

纤维素/海藻酸铁@聚多巴胺复合凝胶球的制备及其光催化还原 Cr^{6+} 的性能

王雯, 黄祖强, 张燕娟, 胡华宇*

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:采用机械活化协同 FeCl_3 对纤维素进行预处理, 通过离子交换法及聚多巴胺(PDA)修饰制备纤维素/海藻酸铁@PDA复合凝胶球并作为催化剂应用于光催化还原 Cr^{6+} 。通过 SEM、比表面积及孔隙度、抗压强度以及 UV-Vis-NIR 等对凝胶球的稳定性以及可见光吸收性能进行表征, 考察溶液初始 pH、质量浓度以及催化剂质量浓度对光催化还原 Cr^{6+} 的影响。结果表明, 纤维素/海藻酸铁@PDA 凝胶球为多孔网状结构, 具有优异的抗压性能以及可见光吸收能力。在 pH 为 3、初始质量浓度为 20 mg/L、催化剂质量浓度为 1.5 g/L 的条件下, 凝胶球对 Cr^{6+} 的催化还原效果最佳, 去除率可达 94% 以上, 且主要的活性还原物质是 $\cdot\text{CO}_2$ 。

关键词:纤维素; 海藻酸铁; 聚多巴胺; 光催化; Cr^{6+}

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0126-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.025

Preparation of cellulose/ferric alginate@polydopamine composite gel beads and their performance in photocatalytic reduction of Cr^{6+}

WANG Wen, HUANG Zu-qiang, ZHANG Yan-juan, HU Hua-yu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Cellulose is pretreated collaboratively by mechanical activation and FeCl_3 . Ion exchange method and polydopamine (PDA) modification are adopted to prepare cellulose/ferric alginate@PDA composite gel beads, which are used as catalyst for the photocatalytic reduction of Cr^{6+} . The stability and visible light absorption properties of the gel beads are characterized by SEM, specific surface area, porosity analysis, compressive strength, and UV-vis-NIR. The effects of the initial pH of solution, Cr^{6+} concentration, and catalyst dosage on the photocatalytic reduction of Cr^{6+} are investigated. The results show that cellulose/ferric alginate@PDA exhibits a porous network structure with excellent compressive resistance and visible light absorption ability. The prepared gel beads exhibits the optimal catalytic performance for the reduction of Cr^{6+} under the conditions that pH = 3, initial Cr^{6+} concentration is $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and catalyst dosage is $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The removal efficiency of Cr^{6+} can exceed 94%, and the main active reducer is $\cdot\text{CO}_2$.

Key words: cellulose; ferric alginate; polydopamine; photocatalytic; Cr^{6+}

随着工业的快速发展, 含 Cr^{6+} 化合物被广泛应用于金属酸洗、电镀和制革生产中^[1], 由此产生大量含 Cr^{6+} 的废水。因此, 将废水中的 Cr^{6+} 降低到安全水平迫在眉睫。 Cr^{6+} 的毒性约为 Cr^{3+} 的 500 倍^[2], 通常将 Cr^{6+} 还原为毒性较低的 Cr^{3+} , 然后通过吸附或沉淀的方式去除^[3]。但在此过程中, 还原剂的加入会导致二次污染。因此, 开发高效、环境友好的方法处理含 Cr^{6+} 废水势在必行。

海藻酸钠具有良好的生物相容性、可降解性、无毒等优点。在温和的系统条件下, 海藻酸钠 G 单元上的 Na^+ 可与 Fe^{3+} 产生离子置换, 通过 G 单元的逐渐堆积形成立体棱锥形三维空间^[4]。作为非均相

催化剂, 海藻酸铁中的 Fe^{3+} 易溶于水反应体系, 导致结构不稳定。离子交换是提高海藻酸盐稳定性的方式之一, Li 等^[5] 首先将 Ba^{2+} 引入到海藻酸盐/聚丙烯酰胺 (Alg/PAAm) 中形成 BaAlg/PAAm 水凝胶, 再通过离子交换法使 Fe^{3+} 取代未形成“蛋壳”结构的部分得到高度交联的 BaFe-Alg/PAAm 网络, 其具有更优良的抗拉强度和刚度。此外, 海藻酸铁作为光催化剂在紫外光下具有较强的吸光能力, 但对于可见光的吸收能力有限, 极大地限制了海藻酸铁的应用范围。可见光作为绿色、经济的可再生资源, 提高光催化剂的可见光吸收能力可以显著地降低实际应用的成本。

收稿日期: 2021-05-20; 修回日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22068007, 22008041); 广西自然科学基金项目 (2019GXNSFDA245020, 2017GXNSFEA198001)

作者简介: 王雯 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为污水处理, 1511071695@qq.com; 胡华宇 (1972-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为污水处理, 通讯联系人, yuhua@163.com。

纤维素是自然界中最丰富的生物质资源,具有大量的反应活性位点,可以作为增强相来提高海藻酸铁凝胶球的结构稳定性。然而纤维素分子由于强大的氢键网络结构阻碍了其在化工、材料领域的应用与开发^[6]。陆荃等^[7]采用机械活化协同FeCl₃技术预处理纤维素,破坏了纤维素的分子间、分子内氢键和晶体结构,降低了聚合度和结晶度,使纤维素在常温条件下就可溶解于NaOH/尿素体系中。

多巴胺(Dopamine, DA),即3,4-二羟基苯丙胺,是一种模拟生物粘附蛋白的小分子,在有氧、弱碱性条件下,多巴胺可在材料表面氧化自聚形成聚多巴胺(PDA)涂层^[8]。PDA本身具有优异的光热转换性能,光热转换效率高达40%,可进一步提高光的利用率^[9]。

笔者通过离子交换和PDA修饰制备纤维素/海藻酸铁@PDA复合凝胶球。对复合凝胶球的结构和可见光吸收性能进行表征分析,并研究其作为催化剂应用于光催化还原Cr⁶⁺的性能。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

甘蔗渣纤维素,广西田东南华糖业有限公司生产;氢氧化钠,成都金山化学试剂有限公司生产;无水氯化铁、六水氯化铁、氯化钙,上海阿拉丁生化技术有限公司生产;海藻酸钠、尿素、盐酸多巴胺、氨水、乙醇、重铬酸钾、二苯基碳酰二肼,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮、硫酸、盐酸,成都市科隆化学品有限公司生产;磷酸,上海晶纯生化科技股份有限公司生产;以上所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器及设备

S-3400N型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产;ASAP 2460型比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克有限公司生产;UV3600型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR),日本岛津公司生产;Instron DNS-100型万能试验机,中国长春试验机研究所生产;2802S型紫外-可见分光光度计,优尼柯仪器有限公司生产;Bruker EMXplus型顺磁共振波谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司生产;ESCALAB 250Xi型X-射线光电子能谱(XPS),美国赛默飞世尔科技有限公司生产;A3型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司生产;CEL-LAB500型多位光化学反应仪,CEL-LAX500型氙灯光源系统,北京中教金源科技有限公司生产;DHG-9070A型冷冻干燥机,上海鸿都电子科技有限公司

生产;机械活化装置,自制,参见文献[10]。

2 实验方法

2.1 凝胶球的制备

将10.0 g纤维素和0.4 g无水FeCl₃放入机械活化装置中,加入直径5 mm的氧化锆球300 mL,在30℃、500 r/min转速下机械活化1 h,将物料倒入100目的筛子中进行球料分离,从而获得预处理的纤维素。在12% NaOH/7%尿素体系中加入2.0 g预处理的纤维素,在常温下以9 000 r/min的转速搅拌10 min,得到透明的纤维素溶液。然后与3%的海藻酸钠水溶液按照 $m(\text{纤维素}):m(\text{海藻酸钠})=1/3$ 的质量比进行混合,在常温下搅拌4 h,将混合溶液逐滴加入到5% CaCl₂溶液中交联固化3 h,用蒸馏水洗涤3~5次,再将其在0.1 mol/L FeCl₃溶液中交联12 h,用蒸馏水洗涤后捞出加入到体积比为1:26的氨水/乙醇混合溶液中。将1 g/L的盐酸多巴胺溶液缓慢加入到反应溶液中,搅拌速度为500 r/min。在室温条件下反应12 h,经过滤和蒸馏水洗涤,于-50℃温度下冷冻干燥,得到纤维素/海藻酸铁@PDA凝胶球。

2.2 催化还原实验

配置50 mg/L的Cr⁶⁺溶液,试验中逐级稀释使用。称取一定量的催化剂于配置好的Cr⁶⁺溶液中,在25℃下,距500 W氙灯(>420 nm)15 cm处进行光催化还原,在设定的时间间隔取上清液,采用二苯基碳酰二肼分光光度法测定溶液在540 nm处的吸光度,计算溶液中Cr⁶⁺的含量。采用原子吸收分光光度计测定溶液中的总铬浓度及铁析出量,每个实验平行3次取平均值。对催化剂进行回收再利用,评价凝胶球的稳定性。反应结束后,收集催化剂,用去离子水反复洗涤,然后用于重复降解实验。

2.3 降解动力学

分别采用伪一级、伪二级动力学模型对催化还原过程进行线性拟合,Cr⁶⁺溶液初始质量浓度为20 mg/L、催化剂质量浓度为1.5 g/L、pH调至3,其余实验条件与方法同2.2。

3 结果与讨论

3.1 凝胶球的表征

3.1.1 SEM分析

海藻酸铁、纤维素/海藻酸铁@PDA的表面、内截面形貌图如图1所示。由图1中可以看出,海藻酸铁凝胶球的外表面呈规则的沟壑状,内截面为疏

松的多孔网状结构。纤维素/海藻酸铁@PDA 复合凝胶球的外表面粗糙起皱,内截面呈现致密稳定的不规则网状结构。通过添加纤维素作为增强相使凝胶球的内部结构更加紧密。PDA 涂层均匀地包覆在凝胶球表面进一步提高凝胶球的稳定性,并赋予其优异的光热转化性能。

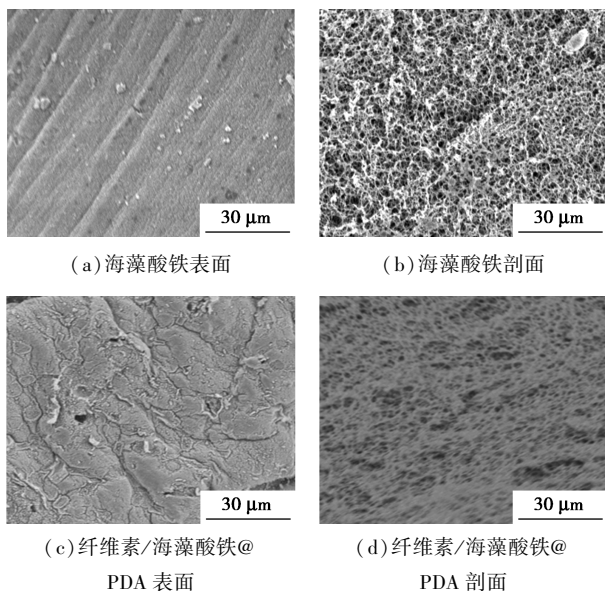


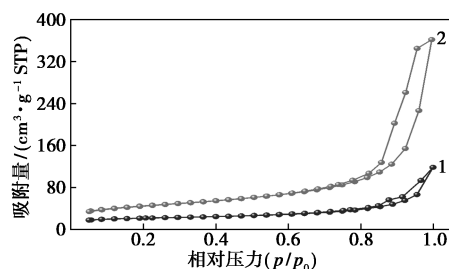
图 1 不同样品的 SEM 图

3.1.2 比表面积和抗压强度分析

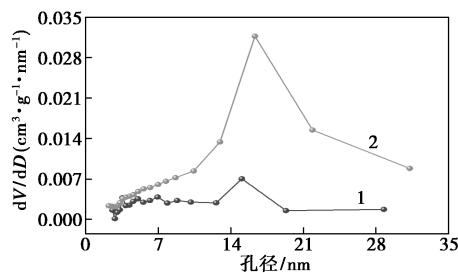
样品的比表面积、孔径分布、孔体积和抗压强度对吸附和催化性能有一定的影响,结果如表 1 和图 2 所示。由表 1、图 2 中可以看出,通过离子交换法以及 PDA 改性后的复合凝胶球的比表面积约为海藻酸铁的 2 倍,这主要是因为海藻酸铁与纤维素为凝胶球提供了丰富的孔道结构;其次,多巴胺在凝胶球表面氧化聚合形成 PDA 涂层可以提高凝胶球的比表面积;材料孔径的增大有利于其吸附性能的增强和催化活性的进一步提高;海藻酸铁的抗压强度为 0.22 MPa,经过纤维素以及 PDA 改性后,其抗压强度提高了将近 6 倍,表明纤维素作为增强相有效提高凝胶球的抗压性能。这主要是因为纤维素与海藻酸铁混合后先在 CaCl_2 溶液中成形,再通过 FeCl_3 溶液进行离子交换。成形后在离子交换的过程提高了复合凝胶球的抗压性能以及稳定性。同时,包覆

表 1 样品的比表面积、孔径分布、孔体积和抗压强度等参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	抗压强度/ MPa
海藻酸铁	68.98	0.13	14.25	0.22
纤维素/海藻酸铁@PDA	153.44	0.51	16.81	1.24



(a) N_2 吸附-脱附等温曲线



(b) 孔径分布

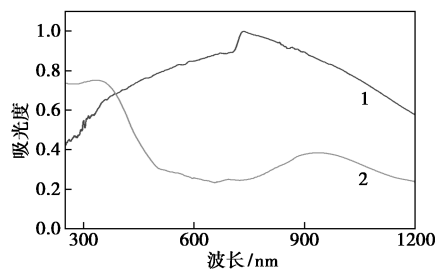
1—海藻酸铁;2—纤维素/海藻酸铁@PDA

图 2 不同样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布

在凝胶球表面 PDA 涂层上的邻苯二酚- Fe^{3+} 键也对凝胶球的稳定性具有一定的贡献^[11]。

3.1.3 UV-Vis-NIR 漫反射分析

光敏材料的光吸收能力是影响材料光热转化性能的关键,利用 UV-Vis-NIR 分光光度计对样品的吸光能力进行分析,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,海藻酸铁凝胶球在紫外光波段具有优异的吸光能力,经过纤维素以及 PDA 改性后,纤维素/海藻酸铁@PDA 复合凝胶球在可见光波段也具有较强的吸收能力,这与纤维素/海藻酸铁@PDA 凝胶球粗糙的表面形貌有一定的关系,增强了其多重散射能力,这与 SEM 分析结果一致。同时,复合凝胶球光吸收能力的增强也有利于海藻酸铁复合凝胶球在可见光下对于重金属离子的催化还原。



1—海藻酸铁;2—纤维素/海藻酸铁@PDA

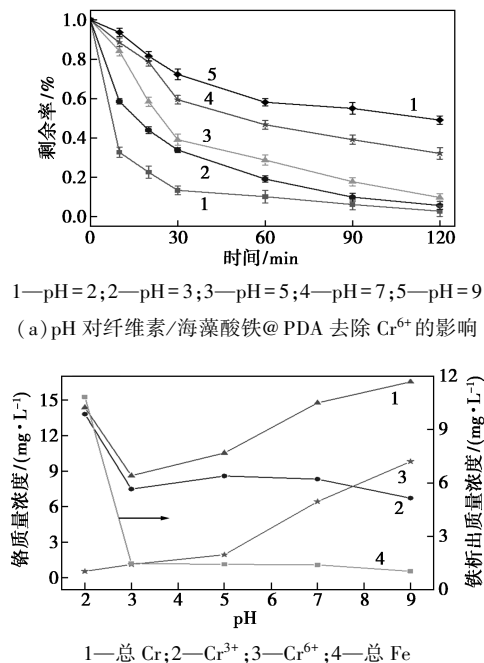
图 3 不同样品在紫外-可见光-近红外的吸收光谱

3.2 凝胶球对Cr⁶⁺的催化还原性能

3.2.1 pH对去除Cr⁶⁺的影响

溶液的pH对纤维素/海藻酸铁@PDA催化还原Cr⁶⁺的影响如图4(a)所示。从图4(a)中可以看出, Cr⁶⁺的去除率随着pH的增大而降低, pH=3时Cr⁶⁺的去除率在120 min内达到94.4%, 当pH增大至9时Cr⁶⁺的去除率在120 min内降至51%, 这是因为Cr⁶⁺在低pH条件下的主要形态为HCrO₄⁻, 而纤维素/海藻酸铁@PDA表面发生质子化带正电荷, 可以通过静电吸附来富集带负电的铬酸盐离子, 促进材料对Cr⁶⁺的催化还原。

不同pH条件下不同价态的Cr和Fe离子的质量浓度变化情况如图4(b)所示。由图4(b)中可以看出, 在保证催化剂结构稳定的条件下, 当pH=3时, 溶液中的总Cr、Cr⁶⁺和Cr³⁺的质量浓度最低, 说明纤维素/海藻酸铁@PDA在低pH条件下对Cr⁶⁺的催化还原能力最佳; 在碱性条件下, 因为静电排斥以及反应过程中金属离子与OH⁻形成钝化层, 纤维素/海藻酸铁@PDA表面的孔结构被堵塞导致催化还原反应被抑制。



1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=5; 4—pH=7; 5—pH=9
(a) pH对纤维素/海藻酸铁@PDA去除Cr⁶⁺的影响

(b) pH对不同Cr种类质量浓度和铁溶出的影响

图4 pH对纤维素/海藻酸铁@PDA去除Cr⁶⁺的影响

3.2.2 溶液初始质量浓度对去除Cr⁶⁺的影响

溶液初始质量浓度对纤维素/海藻酸铁@PDA去除Cr⁶⁺的影响如图5所示。由图5中可以看出, Cr⁶⁺的去除率随溶液初始质量浓度的增大而减小,

当初始质量浓度为10 mg/L时, Cr⁶⁺的去除率可以达到100%; 当初始质量浓度增大到50 mg/L时, Cr⁶⁺的去除率仅为31.8%。这是因为当溶液的初始质量浓度较低时, Cr⁶⁺可以充分地、与催化剂的活性位点接触, 随着溶液初始质量浓度的增大, 催化剂中固定的活性位点的数量限制了Cr⁶⁺的还原, 因此去除率大幅度下降。同时, Cr⁶⁺溶液初始质量浓度的提高使得Fe³⁺/Cr⁶⁺在纤维素/海藻酸铁@PDA表面形成较多的氧化物以及氢氧化物, 阻碍了电子的转移, 从而抑制了Cr⁶⁺的还原。

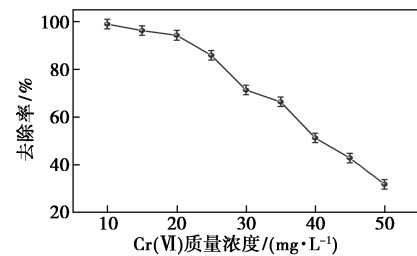
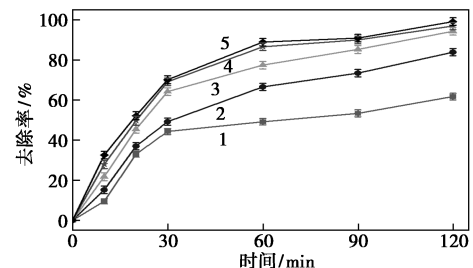


图5 初始质量浓度对纤维素/海藻酸铁@PDA去除Cr⁶⁺的影响

3.2.3 催化剂质量浓度对去除Cr⁶⁺的影响

催化剂质量浓度对去除Cr⁶⁺的影响如图6所示。由图6中可以看出, 当催化剂质量浓度由0.5 g/L增加至2.5 g/L时, Cr⁶⁺的去除率随之提高。当催化剂质量浓度由0.5 g/L增加至1.5 g/L时, Cr⁶⁺去除效果显著增强, 去除率由61.7%提高至94.3%; 而当催化剂质量浓度从1.5 g/L增至2.5 g/L时, Cr⁶⁺的去除率趋于平缓。这是因为随着纤维素/海藻酸铁@PDA质量浓度的增加, 活性位点数量增加, 从而提高Cr⁶⁺的去除率。但当催化剂质量浓度增加到一定程度时, Cr⁶⁺所结合的活性位点达到饱和状态, 催化剂质量浓度过大对去除Cr⁶⁺没有太大的效果, 因此催化剂的最佳质量浓度为1.5 g/L。



1—0.5 g/L; 2—1.0 g/L; 3—1.5 g/L; 4—2.0 g/L; 5—2.5 g/L

图6 纤维素/海藻酸铁@PDA质量浓度对去除Cr⁶⁺的影响

3.2.4 降解动力学

采用伪一级、伪二级动力学模型对催化还原过程进行线性拟合,进一步探究纤维素/海藻酸铁@PDA 去除 Cr⁶⁺的作用机理。

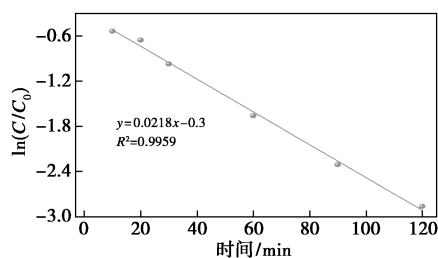
伪一级动力学的方程为:

$$\ln(C/C_0) = -k_1 t \quad (1)$$

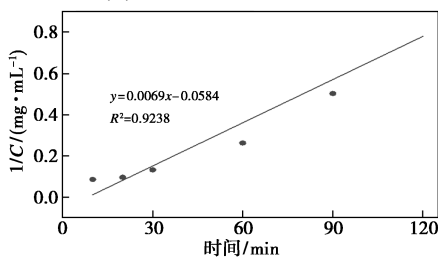
伪二级动力学的方程为:

$$1/C = 1/C_0 + k_2 t \quad (2)$$

伪一级、伪二级动力学的拟合结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,伪一级动力学的拟合方程为 $y = 0.0218x - 0.3$ ($R^2 = 0.9959$);伪二级动力学的拟合方程为 $y = 0.0069x - 0.0584$ ($R^2 = 0.9238$)。对比两者的相关系数,证实了 Cr⁶⁺的催化还原过程更符合伪一级动力学模型。



(a) 伪一级降解动力学曲线



(b) 伪二级降解动力学曲线

图 7 纤维素/海藻酸铁@PDA 去除 Cr⁶⁺过程的动力学曲线

3.2.5 催化剂的重复利用性能

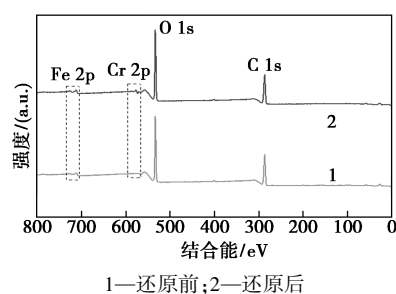
光催化还原处理 Cr⁶⁺实验后将凝胶球捞出,用去离子水反复洗涤、烘干,然后进行下一次降解实验,实验循环结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,在第 7 次循环反应后, Cr⁶⁺的去除率仍保持在 87% 以上,说明在多次循环使用后,纤维素/海藻酸铁@PDA 对 Cr⁶⁺的去除依旧保持较高的催化活性。这是因为海藻酸铁可以通过 LMCT 机制不断地生成碳中心自由基($\cdot\text{CO}_2^-$),为 Cr⁶⁺的还原提供活性位点。循环实验结果表明,纤维素/海藻酸铁@PDA 是一种结构稳定且光催化性能优良的材料。

表 2 循环使用次数对去除 Cr⁶⁺的影响

循环次数	1	2	3	4	5	6	7
Cr ⁶⁺ 去除率/%	94.6	93.5	91.9	90.6	89.6	88.9	87.6

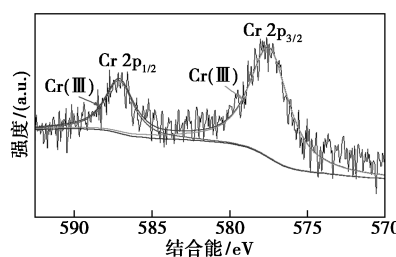
3.2.6 XPS 分析

对反应前后的纤维素/海藻酸铁@PDA 凝胶球进行 XPS 分析,结果如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出,凝胶球在催化还原后出现 Cr 2p 峰,说明凝胶球的内部产生了铬的积累。从图 8(b)中可以看出,对 Cr 2p 进行拟合后显示了 Cr 2p_{3/2}和 Cr 2p_{1/2}光电电子峰,结合能 577.4eV 和 587.1 eV 处为 Cr³⁺的特征峰^[12-13],说明纤维素/海藻酸铁@PDA 上的铬离子主要以 Cr³⁺的形式存在。



1—还原前;2—还原后

(a) 全谱



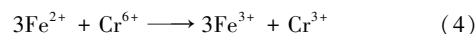
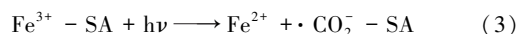
(b) Cr 2p

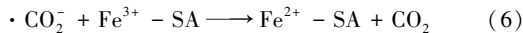
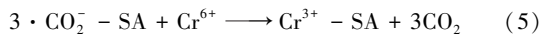
图 8 纤维素/海藻酸铁@PDA 催化还原前后的 XPS 图

3.2.7 纤维素/海藻酸铁@PDA 凝胶球去除 Cr⁶⁺的机理分析

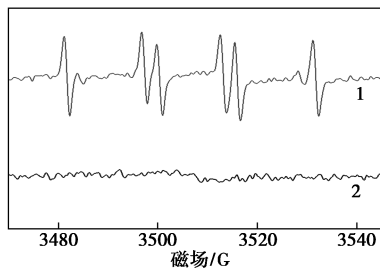
在可见光作用下,海藻酸铁能够生成 Fe²⁺,这可以用 LMCT 机制来解释,如式(3)所示^[14]。藻酸盐有机配体的电荷向 Fe³⁺转移,导致 Fe³⁺还原为 Fe²⁺,并在 pH = 3 时释放到溶液中^[15]。当 Cr⁶⁺存在于溶液中时,溶解的 Fe²⁺能将 Cr⁶⁺还原为 Cr³⁺,如式(4)所示。根据式(3),在光照射下,海藻酸铁的 LMCT 机制也可以产生碳中心自由基($\cdot\text{CO}_2^-$)^[16]。 $\cdot\text{CO}_2^-$ 是一种还原性自由基,也是一种有效的电子供体,能还原各种有机化合物和无机金属离子^[17]。

在标准状态下, $E^0(\text{HCr}^{\text{VI}}\text{O}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = 0.94 \text{ V}$, $E^0(\cdot\text{CO}_2^-/\text{CO}_2) = -1.9 \text{ V}$,因此 $\Delta E^0 = 2.84 \text{ V}$ 。表明该反应在酸性条件下是自发进行的, $\cdot\text{CO}_2^-$ 可以将 Cr⁶⁺还原为 Cr³⁺,如式(5)所示。





为了进一步验证纤维素/海藻酸铁@PDA体系中·CO₂⁻的产生,以DMPO为自由基捕获剂,采用ESR对体系中的·CO₂⁻自由基进行了检测,结果如图9所示。由图9中可以看出,纤维素/海藻酸铁@PDA体系中出现明显且强度相同的DMPO·CO₂⁻峰,从而证实该体系中可以产生·CO₂⁻,从而还原去除Cr⁶⁺。



1—可见光;2—黑暗

图9 纤维素/海藻酸铁@PDA在可见光体系下的ESR谱图

4 结论

(1)以蔗渣纤维素为原料,采用机械活化协同FeCl₃预处理的纤维素为增强相,PDA涂层为物理屏障,制备出纤维素/海藻酸铁@PDA复合凝胶球。该复合凝胶球的外表面粗糙起皱,剖面呈致密稳定的无规则网状结构。复合凝胶球的比表面积是海藻酸铁的2倍左右,其抗压强度是海藻酸铁的6倍。同时,复合凝胶球的可见光吸收能力和光热转换性能得到明显提高。

(2)在pH=3、Cr⁶⁺初始质量浓度为20 mg/L、催化剂质量浓度为1.5 g/L的最佳反应条件下,Cr⁶⁺的去除率在120 min内达到94%以上。纤维素/海藻酸铁@PDA复合凝胶球对Cr⁶⁺的光催化还原过程符合伪一级动力学模型。Cr⁶⁺在纤维素/海藻酸铁@PDA凝胶球上产生了积累,再通过氧化还原反应将其转换为Cr³⁺,以氢氧化物的形式存在。重复使用7次后降解率仍保持在85%以上,凝胶球的结构稳定性良好。

(3)纤维素/海藻酸铁@PDA凝胶球光催化还原Cr⁶⁺的机理符合藻酸盐的LMCT机制,结合ESR分析结果表明,纤维素/海藻酸铁@PDA催化还原Cr⁶⁺的主要活性物质是·CO₂⁻。

参考文献

[1] Du J, Lu J, Wu Q, *et al.* Reduction and immobilization of chromate

in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215-216(1): 152-158.

- [2] Deng F, Luo Y, Li H, *et al.* Efficient toxicity elimination of aqueous Cr(VI) by positively-charged BiOCl_xI_{1-x}, BiOBr_xI_{1-x} and BiOCl_xBr_{1-x} solid solution with internal hole-scavenging capacity via the synergy of adsorption and photocatalytic reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121-127.
- [3] He D, Zhang Y, Yang S, *et al.* Development of a strategy to reuse spent Cr adsorbents as efficient catalysts: From the perspective of practical application [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 3251-3257.
- [4] Goh C H, Heng P W S, Chan L W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(1): 1-12.
- [5] Li G, Zhang G, Sun R, *et al.* Mechanical strengthened alginate/polyacrylamide hydrogel crosslinked by barium and ferric dual ions [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(14): 8538-8545.
- [6] Zhang S, Li F X, Yu J Y, *et al.* Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(3): 668-674.
- [7] 陆荃.原位合成纤维素磁性复合材料及其催化降解亚甲基蓝 [D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [8] Yan J, Yang L, Lin M F, *et al.* Polydopamine spheres as active templates for convenient synthesis of various nanostructures [J]. *Small*, 2013, 9(4): 596-603.
- [9] Liu Y, Ai K, Liu J, *et al.* Dopamine-melanin colloidal nanospheres: An efficient near-infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1353-1359.
- [10] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y, *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11(1-2): 73-79.
- [11] Lv C, Li L, Jiao Z, *et al.* Improved hemostatic effects by Fe³⁺ modified biomimetic PLLA cotton-like mat via sodium alginate grafted with dopamine [J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(8): 2346-2359.
- [12] Park D, Yun Y, Park J M. XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317(1): 54-61.
- [13] Sun X F, Yue M, Liu X W, *et al.* Sorption and detoxification of chromium(VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine [J]. *Water Research*, 2010, 44(8): 2517-2524.
- [14] Chen J, Browne W R. Photochemistry of iron complexes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 374: 15-35.
- [15] Cruz A, Couto L, Esplugas S, *et al.* Study of the contribution of homogeneous catalysis on heterogeneous Fe(III)/alginate mediated photo-Fenton process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 272-280.
- [16] Zhang W, Liu F, Sun Y, *et al.* Simultaneous redox conversion and sequestration of chromate(VI) and arsenite(III) by iron(III)-alginate based photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118046.
- [17] Ren H, Hou Z, Han X, *et al.* Highly reductive radical CO₂⁻ deriving from a system with SO₂⁻ and formate anion: Implication for reduction of Cr(VI) from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 638-645. ■