

# 纤维素-壳聚糖基复合材料对磺胺二甲氧嘧啶的吸附研究

聂 飘, 刘 蓉, 何池洋, 刘仰硕\*

(武汉纺织大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

**摘要:**以羧甲基纤维素(CMC)和京尼平交联羧烷基壳聚糖(GCC)作为原料,与磺化氧化石墨烯(SGO)相结合制备一种新型多活性点海绵体复合材料(CMC/SGO-GCC),用于对磺胺二甲氧嘧啶(SDM)的吸附。结果表明,在20℃、pH 8时,CMC/SGO-GCC对SDM的最大吸附量为422.5 mg/g,CMC/SGO-GCC对SDM的吸附在40 min内达到吸附平衡,且CMC/SGO-GCC重复使用后对SDM仍具有很高的吸附能力。

**关键词:**壳聚糖;磺胺类抗生素;吸附;废水处理

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0208-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.041

## Adsorption of sulfadimethoxine by novel cellulose-chitosan based composite

NIE Piao, LIU Rong, HE Chi-yang, LIU Yang-shuo\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

**Abstract:** A novel multiple active sites sponge composite is fabricated from carboxymethyl cellulose (CMC), Genipin crosslinked carboxyalkyl-chitosan (GCC) and sulfonated graphene oxide (SGO), and used to adsorb sulfonamide antibiotics. This adsorption process is spontaneous and pH dependent, and shows high efficiency in removing sulfadimethoxine (SDM) from aqueous solution. The adsorption of SDM by the composite reaches equilibrium within 40 minutes at 20°C and a pH of 8, with the maximum adsorption of 422.5 mg·g<sup>-1</sup>. The composite is verified to maintain a high adsorption capacity for SDM after it has been reused for times.

**Key words:** chitosan; sulfamide antibiotics; adsorption; water treatment

磺胺类抗生素用于治疗人类和动物的细菌感染,通过排泄释放到环境中,在环境中广泛分布<sup>[1]</sup>,其分子结构复杂,难以降解<sup>[2]</sup>,虽在环境中的残留浓度很小,但仍对人类健康构成威胁<sup>[3-4]</sup>,迫切需要从环境中清除。多年来,报道了各种磺胺类废水处理方法,包括吸附<sup>[5-6]</sup>、分离<sup>[7-8]</sup>、离子交换和化学沉淀法。吸附法目前已成为去除水中的各种有机微污染物,包括磺胺类抗生素<sup>[9-10]</sup>最环保高效的方法,许多材料可用于磺胺类抗生素的吸附,如生物炭<sup>[11]</sup>、赤铁矿、活性污泥<sup>[12]</sup>、改性膨胀石墨<sup>[13]</sup>和功能化介孔材料。

壳聚糖也可以作为磺胺类抗生素的吸附剂,膨胀性和稳定性较好<sup>[14]</sup>,通过京尼平交联后,可在较宽的温度和 pH 范围内使吸附效果得到改善和维持<sup>[15]</sup>。该类京尼平交联羧烷基壳聚糖(GCC)吸附

剂已被用于从废水中吸收磺胺类抗生素药物,并显示出良好的吸附性能<sup>[16]</sup>。氧化石墨烯(GO)作为吸附剂能增加复合材料分散性,且具有比表面积大和官能团(表面的羰基、羟基和边缘的羧基)众多的优点,磺化氧化石墨烯(SGO)与GCC的共混增加了GCC链上吸附剂官能团的数量,这些官能团对磺胺的高吸附至关重要。此外,羧甲基纤维素(CMC)具有广泛的功能化潜力<sup>[18-19]</sup>,也是最合适用于吸附剂的候选者之一。

许多研究报道了一些官能团,例如氨基、羧基、羟基和巯基,可以为药物提供必要的吸附位点。经过化学转化,用羧基和氨基修饰的纤维素和壳聚糖基复合材料对药物的吸附能力优于天然纤维素和壳聚糖<sup>[20]</sup>。也可以通过磺化或酰胺化取代羟基中的质子,从而改变和增强吸附剂的物理化学性质,将新

收稿日期:2023-03-27;修回日期:2023-07-24

基金项目:湖北省生态染整重点实验室重点项目(STRZ2020006)

作者简介:聂飘(1997-),女,硕士生,研究方向为污水处理,3538584246@qq.com;刘仰硕(1975-),男,博士,副教授,研究方向为高分子材料与环境保护,liuyangshuo888@163.com。

的官能团引入到多糖中。但这些方法应用并不广泛,主要原因是无法同时成功引入多个吸附位点,难以制备具有高密度氨基和羧基的纤维素和壳聚糖基吸附剂。例如,如果采用“逐步”接枝法,纤维素的羟基被接枝层所覆盖,纤维素的一些羟基无法为下一步的接枝提供反应位点,限制了其他官能团的引入。因此,基于公认的磺胺基、羧基和氨基之间的高亲和力<sup>[21-22]</sup>,有必要设计和开发具有高密度氨基、羧基和磺胺基的纤维素和壳聚糖基吸附剂,以完全去除磺胺类抗生素,并揭示磺胺类抗生素在纤维素和壳聚糖吸附剂上的吸附机理。本文首先设计了一种具有高羧基密度的壳聚糖基吸附剂,并通过酰胺化反应与SGO 交联,再与CMC 结合制备了一种新型多活性位点海绵体复合材料(CMC/SGO-GCC)。实验证明该吸附材料具备对废水中的磺胺二甲氧嘧啶(SDM) 的去除能力,是用于废水处理的有效吸附剂。根据实验结果估计了吸附剂的动力学和等温模型,并初步探究了吸附机理。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

磺胺二甲氧嘧啶(SDM)、单层GO、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)、磺胺酸(SA),由Sigma-Aldrich 提供;1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)、CMC 和壳聚糖购于国药集团化学试剂有限公司;扫描电子显微镜(KEYENCE VE-8800);傅里叶变换红外光谱仪(FTS 175C, Bio-Rad, USA);X射线衍射仪;紫外-可见光分光光度计(Cary50,

Varian)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CMC/SGO-GCC 复合材料的制备

GO 海绵体材料的制备:GO 海绵体材料是通过超声处理其水悬浮液形成的。将0.2 g GO 分散在装有200 mL 去离子水的烧杯中,室温下超声振荡2 h,得到浓度为10 mg/mL 的GO 悬浮液<sup>[23]</sup>。

GCC 的制备:把壳聚糖加入到装有搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中,并加入一定量的异丙醇搅拌,使其溶胀;加入适量氢氧化钠溶液,搅拌,让壳聚糖在碱性条件下膨胀,形成碱化中心,然后将适量固体氯乙酸分多次加入溶液中,每次间隔数分钟,加热至70℃,控制反应时间为3 h,得羧甲基壳聚糖混合物;向溶液中加入蒸馏水,冰醋酸调pH 到7.0,把浓度为1%的京尼平加入溶液,常温下搅拌1 h。

SGO-GCC 的制备:依据GO 的羟基和磺酸基上的氨基间可以形成共价键,对Liu<sup>[21]</sup> 的制备方法进行改进,方法如下:将1.71 g NHS 和2.85 g EDC 加入到50 mL 的上述GO 溶液中,在0℃持续搅拌2 h,然后加入0.5 g SA,在室温下,溶液颜色从浅黄色变为浅灰色,将得到的SGO 洗涤并分散在水中,加入GCC,GCC 的氨基通过形成酰胺键连接到SGO 的羧基上<sup>[24-25]</sup>,在60℃的热水浴中超声分散处理5 h。

CMC/SGO-GCC 的制备:将0.2 g CMC 和0.2 g SGO-GCC 溶解在蒸馏水中,超声分散40 min,然后在60℃水浴中反应5 小时,离心分离后,冷冻干燥,得到CMC/SGO-GCC 纳米复合材料粉末。总合成路线详见图1。

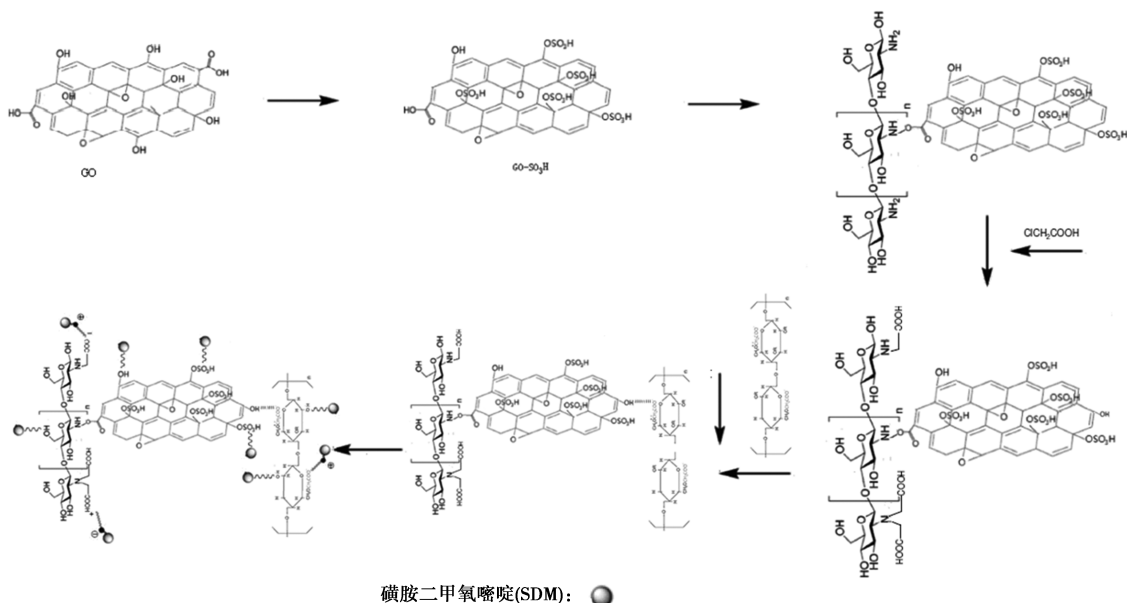


图1 CMC/SGO-GCC 纳米复合材料的总合成路线

### 1.2.2 SDM 吸附实验

配制 100 mL 浓度分别为 20、50、100 和 200 mg/L 的 SDM 溶液,用 25 mg CMC/SGO-GCC 在摇床上以 200 r/min 的速度摇匀,每组溶液分别考察 pH 值为 2、4、6、8、10 和 12 时吸附剂的吸附情况。使用紫外-可见分光光度计对吸附情况进行测定,测量波长为 270 nm,温度控制在 25~45℃。

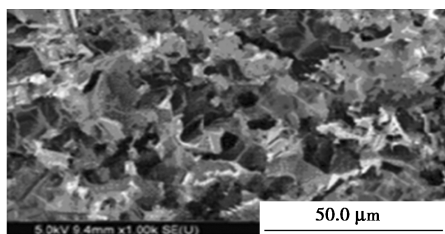
### 1.2.3 CMC/SGO-GCC 的再生和再利用

将吸附了 SDM 的 CMC/SGO-GCC 样品在 25℃ 的 0.1 mol/L 硝酸溶液中搅拌 72 h,得到的固体残渣用去离子水洗涤 4 次。这个解吸过程重复 5 次。

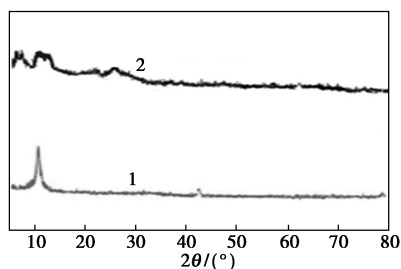
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

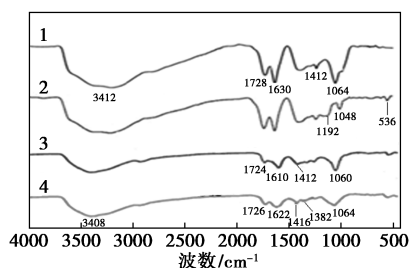
CMC/SGO-GCC 的 SEM、FT-IR 光谱和 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,CMC/SGO-GCC 复合材料具有典型的三维结构,孔径约为 5~20 μm。表面结构不规则,表面积大,具有良好的



(a) CMC/SGO-GCC 的 SEM 谱图



1—GO;2—CMC/SGO-GCC  
(b) CMC/SGO-GCC 的 XRD 谱图



1—GO;2—SGO;3—SGO-GCC;4—CMC/SGO-GCC  
(c) CMC/SGO-GCC 的 FT-IR 谱图

图 2 CMC/SGO-GCC 的 SEM、FT-IR 光谱和 XRD 谱图

SDM 吸附性能。图 2(b)是 GO、CMC/SGO-GCC 的 XRD 谱图。GO 在 10.6°处有强烈的衍射峰,表明其表面存在含氧官能团,CMC/SGO-GCC 在 25.5°处观察到新的宽衍射,意味着添加的—SO<sub>3</sub>H 基团位于石墨烯片的边缘<sup>[26]</sup>,在 9.8°、11.5°和 25.5°处的峰分别对应于壳聚糖和 CMC 的晶面,证实壳聚糖和 CMC 成功接枝到 SGO 上,主要归因于 GO 的含氧基团与 CMC 之间的强相互作用,图 2(c)的 FT-IR 谱图结果证实了这一点。CMC/SGO-GCC 中没有氧化石墨烯的 C=C 特征吸收带,除了 C—O—C 位移动到 1 066 cm<sup>-1</sup>外,在 1 622 和 1 382 cm<sup>-1</sup>处出现了新的吸收带,表明壳聚糖的氨基与 SGO/CMC 上的羧基之间存在很强的相互作用。

### 2.2 结构稳定性

将样品浸入不同 pH 值的溶液中,然后将烧杯置于恒温振动筛中,调至 25℃,180 rpm,24 h,取出烧杯,记录样品完整性和水溶液。在 CMC 含量低时,SGO/CMC 能被完全破坏并充分分散到水中,说明复合材料结构稳定性的提高至少与 CMC 和壳聚糖有关,由于 CMC、SGO 和壳聚糖的相互作用,CMC/SGO-GCC 在溶液中则表现出较高的结构稳定性,如图 3 所示。在稀乙酸中,壳聚糖的氨基与 CMC 钠盐的羧基相互作用,SGO 中的羧基、羟基与壳聚糖和 CMC 的羟基相互作用形成强氢键<sup>[27]</sup>,壳聚糖、CMC 和 SGO 的氨基、羧基和羟基具有强相互作用的相容性,因此 CMC/SGO-GCC 在溶液中具有较高的结构稳定性。

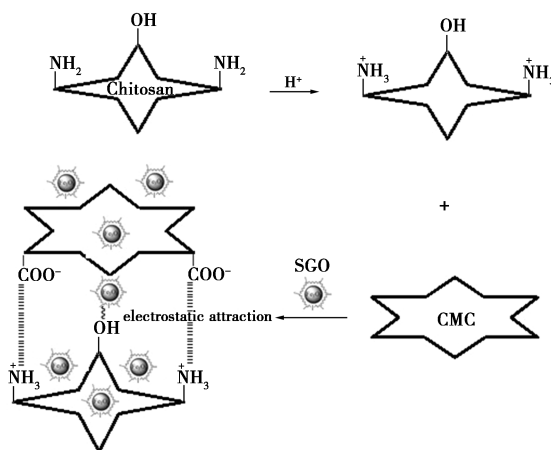


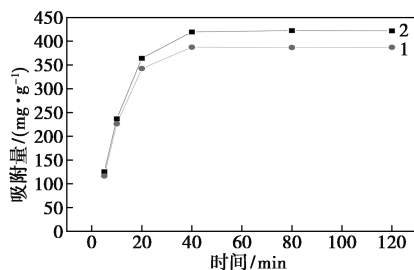
图 3 CMC/SGO-GCC 结构稳定性示意图

### 2.3 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附性能

#### 2.3.1 吸附时间的影响

吸附量随吸附时间的变化如图 4 所示。在记录数据的前 10 min 内,吸附速度非常快,40 min 后达

到平衡,然后速率几乎保持不变。在最初快速吸附过程中,吸附剂上存在大量的羟基、羧基和氨基基团,用于与磺胺类化合物的结合。随着吸附时间的增加,磺胺类化合物与 CMC/SGO-GCC 之间的排斥力增大。

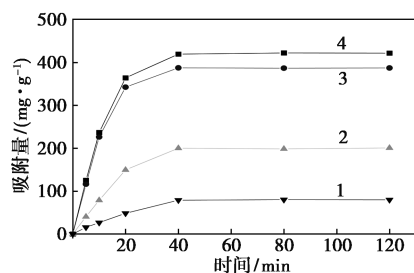


1—SGO-GC;2—CMC/SGO-GCC

图4 吸附时间对 CMC/SGO-GCC 吸附 SDM 的影响

### 2.3.2 SDM 初始浓度的影响

分别考察了 SDM 初始浓度为 20、50、100、200 mg/L 时,CMC/SGO-GCC 吸附 SDM 的结果,如图 5 所示。随着 SDM 浓度的增加,吸附量从 79.27 mg/g 增加到 422.52 mg/g,说明 SDM 浓度的增加在同一溶液中提供了更多的活性位点,SDM 有更多的机会与吸附剂的官能团结合,从而增加了对 SDM 的吸附能力。SDM 的初始浓度升高到一定程度后,CMC/SGO-GCC 的吸附能力没有显著变化。



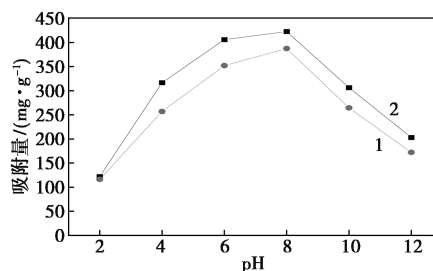
1—20 mg/L;2—50 mg/L;3—100 mg/L;4—200 mg/L

图5 SDM 初始浓度对 CMC/SGO-GCC 吸附 SDM 的影响

### 2.3.3 pH 值的影响

研究了 25℃ 时,不同 pH 值对 CMC/SGO-GCC 吸附 SDM 的影响,结果如图 6 所示。可以观察到对 SDM 的吸收随着 pH 的增加而增加,pH=8.0 时效果最好,之后吸附量相应减小。SDM 的 pKa1 和 pKa2 值分别为 1.8 和 7.6,在不同的 pH 值范围内,它的分子电荷会发生变化,pH<2 时带正电,2<pH<8 时呈中性,pH>8 时带负电。因此,在酸性较强或碱性条件下,CMC/SGO-GCC 与药物之间产生排斥

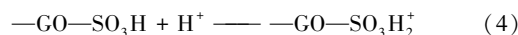
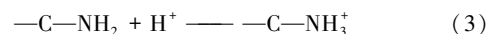
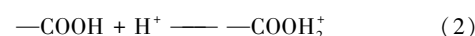
力,导致吸附能力下降。



1—SGO-GC;2—CMC/SGO-GCC

图6 不同 pH 对 SGO-GCC 和 CMC/SGO-GCC 吸附 SDM 的影响

吸附机理推理见式(1)~(7)。磺酰胺通过离子- $\pi$  键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用和电荷辅助氢键吸附到 CMC/SGO-GCC 表面<sup>[28]</sup>。根据酸碱理论,吸附剂表面的羧基和羟基(路易斯酸)与氨基(路易斯碱)有很高的亲和力。在低 pH 时,由于羟基、羧基、氨基和磺酸基的质子化,静电相互作用较弱。如图 7 所示,在 pH<pHpzc 时,CMC/SGO-GCC 表面由于质子化反应而带正电荷。



在 pH 值>pHpzc 时,CMC/SGO-GCC 表面由于静电排斥而带负电荷。

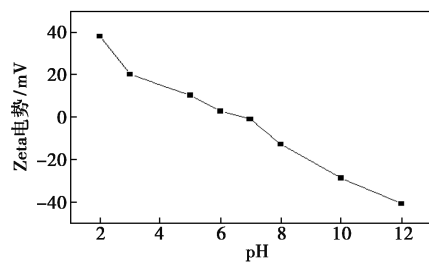
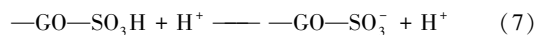
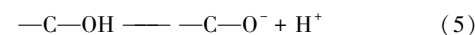


图7 pH 对  $\zeta$  电位的影响

此外,吸附动力学分析表明,吸附机理为化学吸附,随着 pH 值的增加,酸碱相互作用减弱,CMC/MGO-GCC 与 SDM 通过氢键相互作用。上述机理表明 CMC/SGO-GCC 对 SDM 具有较高的吸附能力。

### 2.3.4 温度的影响

在 25~45℃ 范围内,研究了温度对吸附量的影响,如图 8 所示。随着温度的升高,吸附量略有下

降,表明 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附是放热的, CMC/SGO-GCC 在较高温度下对磺胺类抗生素的吸附亲和力降低。在较低温度下,SDM 与 CMC/SGO-GCC 之间的吸引力增大。

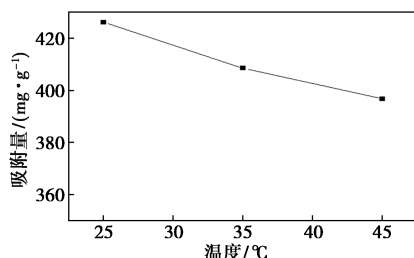


图 8 25~45℃时 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附影响

### 2.3.5 CMC/SGO-GCC 的吸附动力学

准一级动力学模型假设吸附速率主要受扩散步骤的限制。化学吸附通常采用准二级动力学模型来描述,它涉及吸附剂和吸附质之间电子对的共享或转移。CMC/SGO-GCC 吸附动力学测定结果见表 1。采用准二级动力学模型计算的平衡吸附量  $Q_e$  值为 426.8 mg/g,与实验值相似。对 SDM 的吸附结果表明,准二级动力学模型更适合于吸附过程,可以确定为化学吸附。

表 1 准一级和准二级模型拟合参数

样品	温度/ °C	$Q_{exp}/$ (mg· g <sup>-1</sup> )	准一级吸附 动力学模型			准二级吸附 动力学模型		
			$K_1$	$Q_e/(mg·g-1)$	$R^2$	$K_2$	$Q_e/(mg·g-1)$	$R^2$
SDM	25	422.5	0.2220	372.4	0.9327	0.0012	426.8	0.9925
	35	402.1	0.1719	345.6	0.9426	0.0038	410.5	0.9991
	45	381.0	0.1297	338.5	0.9316	0.0034	382.8	0.9998

### 2.3.6 CMC/SGO-GCC 的吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行吸附等温线的研究。Langmuir 吸附等温线可以很好地说明单层吸附,它假设吸附位点是完全独立和均匀的。Freundlich 吸附等温线是用来说明吸附质浓度对吸附容量的影响,并确定吸附是否有可能发生。对 CMC/SGO-GCC 的吸附等温数据采用 Langmuir ( $R^2=0.99$ ) 和 Freundlich ( $R^2=0.90$ ) 模型进行了拟合,结果如表 2 所示。说明 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附符合 Langmuir 模型<sup>[29]</sup>,为单层吸附,证明了 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的结合能最强,两者之间表

现出最大的亲和力。

表 2 等温吸附模型拟合参数

样品	温度/ °C	Langmuir			Freundlich		
		$K_L$	$Q_m/(mg·g-1)$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
SDM	25	2.272	434.6	0.9925	19.65	0.6407	0.9026
	35	2.538	416.2	0.9936	17.16	0.6522	0.9156
	45	1.925	387.2	0.9914	17.78	0.5898	0.9249

### 2.4 CMC/SGO-GCC 的重复利用

表 3 为经连续 5 次吸附-解吸循环后 CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附量结果。CMC/SGO-GCC 在 5 次循环后仍保持至少 87% 的吸附容量,是处理废水中 SDM 的长期稳定吸附剂。

表 3 CMC/SGO-GCC 的再生循环实验

再生循环次数	1	2	3	4	5
吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	422.5	411.2	398.4	384.6	367.6

## 3 结论

(1) 成功制备了一种具有高羧基密度的壳聚糖基吸附剂,并通过酰胺化反应与 SGO 交联,再与 CMC 结合制备了 CMC/SGO-GCC 吸附剂,其对废水中的 SDM 有良好的吸附能力。

(2) 在 20℃、pH=8 时,CMC/SGO-GCC 对 SDM 的最大吸附量为 422.5 mg/g,CMC/SGO-GCC 对 SDM 的吸附在 40 min 内达到吸附平衡。

(3) 经过 5 次循环使用,CMC/SGO-GCC 对 SDM 仍保持 87% 的吸附能力,表明 CMC/SGO-GCC 是处理废水中 SDM 的长期稳定吸附剂。

## 参考文献

- [1] Ok Y S, Kim S C, Kim K R, et al. Monitoring of selected veterinary antibiotics in proenvironmental compartments near a composting facility in Gangwon province [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 174 (1-4): 693-701.
- [2] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants; A review [J]. Process Biochemistry, 2005, 40 (3-4): 997-1026.
- [3] García-Galán M J, Silvia Díaz-Cruz S, Barceló D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics: Advanced MS analysis of metabolites and degradation products—II [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27 (11): 1008-1022.
- [4] 饶何逊,宋佩霖,申萌萌,等.胺基修饰高交联聚苯乙烯微球对

- 水中对硝基苯酚的吸附特性[J].现代化工,2023,43(2):128-132.
- [5] Jiang Z H, Chen M, Lee X Q, *et al.* Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified bio-char composite[J].Journal of Environmental Sciences,2023,130:174-186.
- [6] Zheng C F,Zheng H L,Hu C,*et al.*Structural design of magnetic biosorbents for the removal of ciprofloxacin from water [ J ]. Bioresource Technology,2020,296:122288.
- [7] You N,Wang X F,Li J Y,*et al.*Synergistic removal of arsenic acid using adsorption and magnetic separation technique based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ graphene nanocomposite [ J ]. Journal of Industrial Engineering Chemistry,2019,70:346-354.
- [8] Fei J B,Cui Y,Zhao J,*et al.*Large-scale preparation of 3D self-assembled iron hydroxide and oxide hierarchical nanostructures and their applications for water treatment [ J ]. Journal of Materials Chemistry,2011,21:11742-11746.
- [9] Hu Y,Jiang L,Zhang T Y,*et al.*Occurrence and removal of sulfonamide antibiotics and antibiotic resistance genes in conventional and advanced drinking water treatment processes[J].Journal of Hazardous Materials,2018,360:364-372.
- [10] Han L Z,Qin P G,Li M Y,*et al.*Hierarchically porous zirconium-based metal-organic frameworks for rapid adsorption and enrichment of sulfonamide antibiotics [ J ]. Chemical Engineering Journal,2023,456:140969.
- [11] Chen Z M,Xiao X,Xing B S,*et al.*pH-dependent sorption of sulfonamide antibiotics onto biochars; Sorption mechanisms and modeling[J].Environmental Pollution,2019,248:48-56.
- [12] Tang Z P, Zhang Y, Zhang S Q, *et al.* Temporal dynamics of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in activated sludge upon exposure to starvation [ J ]. Science of the Total Environment,2022,840:156594.
- [13] Zhao M F,Liu P.Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder [ J ]. Desalination,2009,249:331-336.
- [14] Wen H Y,Gao T,Fu Z Z,*et al.*Enhancement of membrane stability on magnetic responsive hydrogel microcapsules for potential on-demand cell separation[J].Carbohydrate Polymers,2017,157:1451-1460.
- [15] Iordache M L,Dodi G,Hritcu D,*et al.*Magnetic chitosan grafted (alkyl acrylate) composite particles; Synthesis, characterization and evaluation as adsorbents [ J ]. Arabian Journal of Chemistry,2018,11:1032-1043.
- [16] Chen H, Gao B, Li H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide [ J ]. Journal of Hazardous Materials,2015,282:201-207.
- [17] Zhao G X,Jiang L,He Y D,*et al.*Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management [ J ]. Advanced Materials,2011,23:3959-3963.
- [18] Alibak A H, Khodarahmi M, Fayyazsanavi P, *et al.* Simulation the adsorption capacity of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose based hydrogels towards methylene blue in aqueous solutions using cascade correlation neural network (CCNN) technique [ J ]. Journal of Cleaner Production,2022,337:130509.
- [19] Tran T H, Okabe H, Hidaka Y, *et al.* Equilibrium and kinetic studies for silver removal from aqueous solution by hybrid hydrogels [ J ]. Journal of Hazardous Materials,2019,365:237-244.
- [20] Feng Z,Simeone A,Odelius K,*et al.*Biobased nanographene oxide creates stronger chitosan hydrogels with improved adsorption capacity for trace pharmaceuticals [ J ]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5:11525-11535.
- [21] Liu Y S,Liu R,Li M,*et al.*Removal of pharmaceuticals by novel magnetic genipin-crosslinked chitosan/graphene oxide-SO<sub>3</sub>H composite [ J ]. Carbohydrate Polymers,2019,220:141-148.
- [22] Liu J S,Liu W X,Wang Y R,*et al.*A novel reusable nanocomposite adsorbent, xanthated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan grafted onto graphene oxide, for removing Cu ( II ) from aqueous solutions [ J ]. Applied Surface Science,2016,367:327-334.
- [23] Yu B W,Bai Y T,Ming Z,*et al.*Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge [ J ]. Materials Chemistry and Physics,2017,198:283-290.
- [24] Fan L,Luo C,Sun M,*et al.*Synthesis of magnetic beta-cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal [ J ]. Colloids Surface B: Biointerfaces,2013,103:601-607.
- [25] Muzzarelli R A A,Tanfani F,Emanuelli M,*et al.*N-( carboxymethylidene ) chitosans and N-( carboxymethyl ) chitosans: Novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate [ J ]. Carbohydrate Research,1982,107:199-214.
- [26] Zhao G X,Li J X,Wang X K.Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets [ J ]. Chemical Engineering Journal,2011,173:185-190.
- [27] Pan Y,Wu T,Bao H,*et al.*Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide [ J ]. Carbohydrate Polymers,2011,83(4):1908-1915.
- [28] Nam S W, Jung C, Li H, *et al.* Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution [ J ]. Chemosphere,2015,136:20-26.
- [29] Wu F C,Tseng R L,Juang R S.Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization [ J ]. Journal of Hazardous Materials,2001,81:167-177. ■