燥 24 h,得到纯净的 Fe_3O_4 磁性粒子。

2.3 复合材料 $\text{CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

通过 CTS 与铜离子的配位及磁性粒子 Fe_3O_4 的引入制备了 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料。首先将 1 g CTS 加入 50 mL 2%的乙酸水溶液中,磁力搅拌 24 h 以保证 CTS 粉末完全溶解,制备壳聚糖乙酸溶液。在制备的溶液中加入 Fe_3O_4 粒子,超声波处理得到均匀分散的体系。随后在机械搅拌下滴加 100 mL 1 mol/L CuSO_4 水溶液,滴加完毕后在室温下继续搅拌 2 h,再加入 2 mL 25%交联剂 GA,在 40 °C 下进一步搅拌 1 h。最终制得的 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料通过磁铁收集,并用去离子水和乙醇反复洗涤,于 60 °C 干燥。

使用同样的方法制备了另一种复合吸附材料 $\text{CTS@Fe}_3\text{O}_4$,其中省去了加入 CuSO_4 水溶液的过程。

2.4 吸附动力学研究

首先配置含有 1 000 mg/L RBR 的母液,并用去离子水稀释成不同浓度进行吸附实验。称取一定量的吸附剂 $\text{CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 或 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 于锥形瓶中,用量筒量取 25 mL 一定浓度的 RBR 水溶液,配置多组平行样。配置好的溶液置于恒温振荡箱中吸附,振幅为 120 rpm,吸附温度为 20 °C。每隔一段时间测定上清液中 RBR 的吸光度值,通过 RBR 标准曲线求得浓度,并依据公式(1)计算相应的吸附量。

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

依据上述方法研究了 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附动力学过程. 其中, Q_t (mg/g) 为 t 时刻吸附剂对 RBR 的吸附量; V (mL) 为 RBR 溶液的体积; C_0 (mg/L) 和 C_t (mg/L) 则分别对应于溶液中 RBR 的初始浓度和吸附 t 时刻后溶液中 RBR 的浓度; m (g) 为吸附剂质量.

2.5 等温吸附研究

等温吸附实验过程类似于动力学实验, 称取一定量的复合吸附材料于锥形瓶中, 加入 40 mL 不同浓度的 RBR 水溶液, 于恒温振荡箱中振荡吸附, 设定振幅为 120 rpm. 最终测定吸附后上清液中 RBR 的吸光度值, 通过 RBR 标准曲线求得其浓度, 并依据公式(2)计算相应的吸附量, 绘制得到等温吸附线.

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{2}$$

依据上述方法研究了 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的等温吸附过程. 其中, Q_e (mg/g) 为吸附平衡时吸附剂对 RBR 的吸附量; V (mL) 为 RBR 溶液的体积; C_0 (mg/L) 和 C_e (mg/L) 则分别对应于溶液中 RBR 的初始浓度和平衡时溶液中 RBR 的浓度; m (g) 为吸附剂质量.

为了探究 pH 对于吸附的影响, 用一定浓度的 NaOH 溶液和 HCl 溶液进行调节, 考察不同 pH 下复合材料对于染料的吸附性能, 并考察不同 pH 下吸附容量变化的原因, 同时探究相应吸附机理; 而为了探究离子强度对于吸附的影响, 通过在染料中添加不同量的 NaCl 进行调节, 同时探究相应的吸附机理.

3 结果与讨论

3.1 FTIR 分析

图 1 为 Fe₃O₄, CTS, CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 的红外谱图. 图 1(a) 中 580 cm⁻¹ 附近的峰是 Fe₃O₄ 的 Fe-O 振动峰, 证明了 Fe₃O₄ 粒子的成功制备^[18]. 对于图 1(b) 中的 CTS, 在 3 400 cm⁻¹ 附近的特征峰吸收带是由 O-H 和 N-H 的伸缩振动形成的, 表明分子结构中存在氢键作用力; 在 2 920 cm⁻¹ 和 2 870 cm⁻¹ 处观察到两个特征吸收峰, 它们是由 -CH₂ 的反对称和对称伸缩振动引起的. 此外, 典型的 CTS 特征吸收峰还包括: 1 660 cm⁻¹ (N-H 的伸缩振动)、1 370 cm⁻¹ (N-H 的

弯曲振动) 和 1 090 cm⁻¹ (C-O 的伸缩振动). 图 1 (c) 和 (d) 为两种复合材料的红外谱图. 对于 CTS@Fe₃O₄, 壳聚糖和 Fe₃O₄ 的所有原始特征吸收峰仍然存在, 证实了该材料成功制备; 而对于 Cu@CTS@Fe₃O₄, 在 615 cm⁻¹ 处出现了一个新的吸收峰, 这是由于 O-Cu 的振动产生的^[19]. 此外, 与 CTS@Fe₃O₄ 相比, 在 3 400 cm⁻¹ 附近的吸收波段的相对强度增强, 且 N-H 的伸缩振动从 1 660 cm⁻¹ 处位移到较低波数的 1 630 cm⁻¹ 处, 这进一步表明 CTS 的氨基和羟基参与了与铜离子的配位螯合.

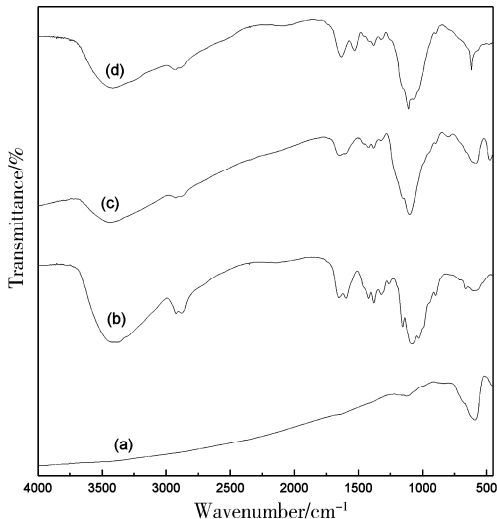


图 1 红外谱图: (a) Fe₃O₄, (b) CTS, (c) CTS@Fe₃O₄, (d) Cu@CTS@Fe₃O₄

Fig. 1 FTIR spectra of (a) Fe₃O₄, (b) CTS, (c) CTS@Fe₃O₄ and (d) Cu@CTS@Fe₃O₄

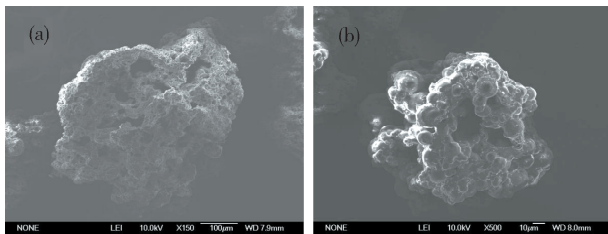


图 2 SEM 图: (a) CTS@Fe₃O₄, (b) Cu@CTS@Fe₃O₄

Fig. 2 SEM images of (a) CTS@Fe₃O₄ and (b) Cu@CTS@Fe₃O₄

3.2 SEM 分析

图 2 为 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 的 SEM 图. 由图 2 可以看出, 两种复合材料均呈不规则形状, 且表面相对粗糙, 这一特征增大了吸附剂与染料分子的接触概率, 有利于吸附. 对比两种材料的形貌可以发现, 未与 Cu 离子配位螯合的 CTS@Fe₃O₄ 具有明显的孔状结构, 而配位之

后, Cu@CTS@Fe₃O₄的表面相对平滑. 这说明 Cu 离子与 CTS 形成配位键之后会占据这些孔道结构. 尽管这种特点可能会造成材料比表面积的小, 但由于与吸附材料与染料的结合主要是通过化学作用来实现的, 因此这种由物理因素造成的吸附量的降低是可以接受的.

3.3 TGA 分析

图 3 为 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 的 TGA 曲线. 两种复合材料的热失重曲线基本类似, 大致可以分为三个失重阶段. 200 °C 以下是第一个质量损失阶段, 这部分重量降低是由于材料表面吸附水和结合水的挥发所致; 第二个失重阶段在 200~600 °C, 该阶段质量损失较大: 其中在低温区(200~400 °C)的质量损失主要归因于壳聚糖分子链上未脱去乙酰基的分解; 而高温区(400~600 °C)的质量损失则是由于壳聚糖主链的分解所造成的; 600 °C 以上为第三个失重阶段, 该过程的质量损失是由于 Fe₃O₄ 向 α-Fe₂O₃ 的转变引起的^[20].

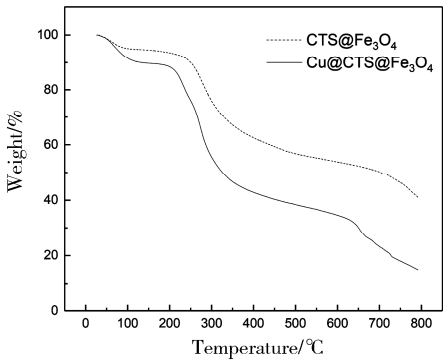


图 3 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of CTS@Fe₃O₄ and Cu@CTS@Fe₃O₄

3.4 复合材料的吸附动力学

为研究 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附机理, 寻求描述吸附的动力学规律, 我们研究了两种复合材料对 RBR 的吸附量随吸附

时间的变化趋势, 其结果以及准一级动力学和准二级动力学拟合模型如图 4 所示.

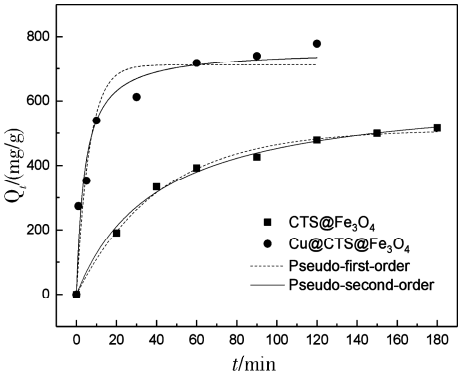


图 4 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 在不同时间内 RBR 的吸附量; 准一阶/二阶动力学模型
Fig. 4 Adsorption capacities of CTS@Fe₃O₄ and Cu@CTS@Fe₃O₄ at different time; Pseudo-first/second-order kinetic model

由图 4 可知, 与 CTS@Fe₃O₄ 相比, Cu@CTS@Fe₃O₄ 表现出更高的染料吸附速率, 这说明铜离子与 RBR 分子具有更好的结合能力. 其中 CTS@Fe₃O₄ 在吸附 2 h 左右吸附容量趋于平衡, 此时吸附量达到 454. 21 mg/g; 而 Cu@CTS@Fe₃O₄ 在吸附 1 h 左右趋于吸附平衡, 此时的吸附量为 708. 25 mg/g. 对于 Cu@CTS@Fe₃O₄ 而言, 在前 10 min 内快速吸附是由于大量吸附位点的存在以及溶液中包含的大量 RBR 分子. 而随着吸附时间的延长, 吸附剂的大部分吸附位点被占据, 且溶液中 RBR 浓度降低, 因而吸附速率也随之降低.

根据准一级动力学方程(式 3)和准二级动力学方程(式 4)对不同吸附时间内 RBR 的吸附量进行动力学拟合^[21], 其结果如表 1 所示.

ln(Q_e - Q_t) = lnQ_e - k₁t (3)

t/Q_t = 1/(k₂Q_e²) + t/Q_e (4)

其中, k₁ 和 k₂ 分别是准一级和准二级动力学方程的吸附速率常数, Q_t 和 Q_e 吸附剂对染料在 t 时刻和吸附平衡时的吸附量.

表 1 CTS@Fe₃O₄ 和 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of CTS@Fe₃O₄ and Cu@CTS@Fe₃O₄ for RBR adsorption

Q _e / (mg · g ⁻¹)		准一阶动力学			准二阶动力学		
		Q _{e, cal} / (mg · g ⁻¹)	k ₁ / min ⁻¹	R ²	Q _{e, cal} / (mg · g ⁻¹)	k ₂ / (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	R ²
CTS@Fe ₃ O ₄	572. 38	503. 19	0. 0587	0. 991	603. 76	1. 03 × 10 ⁻⁴	0. 997
Cu@CTS@Fe ₃ O ₄	809. 28	721. 33	0. 1334	0. 978	788. 54	2. 58 × 10 ⁻⁴	0. 989

由表 1 可知, 两种复合材料对 RBR 的吸附动力学过程更符合准二级动力学模型, 拟合得到较高的线性相关系数 R^2 , 且拟合得到的平衡吸附量值 $Q_{e, cal}$ 与实验值更为接近, 这说明吸附过程主要受化学吸附控制。

3.5 复合材料的等温吸附

为进一步明确吸附机理, 更好地揭示 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附等温过程, 分别采用 Langmuir(式 5)和 Freundlich(式 6)模型拟合平衡吸附浓度和平衡吸附量吸附数据^[22], 其结果如图 5 所示。

Langmuir 等温吸附方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

(5)

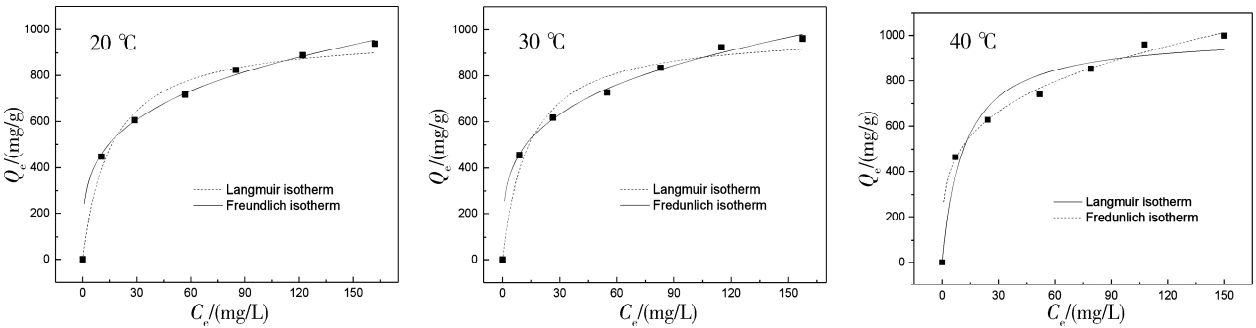


图 5 不同温度下 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of Cu@CTS@Fe₃O₄ for RBR at different temperatures

如图 5 所示, 在相同温度下, 随着染料初始浓度的增加, Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附量均增加。这是由于 RBR 分子在高浓度下更容易与吸附剂表面接触, 因此在高浓度下表现出更大的吸附量。然而, 随着染料初始浓度的增加, 平衡吸附量趋于平缓, 说明所制备的吸附剂具有有限的吸附容量。随着温度的升高, 吸附剂的平衡吸附量提高, 表明吸附是一个吸热的过程。随着温度的升高, RBR 分子的运动加速, 其与吸附剂接触的几率也相应增大, 从而表现为吸附量的提高。表 2 给出了 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数。

由表 2 可知, Langmuir 和 Freundlich 模型拟合的相关系数均高于 0.90, 说明这两种等温吸附模型均可以用来描述 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的吸附。相比于 Langmuir 模型, Freundlich 模型拟合得到的相关系数值更高, 表明 Freundlich 模型更有利于描述吸附过程。K_F 值随温度的升高而增大, 进一步证明了整个吸附过程是吸热的。此外,

$$b_L = (K - 1) \frac{M}{\rho}$$

$$R_L = \frac{1}{(bC_0 + 1)}$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n}$$

(6)

其中, C_e 为平衡浓度, Q_e 为平衡吸附量, Q_m 为最大吸附量。Langmuir 吸附等温方程中, b_L 为 Langmuir 常数, 与吸附剂对染料吸附的吸附平衡常数 K 有关, M 和 ρ 分别是染料的摩尔质量和密度; Freundlich 吸附等温方程中, K_F 和 $1/n$ 为相关吸附常数, 其中 $1/n$ 表示吸附作用的强度, K_F 与吸附相互作用和吸附量有关。

$1/n$ 值在三种不同的温度条件下均小于 1, 表明吸附过程是相对容易进行的。

表 2 Cu@CTS@Fe₃O₄ 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Tab. 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models of Cu@CTS@Fe₃O₄ for RBR adsorption

模型	参数	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	845.46	872.45	895.38
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.023	0.052	0.093
	R^2	0.968	0.937	0.988
Freundlich	$K_F / (\text{mg/g} (\text{L/g})^{1/n})$	189.54	235.84	305.98
	$1/n$	0.396	0.302	0.288
	R^2	0.997	0.998	0.996

3.6 pH 值和离子强度对于吸附的影响

图 6 为不同 pH 值和离子强度下 Cu@CTS@Fe₃O₄ 对 RBR 的平衡吸附量变化。由图 6 可知, 随着 pH 值的减小, 平衡吸附量逐渐增大, 当 pH=2 时, Cu@CTS@Fe₃O₄ 吸附量达到最大值 831.22 mg/g。在酸性条件下, 铜离子与 RBR 阴离子之间

的电子吸引力在吸附中占据主导作用. 随着体系中 pH 值的增大, 溶液中 OH^- 浓度也相应增大, 这些 OH^- 会与 RBR 阴离子竞争吸附剂中的吸附位点, 从而导致吸附量的降低. 此外, $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 中包含着一些未与铜离子配位的氨基基团, 这些氨基在酸性条件发生质子化作用生成 NH_4^+ ,

因此进一步提高了 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 在酸性条件对于 RBR 的吸附量. 另外可以看出, 随着溶液中 NaCl 浓度的增加, $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 对 RBR 的吸附量逐渐降低, 这是由于 Cl^- 与 RBR 阴离子对吸附位点的竞争吸附导致的.

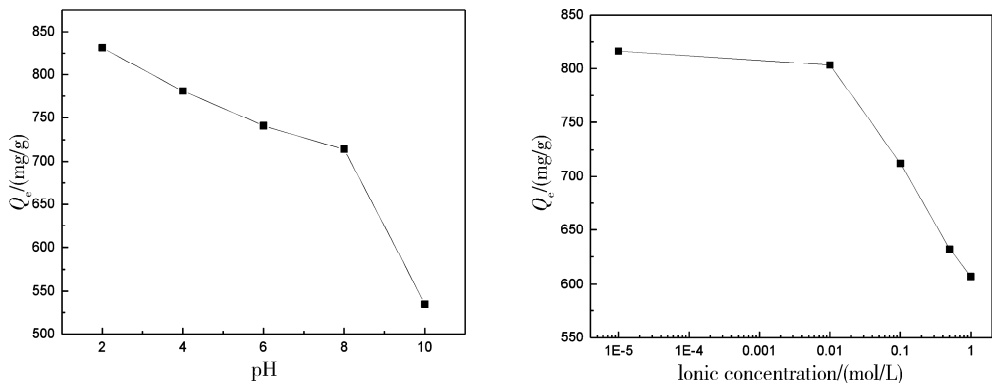


图 6 不同 pH 值和离子强度对 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 RBR 的影响
Fig. 6 Effects of pH and ionic concentration on adsorption capacity of $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ for RBR

4 结 论

新型壳聚糖复合材料 $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 通过壳聚糖与铜离子的配位螯合以及磁性粒子的引入成功制备, 并用于吸附染料废水中的 RBR. 本文通过 FTIR、SEM 和 TGA 表征了该材料的结构、形貌及热稳定性. 吸附实验表明, $\text{Cu@CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 在 $\text{pH}=2$ 时达到最大吸附量 831.22 mg/g , 与未配位铜离子的 $\text{CTS@Fe}_3\text{O}_4$ 相比, 吸附量显著提高, 说明吸附主要通过铜离子与 RBR 阴离子的电子作用实现的. 吸附动力学结果表明, 吸附过程更符合准二级动力学模型, 而吸附等温线的拟合结果更倾向于 Freundlich 模型, 整个吸附过程是一个吸热反应.

参考文献:

[1] Parmar K R, Patel I, Basha S, *et al.* Synthesis of acetone reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 composite through simple and efficient chemical reduction of exfoliated graphene oxide for removal of dye from aqueous solution [J]. *J Mater Sci*, 2014, 49: 6772.
[2] Saepurahman, Singaravel G P, Hashaikheh R. Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal [J]. *J Mater Sci*, 2016, 51: 1133.
[3] Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, *et al.* Ap-

for dye removal from water and wastewater: a review [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 113: 115.
[4] Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, *et al.* Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 132: 89.
[5] Yin Y Y, Dang Q F, Liu C S, *et al.* Itaconic acid grafted carboxymethyl chitosan and its nanoparticles; preparation, characterization and evaluation [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 102: 10.
[6] Zhang W, Jia S Y, Wu Q, *et al.* Studies of the magnetic field intensity on the synthesis of chitosan-coated magnetite nanocomposites by co-precipitation method [J]. *Mater Sci Eng C*, 2012, 32: 381.
[7] Zheng C F, Zheng H L, Wang Y J, *et al.* Modified magnetic chitosan microparticles as novel superior adsorbents with huge “force field” for capturing food dyes [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 367: 492.
[8] Li C, Lou T, Yan X, *et al.* Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 106: 768.
[9] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review [J]. *J Mol Liq*, 2016, 214: 175.
[10] Prashanth K H, Tharanathan R. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview [J]. *Trends Food Sci Tech*, 2007, 18: 117.

- [11] Cheng R M, Ou S J, Xiang B, *et al.* Equilibrium and molecular mechanism of anionic dyes adsorption onto copper (II) complex of dithiocarbamate-modified starch [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 752.
- [12] Ding S L, Ren H J, Zhao C C, *et al.* Experimental study of emulsion liquid membrane separation of Cr (VI) using trioctylamine as the carrier [J]. *J Soc Leather Technol Chem*, 2004, 88: 143.
- [13] Zhang L, Xia W, Liu X, *et al.* Synthesis of titanium cross-linked chitosan composite for efficient adsorption and detoxification of hexavalent chromium from water [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 331.
- [14] Sowmya A, Meenakshi S. Zr (IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate [J]. *Int J Biol Macromol*, 2014, 69: 336.
- [15] Hernández R B, Franc A P, Yola O R, *et al.* Coordination study of chitosan and Fe^{3+} [J]. *J Mol Struct*, 2008, 877: 89.
- [16] Ma F M, Li P, Zhang B Q, *et al.* The facile synthesis of a chitosan Cu (II) complex by solution plasma process and evaluation of their antioxidant activities [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 103: 501.
- [17] Kockar F, Beyaz S, Sinan S, *et al.* Paraoxonase 1-bound magnetic nanoparticles: preparation and characterizations [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, 10: 7554.
- [18] Ma W, Dai J D, Dai X H, *et al.* Core-shell molecularly imprinted polymers based on magnetic chitosan microspheres for chloramphenicol selective adsorption [J]. *Monatsh Chem*, 2015, 146: 465.
- [19] Osman Z, Arof A K. FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes [J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 993.
- [20] Sathya A, Ravindran T R, Philip J. Superior thermal stability of polymer capped Fe_3O_4 magnetic nanoclusters [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101: 483.
- [21] Zhang H F, Dang Q F, Liu C S, *et al.* Uptake of Pb (II) and Cd (II) on chitosan microsphere surface successively grafted by methyl acrylate and diethylenetriamine [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 11144.
- [22] Meng J, Cui J L, Yu J, *et al.* Preparation of green chelating fibers and adsorption properties for Cd (II) in aqueous solution [J]. *J Mater Sci*, 2018, 53: 2277.

引用本文格式:

中 文: 田甜, 张凌琳. 新型壳聚糖磁性材料的制备及其染料吸附机理探究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 045002.

英 文: Tian T, Zhang L L. Preparation of a novel chitosan magnetic material and its adsorption mechanism towards dyes [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2021, 58: 045002.