



罗钰媛,李辛娅,梁佳翔,等. 菠萝皮渣纤维素/皂土复合水凝胶的制备及其染料吸附性能[J]. 轻工学报, 2022, 37(5): 41-49.

LUO Y Y, LI X Y, LIANG J X, et al. Preparation and dye adsorption properties of pineapple peel cellulose/bentonite composite hydrogels[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(5): 41-49. DOI: 10. 12187/2022. 05. 005

菠萝皮渣纤维素/皂土复合水凝胶的制备及其染料吸附性能

罗钰媛¹, 李辛娅², 梁佳翔², 刘泓漾², 代笛菲¹, 郭小玲², 戴宏杰¹

1. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400715;

2. 重庆市朝阳中学, 重庆 400700

摘要: 以菠萝皮渣纤维素(PPC)为原料,通过碱/尿素体系溶解纤维素并掺入皂土,利用化学交联和原位嵌入磁性 Fe_3O_4 制备复合水凝胶,并对其结构和染料吸附性能进行研究。结果表明:皂土和 Fe_3O_4 在复合水凝胶中成功嵌入,皂土有效改善了水凝胶的交联多孔网络结构、热稳定性和溶胀性能。此外,添加皂土有利于提高水凝胶对亚甲基蓝的吸附性能,其饱和吸附量从28.09 mg/g提高到55.87 mg/g;吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir模型,属于化学吸附和单分子层吸附过程。

关键词: 菠萝皮渣;纤维素;皂土;复合水凝胶;染料;吸附性能

中图分类号: TS209 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2022)05-0041-09

0 引言

目前,我国农产品综合利用和贮藏技术发展缓慢,大量果蔬加工余渣亟待处理,扩宽其高值化利用具有重要现实意义^[1-2]。菠萝属于世界第三大热带水果,全球年产量约 2.5×10^7 t,在我国年产量约 2.0×10^6 t,且逐年增加^[3]。菠萝在鲜食或加工成菠萝汁、菠萝罐头、菠萝酒及提取菠萝蛋白酶后会产生大量加工余渣,约占全果质量的50%左右,其季节性集中上市的特点导致集中产生大量皮渣^[3-4]。课题组前期研究^[5]发现,菠萝皮渣中纤维素含量约为25%,可作为低值纤维素资源进行利用。

水凝胶是具有多孔网络结构的交联高分子聚合

物,能够吸水溶胀但不溶解,在多种环境下可保持结构完整性^[6],通过设置制备参数还可有效调控其多孔网络结构和极性/非极性基团。其中,石油基水凝胶存在难降解、会污染环境的问题,不符合当前新型环保吸附材料的发展趋势^[7]。纤维素含量丰富、来源广泛,具有可再生、可降解、结构易修饰、力学性能好等特点,是制备水凝胶的理想原料。纤维素基水凝胶主要通过化学交联、物理交联、接枝聚合等途径制备,基于其多孔、溶胀、可调控吸附基团等特性可有效应用于吸附剂领域^[8-10]。目前,关于纤维素基水凝胶的制备及其在吸附剂领域方面的研究已有较多报道,但在简易、低值纤维素基水凝胶吸附剂制备方面仍有待研究。黏土具有来源丰富、成本低、比表

收稿日期:2022-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(31901683);重庆市雏鹰计划项目(CY210202);重庆市自然科学基金项目(cstc2020jcyj-msxmX0087)

作者简介:罗钰媛(1999—),女,重庆市人,西南大学硕士研究生,主要研究方向为纤维素及蛋白食品胶体。E-mail:854261043@qq.com

通信作者:戴宏杰(1990—),男,湖南省常德市人,西南大学副教授,博士,主要研究方向为食品胶体及界面化学。E-mail:daihongjie@swu.edu.cn

面积大、离子交换能力强等特点^[11]；皂土是一种主要由蒙脱石黏土矿物组成的铝层状硅酸盐黏土，吸附性能好且价格较低。二者在吸附剂领域均具有较好的应用前景^[12]，但皂土的粉体特性使其直接作为吸附剂会对水体产生二次污染。已有研究^[10,13]表明，皂土表面的羟基有利于形成氢键，通过氢键作用与多糖复合制备水凝胶可有效改善水凝胶的内部结构，获得性能优良、成本低且环保的吸附剂。值得注意的是，在以水凝胶为吸附剂处理废水时，涉及到吸附剂与液体的固液分离问题，传统的高速离心或过滤分离在实际应用中存在局限性，而通过对水凝胶进行赋磁处理形成磁性吸附剂，再结合外加磁场即可实现快速有效的固液分离^[14-16]。

基于此，本研究拟以碱/尿素体系溶解菠萝皮渣纤维素(PPC)并掺入皂土制备复合水凝胶，通过环氧氯丙烷(ECH)交联和原位负载磁性 Fe_3O_4 改善复合水凝胶结构和赋予磁性，重点研究皂土对复合水凝胶结构、溶胀性能和亚甲基蓝(MB)吸附性能的影响规律和相关机制，以期丰富纤维素基水凝胶吸附剂的制备途径和应用，拓宽果蔬加工余渣中纤维素的高值化利用途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

PPC,参考课题组前期研究方法制备^[4,9]。HCl、NaOH,成都市科隆化学品有限公司产；尿素、亚氯酸钠、ECH,重庆跃翔化工有限公司产；MB,国药集团化学试剂有限公司产。以上试剂均为分析纯。皂土(化学纯),上海申博化工有限公司产。

1.2 主要仪器与设备

Heraeus Multifuge X3R 型台式高速冷冻离心机,美国赛默飞世尔科技公司产；UV-2450 型紫外分光光度计,日本岛津公司产；PE20 型实验室 pH 计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司产；Spectrum 100 型红外光谱仪,美国珀金埃尔默股份有限公司产；S-3400 N 型扫描电子显微镜,日本日立公司产；STA 449F3 型同步热分析仪,德国耐驰有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 复合水凝胶的制备 将 4 g PPC 与 100 g 预

冷至 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NaOH/尿素/水(质量比 7 : 12 : 81)溶液混合,以 1500 r/min 的转速快速搅拌溶解。加入 0.8 g 皂土(预先用 20 mL NaOH/尿素/水溶液超声分散),在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌混合 30 min,然后滴加 12 mL ECH 搅拌 30 min,超声脱泡后分装在圆柱形模具中, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下交联反应 3 h。将形成的水凝胶在蒸馏水中多次洗脱,直至洗出液为中性。将水凝胶浸泡在含有 0.2 mol/L FeCl_3 和 0.1 mol/L FeCl_2 的溶液中 2 h,然后在 2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 2 h 原位嵌入 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,最后在蒸馏水中洗至中性,将该复合水凝胶命名为 MPPCH-C。按上述步骤制备未添加皂土的水凝胶,并命名为 MPPCH。

1.3.2 结构表征 1) 傅里叶转换红外光谱(FTIR):用红外光谱仪在 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内以 4 cm^{-1} 的分辨率扫描样品。

2) 扫描电镜(SEM):用扫描电子显微镜在 10 kV 加速电压下观察表面喷金样品的形貌。

3) 热重分析(TGA):采用同步热分析仪在 N_2 氛围下进行升温加热处理($30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$),升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,记录样品的 TG 曲线和 DTG 曲线。

1.3.3 溶胀性能测定 称取 50 mg 样品置于蒸馏水中进行溶胀,记录样品随时间变化的溶胀率,直至达到溶胀平衡。根据式①计算溶胀率/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$):

$$\text{溶胀率} = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (1)$$

其中, W_d 为样品的初始质量/g, W_t 为溶胀时间 t 后的样品质量/g。

1.3.4 染料吸附性能研究 称取 40 mg 干燥样品加入 20 mL MB(50 mg/L)溶液进行吸附,每隔一段时间测定剩余 MB 溶液在 664 nm 处的吸光度,直至达到吸附平衡。根据式②计算样品对 MB 的动态吸附量 Q_t /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$):

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

其中, C_0 和 C_t 分别为 MB 溶液的初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和吸附 t 后的实时质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为 MB 溶液的体积/L, m 为干燥样品的质量/g。

为考查染料质量浓度对吸附性能的影响,将样品浸入不同质量浓度(10~50 mg/L)的 MB 溶液中,

记录其平衡吸附量。

2 结果与分析

2.1 FTIR 分析

图 1 是皂土、PPC 和水凝胶 MPPCH、MPPCH-C 的 FTIR 图。由图 1 可知,皂土在 3600 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处分别出现 O—H (Al—OH) 和 O—H 伸缩振动吸收峰;在 1634 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 处分别出现 O—H 弯曲振动吸收峰和 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰;在 790 cm^{-1} 处出现 Si—O—Al 伸缩振动吸收峰^[17]。PPC 在 3300 cm^{-1} 处的吸收峰属于分子间/内强氢键吸收峰,在 2900 cm^{-1} 处属于 C—H 伸缩振动吸收峰。水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 在 $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处的 O—H 吸收峰较 PPC 更宽,表明水凝胶内部保水性更好,这可能归因于交联的纤维素网络结构^[18]。水凝胶在 2885 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1} 处分别属于 C—H 和 O—H 的弯曲振动吸收峰的强度增加,归因于掺入 ECH 交联网络与水凝胶的氢键相互作用增强^[19]。水凝胶在 1364 cm^{-1} 处出现的新吸收峰是由于 ECH 主链 C—O—C 基团的对称拉伸,证明 ECH 交联反应形成醚键^[20];在 625 cm^{-1} 处出现 Fe_3O_4 的 Fe—O 晶格振动吸收峰,表明 Fe_3O_4 在水凝胶内部原位再生成功。此外,MPPCH-C 出现了皂土的特征吸收峰,证实皂土在纤维素交联网络中成功嵌入。与 MPPCH 相比,MPPCH-C 在 $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 的 O—H 吸收峰宽度和强度发生变化,表明 PPC 与皂土之间存在氢键相互作用^[12,14]。

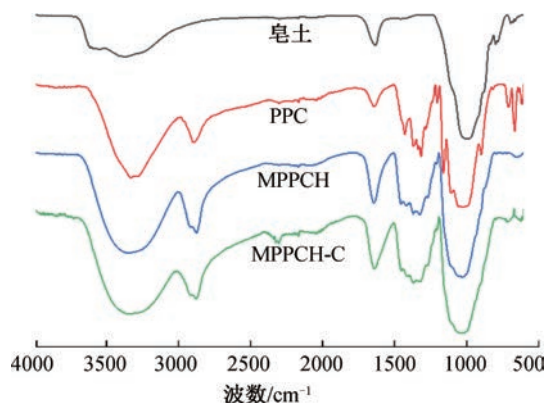


图 1 皂土、PPC 和水凝胶 MPPCH、MPPCH-C 的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of bentonite, PPC, and the hydrogels MPPCH, MPPCH-C

2.2 SEM 分析

图 2 是皂土、PPC 和水凝胶 MPPCH、MPPCH-C 的 SEM 图。由图 2 可知,皂土呈现细小的颗粒结构,表面结构较粗糙,这有利于增强其与纤维素基质的相互作用,提升吸附性能。PPC 呈现典型的棒状纤维结构,纤维表面较粗糙并出现多条纤维纤丝的聚集,属于典型的天然纤维簇结构。与 PPC 相比,水凝胶表面形貌结构已发生一定程度的变化,这是纤维素链的结构被破坏及发生溶解、交联和再生所致。与 MPPCH 相比,MPPCH-C 表面出现多孔褶皱结构,同时具有较多的细小颗粒,表明皂土改善了水凝胶的多孔交联网络结构,有利于吸附性能的提升。

2.3 TG 分析

图 3 是皂土、PPC、MPPCH 和 MPPCH-C 的 TG 和 DTG 曲线。由图 3a)可知,低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生的质量损失是吸附水或结合水蒸发所致,高于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生的质量损失是水凝胶发生热降解所致。皂土无明显的热降解峰,当加热至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,其残余质量约为初始质量的 85% ,具有极好的热稳定性。PPC 初始降解温度为 $275\text{ }^{\circ}\text{C}$,MPPCH 和 MPPCH-C 分别降低至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $228\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是纤维素氢键破坏导致结晶

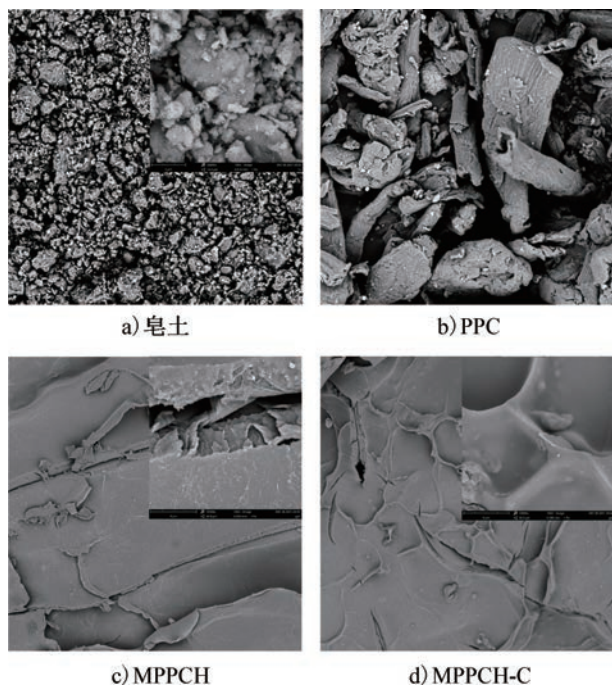


图 2 皂土、PPC 和水凝胶 MPPCH、MPPCH-C 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of bentonite, PPC, and the hydrogels MPPCH, MPPCH-C

度下降造成的。当加热至 600 °C 时, PPC、MPPCH 和 MPPCH-C 的残余质量分别约为初始质量的 5%、25% 和 46%。由图 3b) 可知, PPC、MPPCH 和 MPPCH-C 分别在 334 °C、290 °C 和 281 °C 出现最大降解峰。以上研究结果表明, 皂土可以提高水凝胶的热稳定性, 这与其能增强交联网络结构有关^[10,21], 与 S. Datta Chaudhuri 等^[22] 发现皂土可以提高丙烯酸接枝淀粉水凝胶热稳定性的研究结果一致。

2.4 溶胀性能分析

图 4 是水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 在蒸馏水中的溶胀动力学、 $\ln(F) - \ln(t)$ 和 $t/Q_t - t$ 关系曲线。由图 4a) 可知, 在溶胀初期, 水凝胶快速溶胀, 20 min 后接近溶胀平衡, MPPCH 和 MPPCH-C 在蒸馏水中平衡溶胀率约为 15 g/g 和 20 g/g, 与其他类似纤维素水凝胶溶胀性能接近^[23-24]。皂土中的亲水基团有利于提高水凝胶的溶胀性能, 同时皂土可促进水凝胶多孔结构形成并增加其表面粗糙度, 进一步提高水凝胶溶胀性能^[10]。在初始溶胀阶段 ($M_t/M_e < 60\%$), 水分子在聚合物网络中的传输可以基于扩散系数 n 进行描述 (如式③所示):

$$\frac{M_t}{M_e} = Kt^n \quad (3)$$

其中, M_t 和 M_e 分别表示水凝胶在溶胀时间 t 和溶胀平衡时的溶胀率/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); K 表示溶胀特征常数, n 表示溶剂的扩散指数。Fickian 扩散模型的 n 接近 0.5; 当 $n=0.5$ 时, 属于 Fickian 扩散, 表明水在水凝胶基质内的渗透率小于其分子链松弛率; 当 $n < 0.5$ 时, 属于 Quasi-Fickian 扩散, 表明水的渗透率远低于水凝胶链的松弛率; 当 $0.5 < n < 1$ 时, 属于 non-Fickian 扩散, 表明水凝胶溶胀时水渗透率与分子链松弛速度接近; 当 $n \geq 1$, 属于松弛平衡扩散, 即 Case II 扩散 ($n=1$) 或 Super-Case II 扩散 ($n > 1$) 模型, 是聚合物大分子链松弛控制过程, 此时存在渗透分子与水凝胶基质的相互作用^[25-26]。采用式③对图 4a) 中的初始溶胀数据进行拟合并绘制的 $\ln(F) - \ln(t)$ 关系曲线如图 4b) 所示, 相关参数如表 1 所示。由表 1 可知, 皂土改变了水凝胶表面和内部交联网络结构, 使水凝胶由 non-Fickian 扩散 (MPPCH) 转变为 Fickian 扩散 (MPPCH-C)^[25]。

采用 Schott 二阶动力学模型对水凝胶整个溶胀阶段进行分析, 如式④所示:

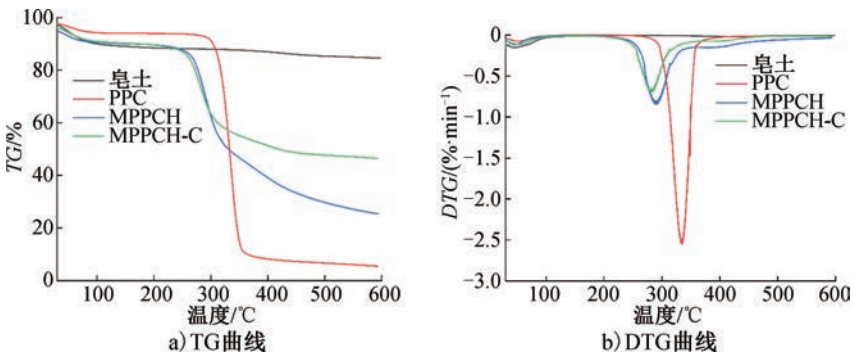


图 3 皂土、PPC 和水凝胶 MPPCH、MPPCH-C 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of bentonite, PPC, and the hydrogels MPPCH, MPPCH-C

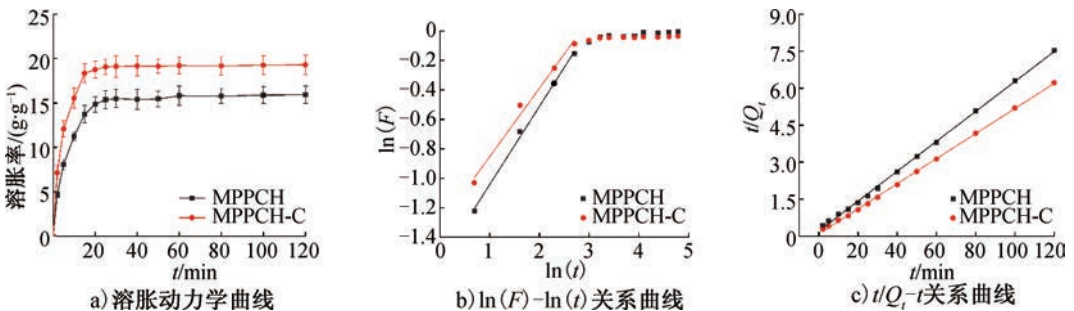


图 4 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 在蒸馏水中的溶胀动力学、 $\ln(F) - \ln(t)$ 和 $t/Q_t - t$ 关系曲线

Fig. 4 Swelling kinetic curves of the hydrogels MPPCH and MPPCH-C in distilled water, and the plots of $\ln(F)$ against $\ln(t)$ as well as the plots of t/Q_t against t for the hydrogels in distilled water

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (4)$$

其中, Q_e 和 Q_t 分别为水凝胶的平衡溶胀率和在溶胀 t 时的溶胀率/($g \cdot g^{-1}$); k 为初始溶胀速率常数/($g \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1}$)。由图 4c) 和表 1 可知, 模型相关系数 $R^2 > 0.999$, 模型拟合溶胀率 ($Q_{e, cal}$) 与实验值 ($Q_{e, exp}$) 非常接近, 说明当前水凝胶的整个溶胀进程符合 Schott 二阶动力学模型。

2.5 MB 吸附性能分析

2.5.1 吸附动力学

图 5 是水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 的 MB 吸附动力学、准一级和准二级动力学拟合曲线。由图 5a) 可知, MPPCH 和 MPPCH-C 在初始阶段 (<20 min) 对 MB 的吸附量快速增加, 这是水凝胶中初始阶段自由吸附位点较多造成的^[27]。吸附 30 min 后, 随着吸附位点的减少达到吸附平衡, MPPCH 和 MPPCH-C 对 MB 的平衡吸附量分别为 20.17 mg/g 和 41.23 mg/g。整个吸附过程可分为吸附剂外表面的初始吸附、染料分子扩散和吸附剂内表面的吸附(孔隙占据)3 个阶段^[28]。MPPCH-C 中皂土的可吸附基团、粗糙表面、交联网络结构和溶胀率均增加, 导致其对 MB 的吸附性能增强。

为探究吸附机理, 对图 5a) 的吸附数据采用准一级和准二级动力学模型进行拟合分析, 分别如式

⑤和⑥所示:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e'^2} + \frac{1}{Q_e'} \quad (6)$$

式中, Q_e' 和 Q_t' 分别为水凝胶对 MB 的平衡吸附量和吸附 t 时的吸附量/($mg \cdot g^{-1}$); k_1/\min^{-1} 和 $k_2/(mg \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1})$ 分别为准一级和准二级动力学常数。准一级和准二级动力学拟合曲线分别如图 5 b) 和 c) 所示, 相关参数见表 2。由图 5 b)、c) 和表 2 可知, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型具有更好的线性和相关系数 ($R^2 > 0.99$), 同时理论平衡吸附量 ($Q_{e, cal}'$) 与实验值 ($Q_{e, exp}'$) 更接近, 吸附过程更符合准二级动力学模型, 属于化学吸附过程, 可以通过染料阳离子与水凝胶有效吸附官能团之间的交换或共享电子控制吸附过程^[10]。

2.5.2 MB 初始质量浓度的影响

图 6 为 MB 初始质量浓度对水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 吸附性能的影响。由图 6 可知, 随着 MB 初始质量浓度增加, 水凝胶对 MB 的吸附量也随之增加。当 MB 初始质量浓度从 10 mg/L 增加到 50 mg/L 时, MPPCH 和 MPPCH-C 对 MB 的吸附量分别从 5.37 mg/g、10.83 mg/g 增加到 17.79 mg/g、38.13 mg/g。较高

表 1 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 在蒸馏水中的 Fickian 扩散模型和 Schott 二阶动力学模型参数
Table 1 Fickian diffusion and Schott second-order kinetic parameters of MPPCH and MPPCH-C in distilled water

水凝胶	Fickian 扩散模型			Schott 二阶动力学模型			
	R^2	K	n	$Q_{e, exp}/(g \cdot g^{-1})$	R^2	$Q_{e, cal}/(g \cdot g^{-1})$	$k/(g \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1})$
MPPCH	0.997 3	0.207 5	0.530 2	16.11	0.999 1	16.50	0.017 7
MPPCH-C	0.987 7	0.267 7	0.464 5	19.59	0.999 4	19.68	0.027 5

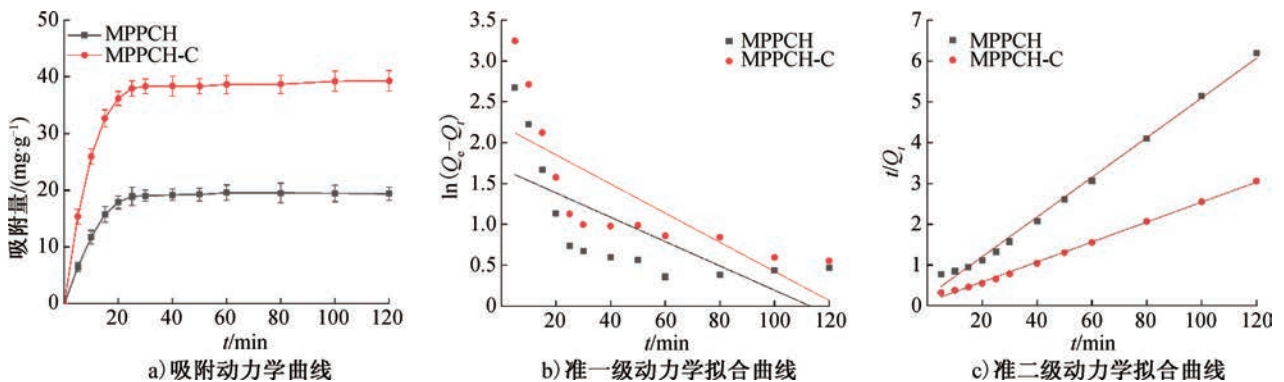


图 5 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 的吸附 MB 动力学、准一级和准二级动力学拟合曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic fitting curves, the effect of MB initial of the hydrogels MPPCH and MPPCH-C for MB adsorption

表2 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 吸附 MB 的准一级和准二级动力学模型参数
Table 2 Kinetic parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for MB adsorption of the hydrogels MPPCH and MPPCH-C

水凝胶	$Q'_{e,exp}/(mg \cdot g^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		R^2	$Q'_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q'_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$
MPPCH	20.17	0.500 7	5.37	0.034 3	0.995 0	20.58	0.010 1
MPPCH-C	41.23	0.584 1	9.08	0.041 0	0.997 7	40.98	0.006 1

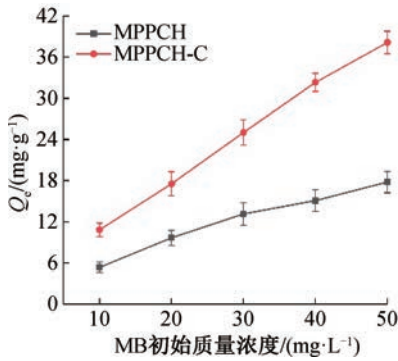


图6 MB 初始质量浓度对水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 吸附性能的影响

Fig. 6 The effect of MB initial concentration on the adsorption properties of hydrogels MPPCH and MPPCH-C

的染料初始质量浓度能够提供更强的质量浓度梯度推动力以克服染料分子吸附时的传质阻力,使染料充分占据固体吸附剂的吸附位点,促进吸附量增加^[27]。

2.5.3 吸附等温线 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对当前水凝胶吸附 MB 的过程进行拟合。其中,Langmuir 模型(式⑦)假定为单分子层吸附,具有吸附剂表面均匀、吸附位点有限和动态吸附平衡特性^[29]; Freundlich 模型(式⑧)假定为吸附剂表面不均匀的多分子层吸附^[30]：

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \quad (7)$$

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

式中, C_e 为水凝胶吸附后剩余 MB 质量浓度/ $(mg \cdot L^{-1})$; Q_{max} 为水凝胶对 MB 的饱和吸附量/ $(mg \cdot g^{-1})$; K_L 为与结合位点亲和力有关的常数/ $(L \cdot mg^{-1})$ 。 K_F 和 $1/n$ 分别是 Freundlich 模型中反映吸附容量和吸附强度的 Freundlich 常数。

图7是水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型。由图7和表3所

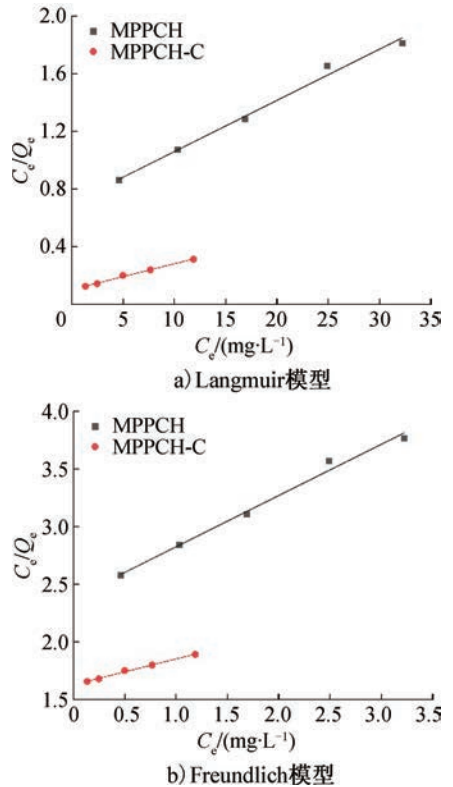


图7 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型

Fig. 7 Langmuir and Freundlich isotherm models of the hydrogels MPPCH and MPPCH-C

示吸附模型参数可知, Langmuir 模型的曲线拟合度更好,表明当前水凝胶对 MB 的吸附属于单分子层吸附过程。通过 Langmuir 模型进行拟合计算,水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 对 MB 的吸附属于饱和吸附量分别为 28.09 mg/g 和 55.87 mg/g,证明皂土有利于提高水凝胶的吸附性能。当前水凝胶的吸附性能已优于部分关于纤维素水凝胶吸附剂的报道^[27,31-33],具有一定应用潜力。

3 结论

本研究制备了具有磁性的菠萝皮渣纤维素/皂土复合水凝胶,考查了皂土对水凝胶结构、溶胀特性和 MB 吸附性能的影响,并阐明了相关机制。结果

表3 水凝胶 MPPCH 和 MPPCH-C 吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Table 3 The parameters of Langmuir and Freundlich models for MB adsorption by the hydrogels MPPCH and MPPCH-C

水凝胶	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	R^2	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})$	n
MPPCH	0.990 6	28.09	0.050 7	0.987 8	2.213 1	1.643 1
MPPCH-C	0.995 2	55.87	0.176 7	0.987 2	9.752 3	1.744 3

表明,添加皂土可诱导水凝胶表面出现更多的孔状结构和交联网络结构,使水凝胶的热稳定性、溶胀性能和 MB 吸附性能均得到明显改善;水凝胶在蒸馏水中的溶胀过程符合 Schott 二阶动力学模型,吸附 MB 过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。本研究有利于丰富果蔬皮渣高值化利用途径,对于构建纤维素/黏土类水凝胶吸附剂具有积极意义。后续研究可进一步通过化学改性途径改善该复合水凝胶的吸附性能,深入其结构-吸附机理相关性层面,掌握纤维素/黏土复合水凝胶结构和性能的共性规律。

参考文献:

- [1] 赵大洲. 改性香蕉皮对废水中 Pb^{2+} 的循环吸附性能研究[J]. 轻工学报, 2018, 33(4): 37-41.
- [2] 王光荣, 高世霞, 于晓锋, 等. 改性玉米芯对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(2): 56-62.
- [3] DAI H J, HUANG Y, ZHANG H, et al. Direct fabrication of hierarchically processed pineapple peel hydrogels for efficient Congo red adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230: 115599.
- [4] DAI H J, OU S Y, HUANG Y, et al. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application [J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1743-1756.
- [5] DAI H J, HUANG H H. Enhanced swelling and responsive properties of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel by the introduction of carclazyte [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(3): 565-574.
- [6] 行云逸, 黄惠华. 菠萝果肉纤维素水凝胶的制备及对益生菌的包埋与缓释分析[J]. 食品科学, 2021, 42(1): 8-14.
- [7] 关莹, 陈阁谷, 张冰, 等. 农林生物质材料基水凝胶的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 171-178.
- [8] HAMIDON T S, ADNAN R, HAAFIZ M K, et al. Cellulose-based beads for the adsorptive removal of wastewater effluents: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(3): 1965-2017.
- [9] DAI H J, HUANG H H. Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink for effective removal of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 148: 1-10.
- [10] DAI H J, HUANG Y, HUANG H H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185: 1-11.
- [11] 宁可心, 张婷, 王毅, 等. 黏土类吸附剂去除水中污染物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(8): 276-280.
- [12] SANTOSO S P, KURNIAWAN A, SOETAREDJO F E, et al. Eco-friendly cellulose-bentonite porous composite hydrogels for adsorptive removal of azo dye and soilless culture [J]. Cellulose, 2019, 26(5): 3339-3358.
- [13] WANG M Z, LI Y H, CUI M F, et al. Barium alginate as a skeleton coating graphene oxide and bentonite-derived composites: Excellent adsorbent based on predictive design for the enhanced adsorption of methylene blue [J].

- Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 611:629–643.
- [14] DAI H J, HUANG Y, ZHANG Y H, et al. Green and facile fabrication of pineapple peel cellulose/magnetic diatomite hydrogels in ionic liquid for methylene blue adsorption [J]. Cellulose, 2019, 26(6):3825–3844.
- [15] ZHANG H, LUAN Q, TANG H, et al. Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption on cellulose hydrogel assisted with Fe₂O₃ nanoparticles [J]. Cellulose, 2016, 24(2):903–914.
- [16] KAMEL S, EL-GENDY A A, HASSAN M A, et al. Carboxymethyl cellulose-hydrogel embedded with modified magnetite nanoparticles and porous carbon: Effective environmental adsorbent [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242:116402.
- [17] JIANG M W, NIU N, CHEN L G. A template synthesized strategy on bentonite-doped lignin hydrogel spheres for organic dyes removal [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285:120376.
- [18] SANTOSO S P, ANGKAWIJAYA A E, BUNDJAJA V, et al. Investigation of the influence of crosslinking activation methods on the physico-chemical and Cu(II) adsorption characteristics of cellulose hydrogels [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1):106971.
- [19] MOHAMED R R, ABU ELELLA M H, SABAA M W, et al. Synthesis of an efficient adsorbent hydrogel based on biodegradable polymers for removing crystal violet dye from aqueous solution [J]. Cellulose, 2018, 25(11):6513–6529.
- [20] ALAM M N, ISLAM M S, CHRISTOPHER L P. Sustainable production of cellulose-based hydrogels with superb absorbing potential in physiological saline [J]. ACS Omega, 2019, 4(5):9419–9426.
- [21] SANTIAGO F, MUCIENTES A E, OSORIO M, et al. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(1):1–9.
- [22] DATTA CHAUDHURI S, MANDAL A, DEY A, et al. Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel [J]. Applied Clay Science, 2020, 185:105405.
- [23] LIN F C, ZHENG J J, GUO W H, et al. Smart cellulose-derived magnetic hydrogel with rapid swelling and deswelling properties for remotely controlled drug release [J]. Cellulose, 2019, 26(11):6861–6877.
- [24] EMAM H E, SHAHEEN T I. Design of a dual pH and temperature responsive hydrogel based on esterified cellulose nanocrystals for potential drug release [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 278:118925.
- [25] BUENO V B, BENTINI R, CATALANI L H, et al. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2):1091–1099.
- [26] GHOBASHY M M, ELBARBARY A M, HEGAZY D E. Gamma radiation synthesis of a novel amphiphilic terpolymer hydrogel pH-responsive based chitosan for colon cancer drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 263:117975.
- [27] DAI H J, CHEN Y, MA L, et al. Direct regeneration of hydrogels based on lemon peel and its isolated microcrystalline cellulose: Characterization and application for methylene blue adsorption [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191:129–138.
- [28] DABROWSKI A. Adsorption-from theory to practice [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2001, 93(1):135–224.
- [29] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane

- surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9):1361-1403.
- [30] FREUNDLICH H. Over the adsorption in solution[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57(4):385-470.
- [31] SAFAVI-MIRMAHALLEH S, SALAMI-KALAJAHI M, ROGHANI-MAMAQANI H. Effect of surface chemistry and content of nanocrystalline cellulose on removal of methylene blue from wastewater by poly(acrylic acid)/nanocrystalline cellulose nanocomposite hydrogels[J]. *Cellulose*, 2019, 26(9):5603-5619.
- [32] CHEN X X, CHEN C, ZHU J. Facile preparation of cellulose-attapulgite nanocomposite hydrogel for dye adsorption[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 28(4):347-359.
- [33] BEYRANVAND N S, SAMIEY B, TEHRANI A D, et al. Graphene oxide-cellulose nanowhisiker hydrogel nanocomposite as a novel adsorbent for methylene blue[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(12):5558-5570.

Preparation and dye adsorption properties of pineapple peel cellulose/bentonite composite hydrogels

LUO Yuyuan¹, LI Xinya², LIANG Jiexiang², LIU Hongyang², DAI Difei¹, GUO Xiaoling², DAI Hongjie¹

1. *College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;*

2. *Chongqing Chaoyang Middle School, Chongqing 400700, China*

Abstract: The pineapple peel cellulose (PPC) was used as raw material to dissolve in an alkali/urea solution with incorporation of bentonite, then further chemically cross-linked and in-situ embedded with magnetic Fe_3O_4 to form composite hydrogels. The structure and dye adsorption properties of hydrogels were studied. The results confirmed the successful intercalation of bentonite and Fe_3O_4 in the hydrogels. The bentonite effectively improved the cross-linked porous network structure, thermal stability and swelling properties of the hydrogel. The bentonite also enhanced the methylene blue adsorption performance of the hydrogels, showing an increased saturated adsorption capacity from 28.09 mg/g to 55.87 mg/g. The adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir model, belonging to chemical adsorption and monolayer adsorption.

Key words: pineapple peel; cellulose; bentonite; composite hydrogel; dye; adsorption property

(责任编辑:杨晓娟)