



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209151 中图分类号 X703 文献标识码 A

孟佩佩, 张丹凤, 伦乐豪, 等. 多基团秸秆纤维对水体中铜/磺胺甲恶唑复合污染物的定量吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 390-403. [MENG Peipei, ZHANG Danfeng, LUN Lehao, et al. Quantitative adsorption behavior of copper/sulfonamides compound pollutants in aqueous solution by multi-groups straw fibers[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 390-403.]

多基团秸秆纤维对水体中铜/磺胺甲恶唑复合污染物的定量吸附性能

孟佩佩¹, 张丹凤², 伦乐豪², 苏耀明³, 张娜¹, 周倩雅², 章莉娟⁴, 郑刘春^{2,5,6,✉}

1. 暨南大学环境学院, 广州 511436; 2. 华南师范大学环境学院, 广州 510006; 3. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510655; 4. 华南理工大学, 化学与化工学院, 广州 510640; 5. 华南师范大学, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广州 510006; 6. 华南师范大学, 教育部环境理论化学重点实验室, 广州 510006

摘要 以秸秆纤维为研究对象, 通过醚化和接枝化修饰方法赋予其纤维结构的季胺基(-N⁺)、羧基(-COOH)等, 从而制备出多基团纤维材料(NCS)。在一元和二元吸附体系中, 考察了NCS对不同pH水体中铜/磺胺甲恶唑(SMZ-Cu)复合污染物的去除效果。Langmuir吸附等温线拟合结果表明, NCS对SMZ和Cu(II)的最大理论吸附量分别为59.76 mg·g⁻¹和4.71 mg·g⁻¹, 以及对络合物中SMZ和Cu(II)的最大理论吸附量分别为56.21 mg·g⁻¹和5.54 mg·g⁻¹。吸附过程也符合准二级动力学方程, 属于化学吸附。相比而言, NCS在一元吸附体系中更倾向单一吸附SMZ而不是Cu(II)。而且, 多重相互作用使NCS在二元吸附体系中主要吸附SMZ-Cu为主, 而不是单一污染物。密度泛函理论(DFT)计算不但验证了上述结果, 还定量地解释在单一吸附系统中, NCS的-N⁺结构中-COOH与SMZ中磺酰氨基结合最稳定, 而C-N则与Cu结合能最大; 在二元吸附体系中, 最主要的吸附结构是SMZ-Cu以Cu接近NCS方式, 而络合-解络合-再络合模式是该体系中Cu被吸附增加的原因。**关键词** 秸秆纤维; 铜/磺胺类抗生素复合物; 基团; 吸附行为; 定量计算

近年来, 重金属-有机物复合污染物广泛地存在水环境中。例如, 由于规模化、集约化养殖需求, 大量的抗生素类药剂和含重金属(Cu等)饲料被长期用于动物的治疗、预防和促进生长^[1-2]。然而, 绝大部分的药剂和含重金属饲料未能被充分利用, 而是通过畜禽粪便、尿液直接排入周边环境, 再经过土壤渗透和径流进入地表水或地下水^[3-5]。在此过程中, 富含羧基、羟基、氨基等基团或电子供体原子的抗生素分子极易与重金属离子发生络合反应, 形成结构稳定和毒性更强的复合污染物^[6]。而且, 与单一污染物相比, 这些复合污染物的吸附降解行为和生物利用度更复杂, 导致复合污染物的去除难度更大, 给生态环境安全和人类健康带来更加严峻的威胁^[7]。因此, 亟待研发去除水体重金属-抗生素复合污染的技术。

目前, 吸附法是最受关注的复合污染水体处理技术之一^[1]。其中, 吸附材料的性能优劣是高效去除复合污染物的关键^[8-9]。在众多的吸附材料中, 广泛存在、生物量巨大的植物纤维因具有多

收稿日期: 2022-09-26; 录用日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(52170035); 广东省重点领域研发计划项目(2019B110207001); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-201803-069); 广州市民生科技攻关计划项目(201803030001)

第一作者: 孟佩佩(1982—), 女, 硕士, 实验师, ppmengjnu@163.com; ✉通信作者: 郑刘春(1982—), 男, 博士, 副教授, zhengluchun@sclu.edu.cn

孔、比表面积大和无毒性的优点,从而成为极具潜力的重金属吸附材料。然而,纤维结构中大量的活性羟基被纤维分子内和分子间的氢键束缚,导致其吸附能力不尽如人意,并在实际应用中受到很大的限制^[10]。为此,CHEN等^[11]使用环氧氯丙烷醚化处理玉米秸秆纤维,使其对Cr(VI)的吸附量达到 $200.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;SUN等^[12]利用硬脂酸和丙烯酰胺接枝改性蔗渣纤维,将其吸附Hg(II)的容量提升到 $178\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;胡东英^[13]采用十二叔胺接枝修饰亚麻纤维,实现环丙沙星的最大吸附量为 $247.41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,醚化、接枝等改性技术不但可以破坏纤维的氢键结构,而且能够赋予更多的功能性基团,从而有效地改善材料吸附重金属和抗生素的性能^[14-16]。但是,上述纤维材料仅具备吸附去除单一污染物的性能,缺乏吸附重金属复合污染物的功能。究其原因,是因为重金属离子主要通过静电、配位络合和离子交换等作用被吸附到材料的亲水位点^[17-18]。而抗生素分子不仅与亲水位点之间产生氢键和静电作用,而且还会与疏水位点发生 π - π 相互作用等^[19-20]。而且,重金属离子和抗生素在水环境中还可以发生氧化还原反应和络合反应^[21],极易与吸附材料产生架桥作用,导致材料难以发挥吸附效果。由此可见,复合污染的复杂性对纤维醚化和接枝化改性方法提出了更高的要求。此外,改性纤维材料吸附重金属复合污染物的行为机制尚不清晰,尤其机理的定量阐述更是研究甚少。为此,非常有必要利用理论化学计算进一步量化其吸附行为机制,以期纤维吸附材料设计提供参考。

基于以上分析,本研究首先充分利用来源广泛的玉米秸秆纤维(RCS),通过环氧氯丙烷的醚化和次氨基三乙酸接枝方法,成功地制备出多基团修饰秸秆纤维(NCS)。然后,表征分析NCS材料的微观样貌、比表面积和元素基团,并考察了在不同pH值下NCS对SMZ、Cu(II)和SMZ-Cu络合物的吸附性能,再进一步拟合分析其吸附等温线和吸附动力学模型,定性分析吸附行为过程。最后,采用DFT理论计算定量分析NCS的吸附行为机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

材料选取广州市郊区的玉米秸秆(RCS)。经过择除残叶、洗涤附着的泥土砂石,以及在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干后,秸秆被粉碎成粉末,再筛分选取 0.45 mm 粒径的秸秆样品。实验采用的化学药品如硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO_3),购买于广州化学试剂厂。 N,N -二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, DMF)、环氧氯丙烷($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$, EPI)购买于天津大茂化学试剂厂。次氨基三乙酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$, NTA)、三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, PY)购买于安耐吉化学试剂厂。磺胺甲恶唑($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$, SMZ)购买于德国Dr.Ehrenstorfer公司。实验中的溶液均使用超纯水配制,化学试剂纯度均为分析纯,使用前没有经过进一步提纯。在实验室条件下,称取 0.3802 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体,加入去离子水溶解后定容至 100 mL 容量瓶,配制 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cu(II)储备液。另外,称取 0.2 g SMZ固体,加入 800 mL 超纯水,在水浴锅 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 30 min 。当溶液澄清和自然冷却到室温后,移液至 1000 mL 容量瓶定容得到SMZ储备液。其他浓度的SMZ溶液和Cu(II)溶液均通过稀释上述的储备液制得。

1.2 材料制备

1) 在NaOH溶液中完全浸泡秸秆样品,碱化处理 24 h ,使其充分去除大部分的木质素、半纤维素,并破坏纤维素的结晶区。再用去离子水洗涤至中性、过滤,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干恒重。

2) 称取 4 g 碱化样品,加入 60 mL DMF和 40 mL EPI。在磁力水浴锅中 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,搅拌反应 1 h 。再加入 20 mL PY,保持同样温度继续反应 1 h 。

3) 称取 7.6 g NaOH固体,用 40 mL 去离子水在烧杯配制浓NaOH溶液。然后,加入 17 g NTA,待完全溶解后,将混合溶液加入步骤2)的体系中,在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌反应 1 h 。

4) 反应结束后, 抽滤处理。再依次用去离子水、DMF、饱和 NaHCO_3 溶液冲洗。最后, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 所得产物为 NCS。

1.3 材料表征

利用扫描电子显微镜-能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS, Car Zeiss EVO LS10, INCA ENERGY 350, 英国) 观察材料表面形貌和测定元素含量。使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Nicolet 6700, 美国), 在扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 、分辨率为 2 cm^{-1} 的条件下获得材料功能性基团变化情况。运用全自动比表面 (积) 分析测试仪 (BET, Micromeritics TriStar II, 美国) 获取材料的表面积、平均孔径和总孔径数据。在 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi, 美国) 中, 采用功率 230 W 的单色 Al K alpha 光源测试材料表面元素的变化情况, 并定性分析材料的吸附行为。

1.4 性能测试

1) 溶液 pH 对吸附性能的影响实验。在单一吸附体系中, 称取 0.01 g NCS 于锥形瓶中, 加入 10 mL $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMZ 溶液 (pH 分别调至 2、3、5、6、8、11); 同样, 称取 0.01 g NCS 加入 10 mL $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液 (pH 分别调至 2、3、5、6)。在二元吸附体系中, 称取 0.01 g NCS 加入 10 mL SMZ (浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $\text{Cu}(\text{II})$ (浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的混合溶液 (pH 分别调至 2、3、5、6)。每个 pH 设置 3 组平行样, 在 298 K 、 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速的遮光摇床中反应 24 h 。反应结束后, 立即测定溶液的 pH 值、SMZ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。其中, 使用高效液相色谱仪 (HPLC, LC-10AT, 日本) 测定 SMZ 的浓度, 色谱条件为: Zorbax Eclipse Plus C18 型色谱柱 ($4.6\text{ }\mu\text{m}\times 150\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$); 流动相为甲酸溶液 (0.1% v:v): 乙腈=70:30; 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$; 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱温保持为 $30\text{ }^\circ\text{C}$; 检测波长为 269 nm 。测试前, 先对流动相进行脱气处理。然后, 将 SMZ 溶液经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚醚砜膜过滤后再放入进样口。测试时, 设置 SMZ 保留时间为 4.473 min 。同时, 使用原子吸收光谱分析仪 (AAS, ICE-3500, 美国) 测定 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。测试前, 将吸附后的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚醚砜膜过滤, 并使用 2% 稀硝酸稀释 20 倍后再测定。最后, 采用式 (1) 计算吸附剂的吸附容量^[22]。

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

式中: q_e 是平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别是初始和平衡时的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 是溶液体积, L ; m 是所用吸附剂的质量, g 。

2) 吸附等温实验: 在单一吸附体系中, 分别配制浓度为 10 、 30 、 50 、 70 、 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMZ 溶液, 以及浓度为 20 、 25 、 30 、 35 、 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液。在二元吸附体系中, 先设定 SMZ 浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 再设置 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度分别为 20 、 25 、 30 、 35 、 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液; 随后设定 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 再设定 SMZ 浓度分别为 10 、 30 、 50 、 70 、 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液。接着, 分别取上述溶液 10 mL 与 0.01 g NCS 在锥形瓶中进行摇瓶实验, 每个浓度设置 3 个平行样, 均在 298 K 、 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速的遮光摇床中反应 24 h 。反应结束后, 取上清液分别测定 SMZ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度。最后, 采用 Langmuir (式 (2)) 和 Freundlich (式 (3)) 模型拟合实验数据^[22]。

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡时吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时吸附浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Q_{\max} 为最大理论吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, 一般与吸附键结合能有关; K_F 为 Freundlich 吸附常数, $\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$; $\frac{1}{n}$ 为与温度相关的常数; K_F 和 $\frac{1}{n}$ 都反映吸附非线性程度和吸附机理存在的差异。其中, $\frac{1}{n}$ 与吸附难易程度有关。

3) 吸附动力学实验: 在单一吸附体系中, 配制浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 200 mL 的 SMZ 溶液, 以及配制浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 200 mL 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 溶液。在二元吸附体系中, 配制 200 mL 含 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SMZ 和 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{II})$ 的混合溶液。在上述体系中分别加入 0.2 g NCS, 设置反应时间为 0 、 0.1 、 0.25 、 0.5 、 1 、 3 、 6 、 12 、 24 h , 再测定 SMZ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。最后, 采用准一级动力学方程(式(4))和准二级动力学方程(式(5))对所得实验数据进行拟合^[22]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: q_t 为在 t 时刻的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为取样时间, h ; k_1 为准一级吸附动力学方程吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附动力学方程吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

1.5 理论计算

采用 Materials Studio 2017 R2 的 Dmol³ 模块开展密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算定量吸附机理。基于第一性原理和 DFT 考察了平衡构型和结合能, 利用基于广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数。其中, 电子自洽场收敛值 (SCF tolerance) 为 $2.6255 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 收敛容差值为 $2.6255 \times 10^{-2} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0.05 nm (最大位移) 和 $52.51 \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{nm})^{-1}$ (最大力)。考虑到溶剂化效应, 选择介电常数为 78.54 (水) 的类导体屏蔽模型 (COSMO) 来模拟水层包裹的结构。电子基础集选定为双数值极化 (DNP 3.5), DFT-D 校正选择过渡状态 (TS) 方案。正式旋转用作初始状态, 并且旋转无限制模式用于执行计算。采用全电子核心处理和优良质量。通过式(6)计算不同吸附质在吸附剂上的结合能^[23]。

$$E = E_{\text{ab}} - E_{\text{a}} - E_{\text{b}} \quad (6)$$

式中: E_{ab} 是吸附后的复合物的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{a} 和 E_{b} 分别是吸附质和吸附剂的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料 SEM-EDS 表征分析

NCS 和 RCS 的微观样貌如图 1 所示。与 RCS 相比, NCS 的表面沟壑更加明显和粗糙, 具有不均匀且凸起的珠粒样貌, 表明材料具有较多的表面吸附位点 (图 1(b) 和图 1(g))。吸附后, NCS 表面产生一些晶体物 (图 1(c)~(e) 和图 1(h)~(j))。这可能是由于 Cu 和 SMZ 与 NCS 表面的基团形成配位或氢键而出现结晶现象^[24]。EDS 能谱分析结果表明: 在一元吸附体系中, NCS 的 Cu 和 S 含量分别由

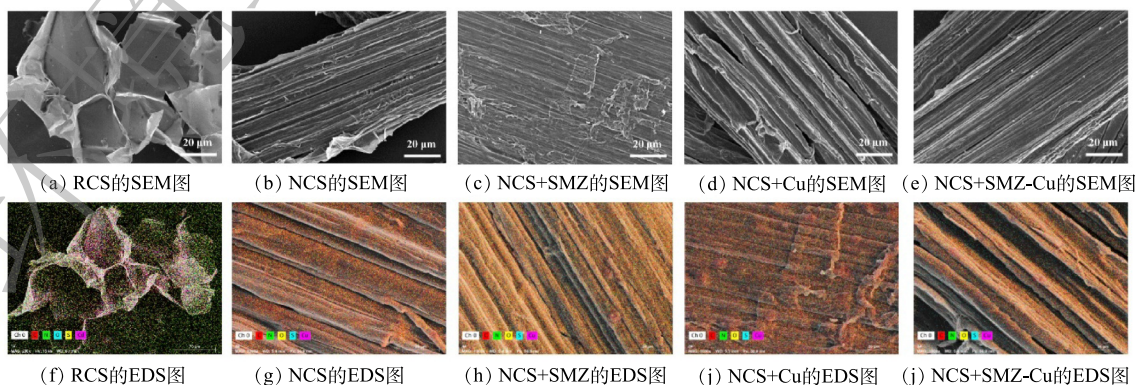


图 1 材料的 SEM 与 EDS 图

Fig. 1 SEM and EDS images of materials

0.02%和0.84%增加到4.41%和1.40%；而在二元吸附体系中，Cu和S含量则增加到2.0%和1.96%(表1)。其中，S来源于SMZ中的磺酰胺基团(-SO₂NH-)，这表明NCS吸附Cu(II)和SMZ的效果显著。RCS、NCS吸附前后的比表面积、总孔隙体积和平均孔径结果表明：NCS的比表面积和总孔隙体积均有明显的下降，这说明NCS吸附过程不同于多孔吸附材料，物理吸附不是其主要吸附行为。此外，与单一吸附Cu相比，二元吸附体系的比表面积和总孔隙体积都略微增加，则说明体系中SMZ结构可能会增加材料对Cu的吸附位点，从而促进NCS对Cu的吸附。

表1 材料的SEM-EDS和BET数据
Table 1 SEM-EDS and BET data of materials

材料类型	C含量/%	N含量/%	O含量/%	S含量/%	Cu含量/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
RCS	51.43	4.67	42.72	0.52	0.66	2.670	2.3×10 ⁻³	2.670
NCS	63.03	4.24	31.89	0.84	0.02	0.924	1.53×10 ⁻⁴	6.028
NCS+SMZ	62.15	2.69	33.73	1.40	0.03	2.063	6.78×10 ⁻⁴	29.310
NCS+Cu	66.67	0.42	28.28	0.22	4.41	1.564	5.08×10 ⁻⁴	5.444
NCS+SMZ-Cu	60.81	2.80	32.43	1.96	2.00	1.880	5.2×10 ⁻⁵	4.257

2.2 材料FTIR表征分析

材料表面的功能性基团变化如图2的红外图谱所示。在2920 cm⁻¹和1050 cm⁻¹附近属于RCS纤维素的—CH和C—O—C基团，而在2997 cm⁻¹附近的谱带是纤维素和半纤维素的—OH基团^[25-26]。吸附前的NCS在1740 cm⁻¹和1369 cm⁻¹附近形成C=O的伸缩振动小峰^[27]，而在1320 cm⁻¹处是C—N的伸缩峰，以及在3280~3380 cm⁻¹和1590~1640 cm⁻¹均出现季铵盐(—N⁺)的特征吸收峰^[28-29]。由此可见，NCS结构具有—COOH和含N基团。其中，含N基团可能分为2种：一种是由于NTA接枝程度的差异性而形成的—N⁺基团，另一种是C—N结构。吸附后这些NCS的特征峰都发生明显的变化，说明含N基团和—COOH基团均参与NCS对Cu(II)和SMZ的吸附过程。

2.3 材料XPS定性分析

XPS表征结果如图3所示。对于N1s，在402.25 eV属于NCS的-N⁺特征峰，而399.67 eV处则为中性胺C—N的特征峰^[30-31]，即NCS存在N⁺结构和C—N结构，这进一步印证了FTIR的表征结果。在单一吸附体系中，在吸附SMZ后，NCS的—N⁺峰和C—N峰分别移至401.85 eV和398.99 eV，而在399.88 eV处为SMZ的特征峰—NH。当Cu(II)被吸附后，NCS的C—N峰移动到399.36 eV，-N⁺峰则偏移至402.00 eV，这表明Cu(II)通过配位反应与C—N和—N⁺相互作用^[18]，而SMZ可分别通过氢键和静电作用与—N⁺以及C—N发生结合^[32]。在二元吸附体系中，各个峰的位置都发生了显著偏移，这是多重相互作用叠加在NCS吸附过程的效果^[18]。总的来说，无论是一元还是二元吸附体系，NCS的—N⁺特征峰发生偏移，这意味着在吸附过程中—N⁺基团附近的结构发生变化(图3(a)~(d))。对于O1s，NCS在单一吸附体系中分别吸附SMZ和Cu(II)后，其—COO—的特征峰(532.83 eV)^[33]分别偏移至532.45 eV和532.75 eV(图3(e)~(g))。但是，该特征峰在二元吸附体系中几

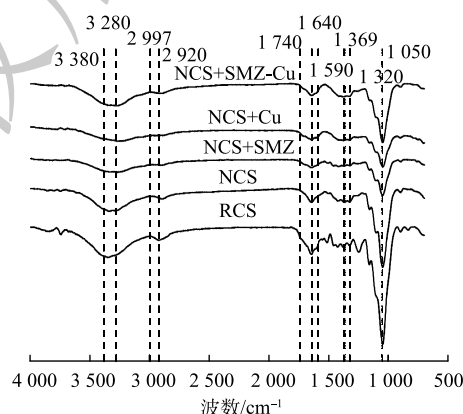


图2 不同吸附体系的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of different adsorption systems

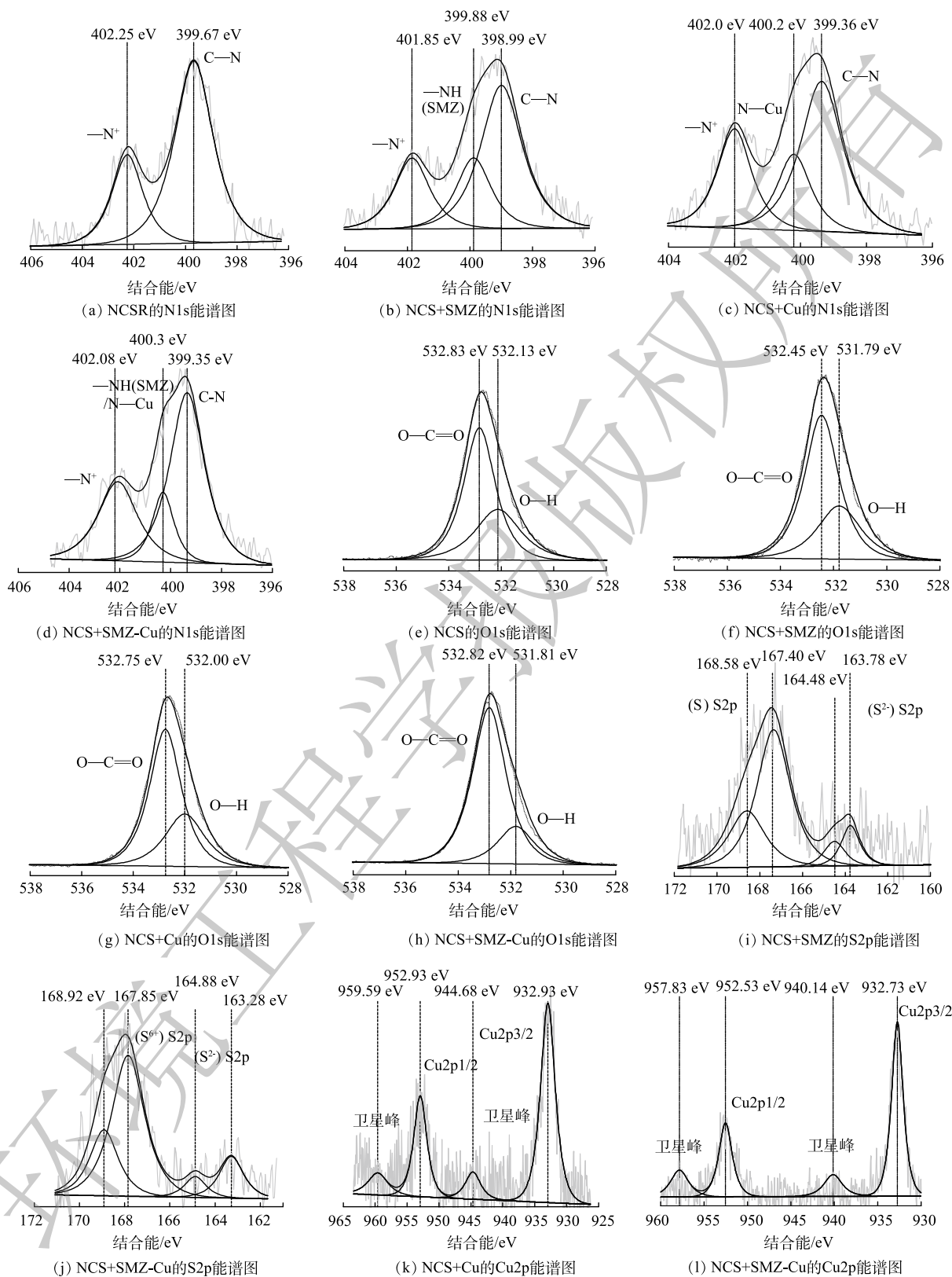


图 3 NCS 吸附前后的 N1s、O1s、S2p 和 Cu2p 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of N1s, O1s, S2p and Cu2p before and after NCS adsorption

乎发生没有偏移 (532.82 eV)(图 3(h))。N1s 和 O1s 的分峰结果表明：在单一吸附体系中，相比于 Cu(II)，NCS 对 SMZ 的吸附性能更好。在二元吸附体系中，NCS 主要为吸附 Cu 与 SMZ 的络合物，而不倾向吸附单一污染物。此外，在 2 个体系中均出现 Cu 的新峰，即 952 eV 附近的 Cu2p_{1/2} 和 932 eV 附近 Cu2p_{3/2}(图 3(i) 和 图 3(j))，以及 SMZ 中 S 的新峰，即 168 eV 附近的 (S⁶⁺) S2p 和 163 eV 附近的 (S²⁻) S2p^[4,34]。这充分说明 NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 具有良好的吸附效果 (图 3(k) 和 图 3(l))。

2.4 材料的吸附性能

单一的 SMZ 在不同 pH 下具有不同的形态结构。如图 4(a) 所示，在强酸性条件下，SMZ 的碱性氨基 (-NH₂) 获得一个 H⁺，会发生质子化变成 SMZ⁺。在 pH 大约为 4 时，SMZ⁺ 的碱性氨基 (-NH₃⁺) 失去一个 H⁺，会发生第 1 步去质子化变为 SMZ⁰。当 SMZ⁰ 中 N1 位上的酸性亚氨基 (-NH-) 失去一个质子时，则会发生第 2 步的去质子化变为 SMZ⁻。如果 SMZ 与 Cu(II) 同时存在时，SMZ 结构中 N1 上的 -NH- 可发生去质子化，极易通过磺酰胺氮与 Cu(II) 在 N1 上进行络合；或者通过磺胺氧 (S=O)，即 N1 上的 N 和磺胺基上 O 位点与 Cu(II) 发生络合作用。当 pH=4.5 时，已有 SMZ-Cu 络合物存在。随 pH 增大，SMZ-Cu⁺ 所占比例逐渐增大。当 pH=7.0 时，SMZ-Cu⁺ 约占 SMZ 总形态分布的 10%^[35]。同时，Zeta 电位分析显示 NCS 的表面基本带正电荷 (图 4(b))，这可能会导致重金属离子与有机物分子的竞争吸附^[36]。由此可见，水体 pH 会对 NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 的吸附性能产生重要的影响。

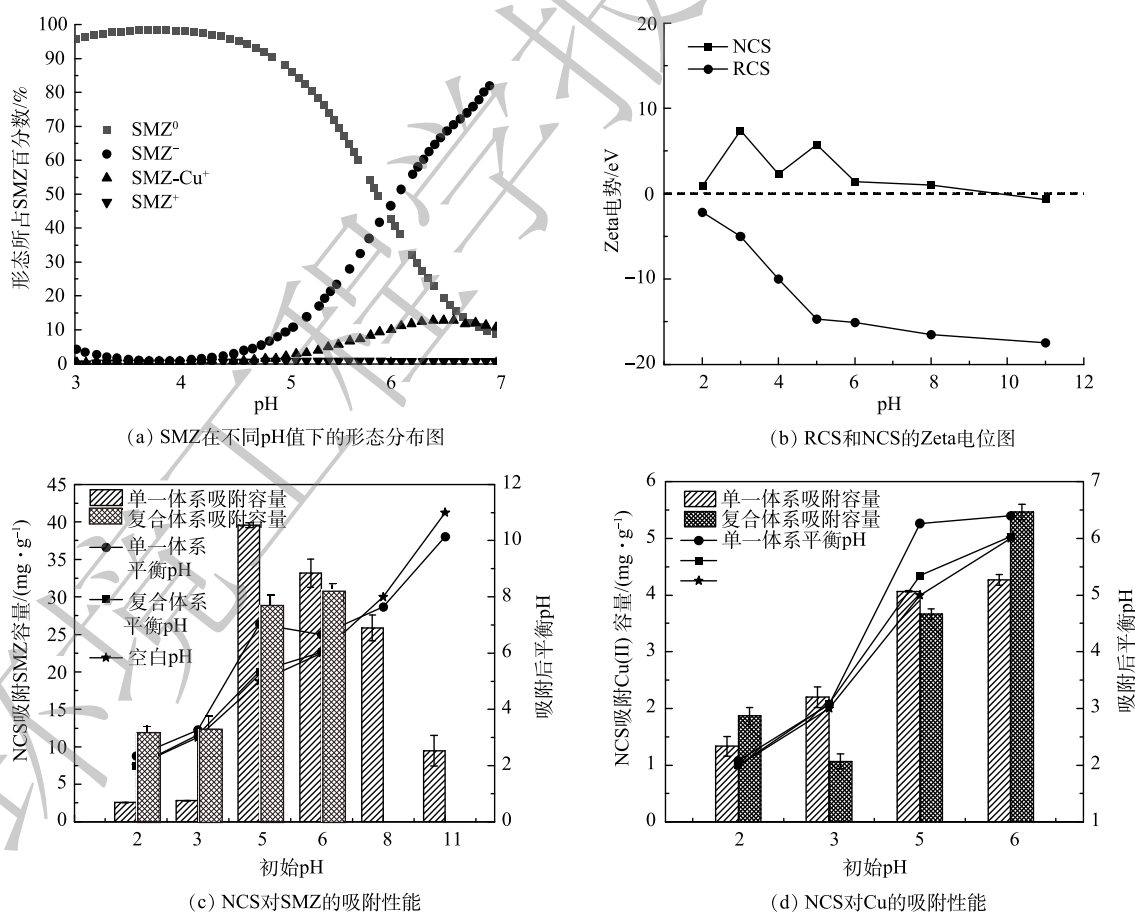


图 4 不同 pH 下 SMZ 的形态分布，NCS 的 Zeta 电位情况和在单一和二元吸附体系中 NCS 的吸附性能

Fig. 4 Distribution of SMZ forms at different pH, Zeta potential of NCS, adsorption properties of NCS in single and binary adsorption systems

在一元吸附体系中, NCS 在强酸性 ($\text{pH}=2\sim 3$) 条件下仅有少部分的 SMZ 吸附量。这是由于质子化作用使其表面官能团的氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用被抑制, NCS 只能依靠较弱的疏水作用和静电作用来吸附 SMZ^[37]。随着 pH 增大, NCS 吸附量也迅速增大, 并在 pH 为 5 时达到最大吸附量 $39.55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此时, 溶液中 SMZ^0 和 SMZ^- 的比例相应增大, 静电作用、氢键包括阴离子辅助氢键作用的协同效果最强。随后 pH 升到 11 时, 逐渐增多的氢氧根离子使 NCS 表面的官能团逐渐去质子化, 而 SMZ 完全以 SMZ^- 的形式存在。因此, 静电斥力的增大和氢键作用的减弱导致吸附量降低^[31]。在二元吸附体系中, Cu(II) 的存在会抑制 NCS 吸附 SMZ, 尤其在强酸溶液中的抑制程度更高。这主要归结于 Cu(II) 和 SMZ^0 对亲水性吸附位点的竞争关系。在较高 pH 时, 氢键作用极大地促进对 SMZ 的吸附。然而, Cu(II) 对这些位点的亲和力更强, 即配位络合作用强于氢键作用^[18], 这会减弱 NCS 对 SMZ 的吸附能力 (图 4(c))。

随着 pH 从 2 升至 5, NCS 在一元吸附体系中对 Cu(II) 的吸附量显著提升。当 pH 由 5 增至 6 时, 其吸附量增长逐渐变缓, 并在 pH 为 6 时达到最大值 $4.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为强酸性环境下大量的 H^+ 会与 Cu(II) 竞争 NCS 表面基团的吸附位点。与此同时, 其表面基团的质子化作用也会抑制 NCS 与 Cu(II) 的配位络合作用。在二元吸附体系中, SMZ 对 Cu(II) 的吸附性能具有明显的促进作用, 这是 SMZ 静电屏蔽效应引起的结果^[18,36] (图 4(d))。

总的来看, NCS 更倾向于吸附 SMZ, 进而在二元吸附体系中可促进对 Cu(II) 的吸附性能。相反, NCS 吸附 Cu(II) 的能力较弱, 故在二元吸附体系中 Cu(II) 会较小程度上抑制 NCS 对 SMZ 的吸附。这与 XPS 表征结果一致。在图 4(c) 和图 4(d) 中, 对比空白样品, 在初始 pH 小于 5 时, NCS 吸附后的溶液平衡 pH 没有发生明显变化。而当初始 pH 为 5 时, 平衡 pH 均有所升高, 而单一吸附体系的平衡 pH 提高最大。这是因为在单一吸附体系中, NCS 表面吸附位点可同步提供给 Cu(II) 和 H^+ , 他们之间的竞争吸附关系较弱; 而 SMZ 的存在则会吸附一部分的 H^+ 。在二元吸附体系中, 平衡 pH 的变化相对较小, 这可能与 SMZ 络合作用有关。

2.5 材料的吸附等温模型和吸附动力学模型

整体来看, NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 的吸附是一个快速吸附过程。如图 5 所示, 在前 1 h 内, NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 的吸附量达到总吸附量的 90% 以上, 随后缓慢增长, 直至 6 h 后达到吸附平衡。在这个过程中, NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 的吸附等温线拟合结果及相关参数如图 5(a)~(b) 和表 2 所示。相比于 Freundlich 方程, Langmuir 方程可更好地拟合 NCS 对 Cu(II) 和 SMZ 的吸附数据。结果表明, NCS 在单一吸附体系中对 SMZ 和 Cu(II) 的最大理论吸附量分别为 $59.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在二元吸附体系中的最大理论吸附量分别可以达到 $56.21\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.54\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见, NCS 能够适应重金属-抗生素复合污染物的复杂环境行为且保持与一元吸附体系相同的吸附性能。吸附动力学模型及相关参数如图 5(c)~(d) 和表 3 所示。拟合结果表明: 准二级动力学方程的相关性 (R^2) 均大于采用准一级动力学方程的, 而且 Q_e 值也与实验值更接近, 这表明 NCS 对于单一污染物和复合污染物的吸附速率是与污染物浓度的二次方成正比关系, 其吸附过程主要是化学吸附^[22], 这与 NCS 中功能性基团的作用密切相关。

2.6 材料吸附行为定量分析

基于 XPS 的定性分析结果, NCS 表面的基团可作为 Cu(II) 和 SMZ 的吸附位点。为此, 将上述单一和二元吸附体系的吸附过程拟合到这些吸附位点, 再通过结合能 (BE) 的计算分析, 能够更好地定量阐明每个位点对吸附的贡献。一般来说, BE 的绝对值越高, 结合能就越高, 表明吸附剂与吸附质的结合力越强^[23]。如图 6(a)~(d) 所示, NCS 结构中的 6 个代表性结合位点 (1~6 号) 为吸附 SMZ 的位点, 5 个代表性结合位点 (7~11 号) 归为吸附 Cu(II) 的位点。在单一吸附体系中, SMZ 中的磺酰胺氮和异恶唑环氮分别与 NCS 中 -N^+ 和 C-N 中的 -COOH 相互作用, 即 1~6 号结合位点均含

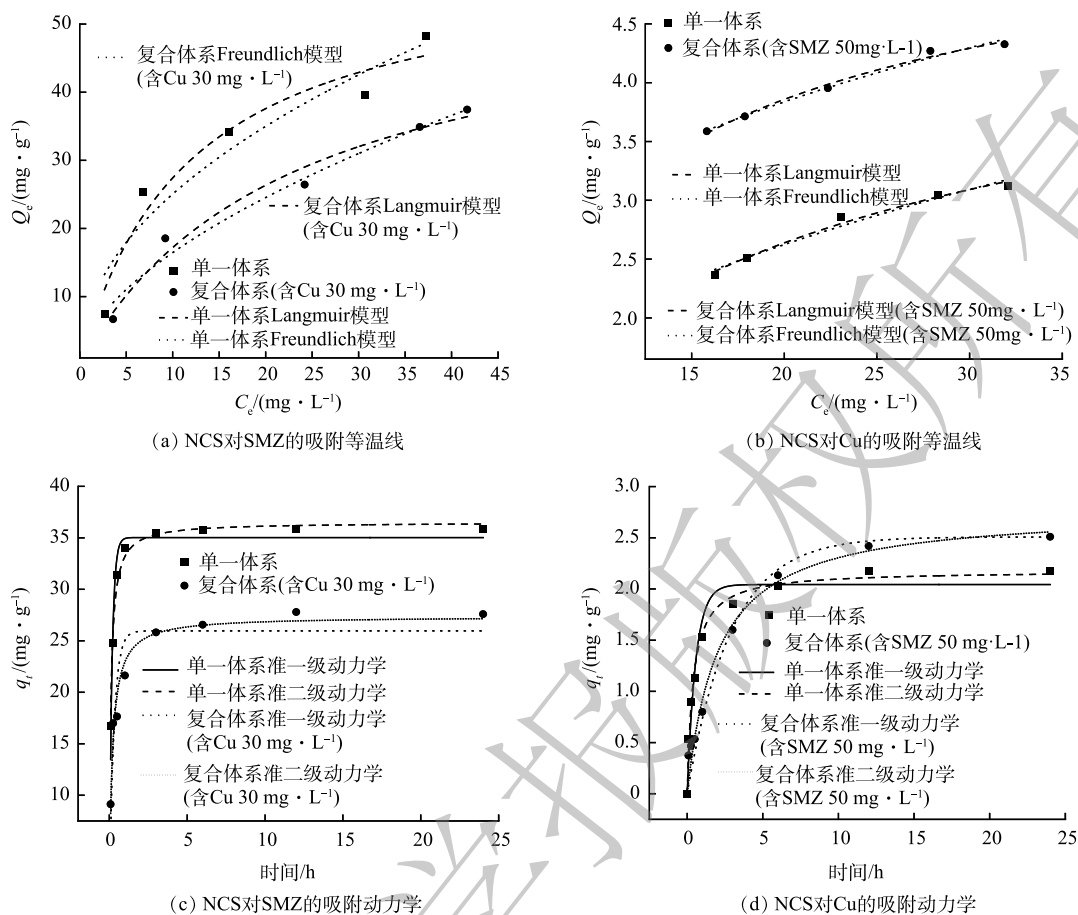


图5 在单一和二元吸附体系中NCS对SMZ和Cu(II)的吸附等温模型拟合及其吸附动力学模型拟合
 Fig. 5 Adsorption isotherm model fitting of SMZ and Cu(II) onto NCS, and their adsorption kinetic model fitting in single and binary adsorption systems

表2 Langmuir和Freundlich模型拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich model fitting constants

吸附体系	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
Cu(II)	4.71	0.064	0.986	0.778	0.405	0.972
Cu(II)(SMZ 50 mg·L ⁻¹)	5.54	0.115	0.991	1.662	0.279	0.986
SMZ	59.76	0.048	0.952	8.255	0.482	0.923
SMZ(Cu(II) 30 mg·L ⁻¹)	56.21	0.044	0.978	4.359	0.577	0.976

表3 准一级、准二级动力学模型拟合参数

Table 3 Pseudo-first-order and Pseudo-second-order model fittings constants

吸附体系	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
Cu(II)	2.043	1.772	0.960	2.179	1.167	0.991
Cu(II)(SMZ 50 mg·L ⁻¹)	2.508	0.344	0.975	2.774	0.177	0.984
SMZ	35.027	5.827	0.939	36.492	0.274	0.989
SMZ(Cu(II) 30 mg·L ⁻¹)	25.962	3.303	0.861	27.360	0.189	0.967

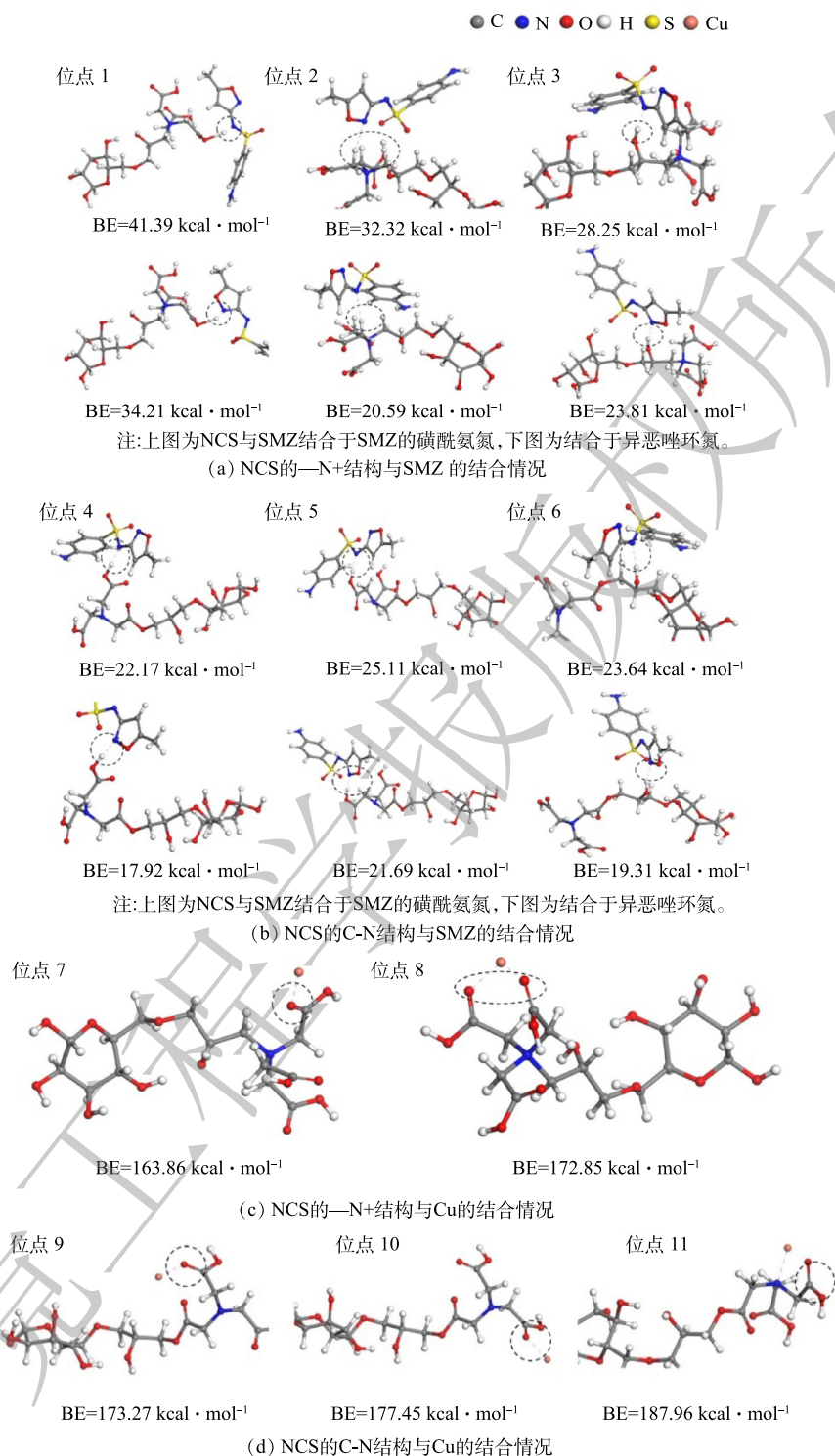


图 6 一元吸附体系中 NCS 吸附行为的 DFT 定量计算

Fig. 6 DFT quantitative calculation of NCS adsorption behaviors in single adsorption system

有上述 2 种可作用于 SMZ 的结构。其中, 1 号位点 (—N⁺结构中—COOH) 与 SMZ 中磺酰氨基的 BE 值最大 (41.39 kcal · mol⁻¹), 而其他不同位置的吸附位点 BE 值较小。同样, Cu 与 NCS 所有吸附位点的 BE 值相差不大, 最大的 BE 值 (187.96 kcal · mol⁻¹) 是 11 号位点, 即 C-N 与 Cu 的相互作用。尽管 NCS 吸附 Cu 的结构比吸附 SMZ 的更稳定, 但是吸附位点的不足导致 NCS 对 Cu(II) 的吸附容

量较低^[38-39], 而且NCS表面的正电荷与Cu(II)的排斥作用也阻碍吸附发生^[40]。

如图7(a)~(c)所示的二元吸附体系中, 相比于SMZ中磺酰胺氮Cu(II)形成络合($BE=53.14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), 异恶唑环氮与Cu(II)($BE=64.98 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)的络合会使整体结构更稳定。因此, SMZ-Cu络合物结构可设定为异恶唑环氮与Cu的结合方式。而且, 无论是以Cu端接近NCS的方式还是以SMZ端接近NCS的方式, NCS吸附SMZ-Cu络合物的结构都比单一吸附Cu或SMZ的BE值

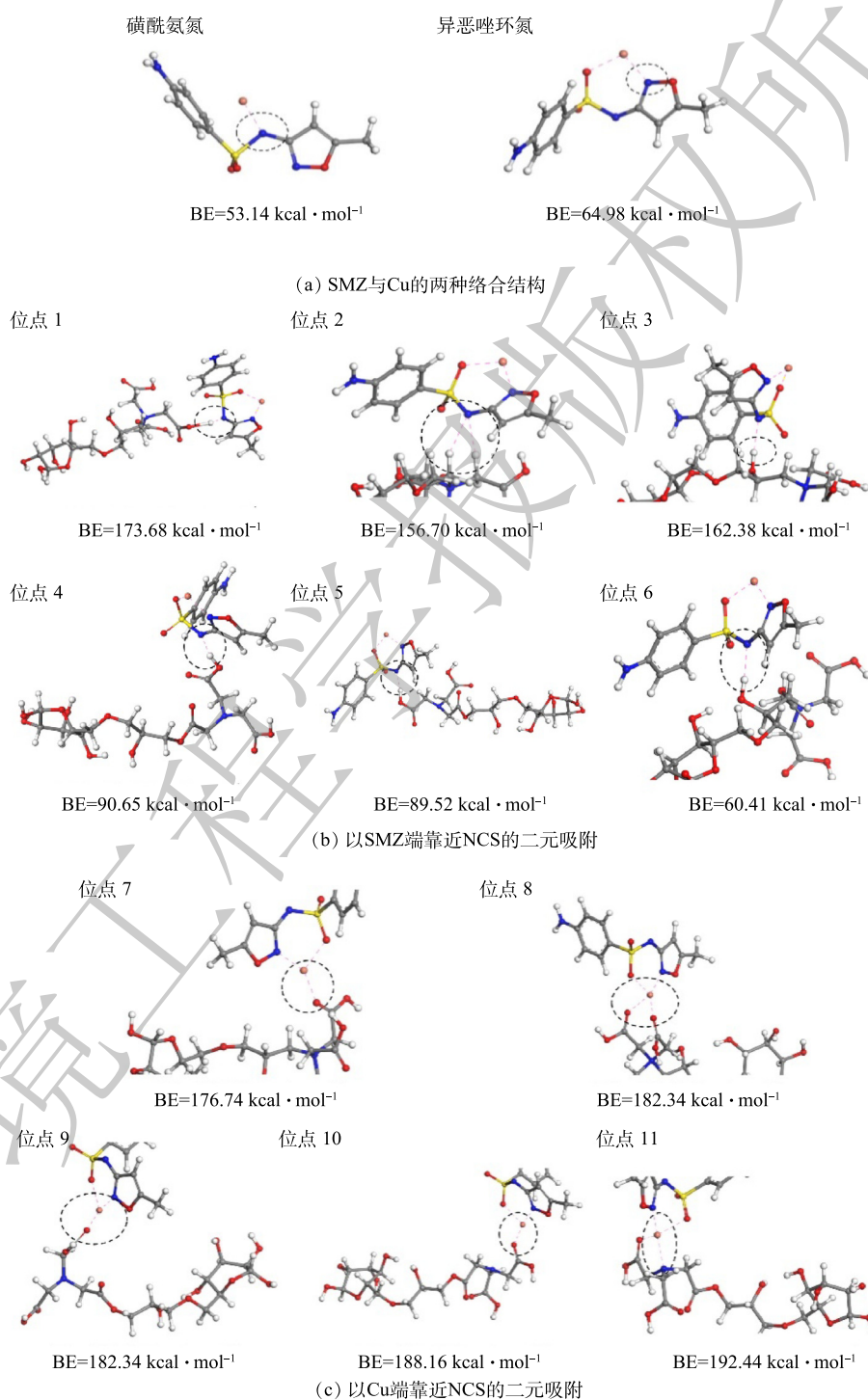


图7 二元吸附体系中NCS吸附行为的DFT定量计算

Fig. 7 DFT quantitative calculation of NCS adsorption behaviors in binary adsorption system

高。这是由于 SMZ 和 Cu(II) 只能利用 NCS 表面一小部分的吸附位点, 而 SMZ-Cu 络合物可利用绝大部分的吸附位点。因此, NCS 在二元吸附体系中以吸附 SMZ-Cu 络合物为主, 这也与 XPS 定性分析结果一致。进一步来看, SMZ-Cu 络合物以 Cu 接近 NCS 结合方式的 BE 值 (均 $>175 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 显然比以 SMZ 接近 NCS 结合方式的 BE 值 ($<175 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 更高。这意味着 NCS 主要是以 Cu 接近 NCS 的吸附结构存在^[41]。同时, NCS 在二元吸附体系中对 Cu 的吸附量有所增加, 是因为 SMZ 先与 Cu(II) 形成络合物以减少整体的正电性, 有利于 NCS 的静电吸附和络合。然后, NCS 与 SMZ-Cu 络合物的结合与络合物中 Cu 的络合为主, 而与 SMZ 的结合能较低。而且, 大量的 Cu(II) 还会破坏络合物的形态, 从而造成 SMZ 重新释放到溶液中 (即解络合效应)。接着, 释放出来的 SMZ 继续与 Cu(II) 发生络合效应形成 SMZ-Cu 络合物, 并再次被 NCS 通过络合作用所吸附。以此不断推进吸附进程, 直至 NCS 吸附 Cu(II) 达到最大容量。在此过程中, SMZ 不断的被释放和被吸附会引起其吸附量稍微降低, 因此, 导致 NCS 在二元吸附体系中对 SMZ 的吸附量 ($56.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 略低于单一吸附体系 ($59.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。这种吸附行为机制与前期研究的络合-解络合-再络合模式相符^[37]。综上所述, SMZ-Cu 络合物以 Cu 接近 NCS 的吸附结构更为稳定, 而以 SMZ 接近 NCS 的吸附结构更易发生变化, 导致络合-解络合-再络合的发生, 不但促进 NCS 对 Cu(II) 的吸附, 而且使得其吸附 SMZ-Cu 络合物的结构主要是以 Cu 接近 NCS 方式存在。

3 结论

1) 与 RCS 相比, NCS 因具有含 N 基团 ($-\text{N}^+$ 或 $\text{C}-\text{N}$) 和 $-\text{COOH}$ 基团, 从而表现出良好的吸附性能。其等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 即在单一吸附体系中, 并在 $\text{pH}=5$ 、固液比 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, NCS 对 SMZ 和 Cu(II) 的最大理论吸附量分别为 $59.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而在相同条件的二元吸附体系中, NCS 对络合物中 SMZ 和 Cu(II) 的最大理论吸附量分别为 $56.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而且, NCS 的吸附过程符合准二级动力学方程, 属于化学吸附, 这与其结构中的功能性基团密切相关。

2) 在单一吸附体系中, Cu(II) 与 NCS 中的含 N 基团 ($-\text{N}^+$ 基或 $\text{C}-\text{N}$) 和 $-\text{COOH}$ 发生配位作用, 而 SMZ 可通过氢键和静电相互作用与以上基团结合。相比而言, NCS 对 SMZ 的吸附亲和性要强于 Cu(II)。而在二元吸附体系中, 多重相互作用叠加效果导致 NCS 以吸附络合物 SMZ-Cu 为主, 不倾向对单一污染物的吸附。

3) 在单一吸附系统中, NCS 的 $-\text{N}^+$ 结构中 $-\text{COOH}$ 与 SMZ 中磺酰氨基结合最稳定; 而 $\text{C}-\text{N}$ 直接与 Cu 的相互作用最大。而在二元吸附体系中, SMZ-Cu 络合物以 Cu 位置接近 NCS 方式是最主要的吸附结构, 由此引起的络合-解络合-再络合模式导致 NCS 对 Cu 的吸附量增加, 但稍微降低了对 SMZ 的吸附效果。

参考文献

- [1] 徐西蒙, 陈远翔. 水体重金属-有机物复合污染的协同处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2020, 40(5): 467-473.
- [2] 徐舟影, 孟发科, 吕意超, 等. 抗生素与重金属复合污染废水处理的研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(11): 2686-2695.
- [3] JIA S Y, YANG Z, YANG W B, et al. Removal of Cu(II) and tetracycline using an aromatic rings-functionalized chitosan-based flocculant: enhanced interaction between the flocculant and the antibiotic[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 495-503.
- [4] YANG Z, JIA S Y, ZHANG T T, et al. How heavy metals impact on flocculation of combined pollution of heavy metals-antibiotics: a comparative study[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149: 398-406.
- [5] QIAN M, WU H, WANG J, et al. Occurrence of trace elements and antibiotics in manure-based fertilizers from the Zhejiang Province of China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 559: 174-181.
- [6] 马芳. 小麦秸秆及其纤维素的改性及吸附水体中 Pb(II) 和 As(V) 的机理研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2017.
- [7] YUAN L, YAN M, HUANG Z, et al. Influences of pH and metal ions

- on the interactions of oxytetracycline onto nano-hydroxyapatite and their co-adsorption behavior in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 101-113.
- [8] LU H, ZHU Z, ZHANG H, et al. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 276: 365-375.
- [9] YU J, XIONG J, CHENG B, et al. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6): 1968-1972.
- [10] 桑丰, 刚淑艳, 李佳, 等. 改性玉米秸秆对海水中Cr(VI)的吸附应用[J]. *河北渔业*, 2022(04): 1-5+13.
- [11] CHEN S H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 909-917.
- [12] SUN N, WEN X, YAN C J. Adsorption of mercury ions from wastewater aqueous solution by amide functionalized cellulose from sugarcane bagasse[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 108: 1199-1206.
- [13] 胡冬英. 两种季铵化纤维素的制备、表征及应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [14] YANG Y, ZHENG L, ZHANG T, et al. Adsorption behavior and mechanism of sulfonamides on phosphonic chelating cellulose under different pH effects[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121510.
- [15] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPÄÄ M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. *Water Research*, 2016, 91: 156-173.
- [16] LIU M, JIA L, ZHAO Z, et al. Fast and robust lead (II) removal from water by bioinspired amyloid lysozyme fibrils conjugated with polyethyleneimine (PEI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124667.
- [17] ZHAO F, REPO E, YIN D, et al. EDTA-cross-linked beta-cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10570-10580.
- [18] QIU H, LING C, YUAN R, et al. Bridging effects behind the coadsorption of copper and sulfamethoxazole by a polyamine-modified resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 422-429.
- [19] CHEN T, LIU F, LING C, et al. Insight into highly efficient core-removal of copper and p-nitrophenol by a newly synthesized polyamine chelating resin from aqueous media: competition and enhancement effect upon site recognition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13652-13660.
- [20] AHMED M, ZHOU J, NGO H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 112-126.
- [21] ZHOU Y, LIU X, TANG L, et al. Insight into highly efficient co-removal of p-nitrophenol and lead by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon: Performance and modelling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 80-87.
- [22] REN J, ZHENG L, SU Y, et al. Competitive adsorption of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) ions from acid mine drainage with zero-valent iron/phosphoric titanium dioxide: XPS qualitative analyses and DFT quantitative calculations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136778.
- [23] YU H, ZHENG L, ZHANG T, REN J, et al. Adsorption behavior of Cd (II) on TEMPO-oxidized cellulose in inorganic/ organic complex systems[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110848.
- [24] BEDIAKO J K, WEI W, KIM S, et al. Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 550-561.
- [25] ZHENG L, ZHANG S, CHENG W, et al. Theoretical calculations, molecular dynamics simulations and experimental investigation of the adsorption of cadmium(II) on amidoxime-chelating cellulose[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13714-13726.
- [26] ZHENG L, YANG Y, MENG P, et al. Adsorption of cadmium (II) via sulfur-chelating based cellulose: Characterization, isotherm models and their error analysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 209: 38-50.
- [27] ZHENG L, PENG D, MENG P. Promotion effects of nitrogenous and oxygenic functional groups on cadmium (II) removal by carboxylated corn stalk[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 201: 609-623.
- [28] KUMAR M, SINGH S, SHAHI V K. Cross-linked poly(vinyl alcohol)-poly(acrylonitrile-co-2-dimethylamino ethylmethacrylate) based anion-exchange membranes in aqueous media[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(1): 198-206.
- [29] 姚之侃. 叔胺两亲共聚物共混膜的制备及其过滤吸附功能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [30] HUANG B, LIU Y, LIU B, et al. Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe₃O₄@SiO₂-Chitosan/graphene oxide nanocomposite[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2017, 157: 576-585.
- [31] LI M, LIU Y, LIU S, et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitritotriacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 219-228.
- [32] LING C, LI X, ZHANG Z, et al. High adsorption of sulfamethoxazole by an amine-modified polystyrene-divinylbenzene resin and its mechanistic insight[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(18): 10015-10023.
- [33] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121470.
- [34] LI Z, LI M, WANG Z, LIU X. Coadsorption of Cu(II) and tylosin/sulfamethoxazole on biochar stabilized by nano-hydroxyapatite in aqueous environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122785.
- [35] 汪晨. 水中典型药物与重金属的络合行为[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [36] PUNAMIYA P, SARKAR D, RAKSHIT S, et al. Effect of solution

- properties, competing ligands, and complexing metal on sorption of tetracyclines on Al-based drinking water treatment residuals[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(10): 7508-7518.
- [37] ZHANG T, ZHENG L, YU H, et al. Solution pH affects single, sequential and binary systems of sulfamethoxazole and cadmium adsorption by self-assembled cellulose: Promotion or inhibition?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 124084.
- [38] WEI J, SUN W, PAN W, et al. Comparing the effects of different oxygen-containing functional groups on sulfonamides adsorption by carbon nanotubes: Experiments and theoretical calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 167-179.
- [39] SONG W, YANG T, WANG X, et al. Experimental and theoretical (责任编辑: 曲娜)
- evidence for competitive interactions of tetracycline and sulfamethazine with reduced graphene oxides[J]. *Environmental Science:Nano*, 2016, 3(6): 1318-1326.
- [40] HOSSAIN M R, HASAN M M, NOOR-E-ASHRAFI, et al. Adsorption behaviour of metronidazole drug molecule on the surface of hydrogenated graphene, boron nitride and boron carbide nanosheets in gaseous and aqueous medium: A comparative DFT and QAIM insight[J]. *Physica E*, 2021: 126.
- [41] LI S, WANG F, PAN W, et al. Molecular insights into the effects of Cu(II) on sulfamethoxazole and 17 β -estradiol adsorption by carbon nanotubes/CoFe₂O₄ composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 995-1002.

Quantitative adsorption behavior of copper/sulfonamides compound pollutants in aqueous solution by multi-groups straw fibers

MENG Peipei¹, ZHANG Danfeng², LUN Lehao², SU Yaoming³, ZHANG Na¹, ZHOU Qianya², ZHANG Lijuan⁴, ZHENG Liuchun^{2,5,6,*}

1. College of Environment, Jinan University, Guangzhou 511436, China; 2. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou 510655, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 5. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Guangzhou 510006, China; 6. MOE Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author, E-mail: zhengliuchun@senu.edu.cn

Abstract Straw fiber was selected as the research object, and then multigroup fiber materials (NCS) were prepared by endowing quaternary amine groups (-N⁺) and carboxyl groups (-COOH) onto fiber structures through etherification and grafting modification methods. In the single and binary adsorption systems, the removal effects of NCS on copper/sulfamethoxazole (SMZ-Cu) combined pollutants in water at different pHs were investigated. The fitting results of Langmuir adsorption isotherms showed that the maximum theoretical adsorption capacities of NCS to SMZ and Cu (II) were 59.76 mg·g⁻¹ and 4.71 mg·g⁻¹, respectively, and the maximum theoretical adsorption capacities of SMZ and Cu (II) in the complex were 56.21 mg·g⁻¹ and 5.54 mg·g⁻¹, respectively. The adsorption process also conformed to the pseudo-second-order kinetic equation, and belonged to chemical adsorption. In contrast, NCS was more likely to adsorb SMZ than Cu(II) in the single system. Moreover, the multiple interactions caused NCS to mainly adsorb SMZ-Cu in the binary system rather than a single pollutant. Density functional theory (DFT) calculations not only verified the above analysis, but also quantitatively explained the following results in the single adsorption system: In the -N⁺ structure of NCS, -COOH had the most stable binding energy with sulfonamide nitrogen in SMZ, while C-N had the largest binding energy with Cu. In the binary adsorption system, the most dominant adsorption mechanism was that SMZ-Cu approached NCS in the form of Cu, and the complexation-decomplexation-complexation mode was the reason for increasing Cu adsorption.

Keywords straw fiber; copper/sulfa antibiotic complex; groups; adsorption behavior; quantitative calculation