

· 研究论文 ·

## 三维多孔壳聚糖基复合气凝胶的构筑及其对食品色素的吸附

许文婷<sup>1,2</sup> 叶璐彤<sup>3</sup> 周丽娜<sup>3</sup> 罗星星<sup>3</sup> 杨康<sup>3</sup> 曾静雯<sup>3</sup> 范松林<sup>3\*</sup>

(南宁学院<sup>1</sup> 食品与质量工程学院 <sup>2</sup> 热带亚热带特色水果高值化利用广西高校工程研究中心 南宁 530200)

(<sup>3</sup> 广西科技大学生物与化学工程学院 柳州 545000)

**摘要:** 针对壳聚糖基吸附剂结构稳定性差与吸附容量低的问题, 提出一种物理-化学双交联策略, 以壳聚糖(CS)为基体、聚乙烯亚胺(PEI)为改性剂, 并引入羧基化碳纳米管(CCNT)作为纳米交联剂, 构建了具有三维多孔结构的PEI/CCNT/CS气凝胶(aerogel)吸附剂(PEI/CCNT/CA)。结构表征表明, 该气凝胶具备发达的大孔通道及丰富的活性官能团(-NH<sub>2</sub>、-COOH、-OH), 有利于污染物分子的扩散与吸附。在吸附性能测试中, PEI/CCNT/CA对柠檬黄(TZ)表现出优异吸附能力, 最大吸附容量为130.5 mg·g<sup>-1</sup>, 吸附行为符合准二级动力学和Langmuir等温模型, 表明其吸附过程主要为单层化学吸附。该材料在pH为2~9范围内均保持良好吸附性能, 并具备优异的循环稳定性。通过构建稳定的三维多孔结构和多重官能团协同作用, 显著提升了壳聚糖基气凝胶的吸附性能, 为食品废水处理提供了具有潜力的新型吸附材料。

**关键词:** 壳聚糖; 聚乙烯亚胺; 羧基化碳纳米管; 气凝胶; 吸附柠檬黄

## Construction of Three-dimensional Porous Chitosan-based Composite Aerogels and Their Adsorption of Food Dyes

XU Wen-ting<sup>1,2</sup>, YE Lu-tong<sup>3</sup>, ZHOU Li-na<sup>3</sup>, LUO Xing-xing<sup>3</sup>,  
YANG Kang<sup>3</sup>, ZENG Jing-wen<sup>3</sup>, FAN Song-lin<sup>3\*</sup>

(<sup>1</sup>College of Food and Quality Engineering, <sup>2</sup>University Engineering Research Center of High-Value Utilization of Tropical and Subtropical Specialty Fruits, Nanning University, Nanning 530200)

(<sup>3</sup>School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545000)

**Abstract:** To address the issues of poor structural stability and low adsorption capacity in chitosan-based adsorbents, this study proposes a physicochemical dual-crosslinking strategy. Utilising chitosan (CS) as the matrix and polyethyleneimine (PEI) as the modifier, while incorporating carboxylated carbon nanotubes (CCNT) as the nanoscale crosslinking agent, a three-dimensional porous CS aerogel adsorbent (PEI/CCNT/CA) was constructed. Structural characterisation revealed that this aerogel possesses well-developed macropore channels and abundant active functional groups (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -OH), which are conducive to the diffusion and adsorption of pollutant molecules. In adsorption performance testing, PEI/CCNT/CA demonstrated outstanding adsorption capacity for tartrazine (TZ), achieving a maximum adsorption capacity of 130.5 mg·g<sup>-1</sup>. The adsorption behaviour conformed to pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model, indicating that the adsorption process primarily involved monolayer chemisorption. The material maintained good adsorption performance across a pH range of 2~9 and demonstrated excellent cycling stability. This study significantly enhanced the adsorption

2025-12-02 收稿, 2025-12-29 录用, 2026-02-05 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金地区基金(基金号 22568013), 广西自然科学基金(C类, 基金号 2025JJB120074)

\* 通信联系人: 范松林, E-mail: 15277114681@163.com

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.300

performance of chitosan-based aerogels by constructing a stable three-dimensional porous structure and leveraging synergistic effects of multiple functional groups, providing a promising novel adsorbent material for food wastewater treatment.

**Keywords:** Chitosan; Polyethyleneimine; Carboxylated carbon nanotubes; Aerogel; Adsorption tartrazine

引用: 许文婷, 叶璐彤, 周丽娜, 罗星星, 杨康, 曾静雯, 范松林. 三维多孔壳聚糖复合气凝胶的构筑及其对食品色素的吸附. 高分子通报, 2026, 39(3), 457-469.

**Citation:** Xu, W. T.; Ye, L. T.; Zhou, L. N.; Luo, X. X.; Yang, K.; Zeng, J. W.; Fan, S. L. Construction of three-dimensional porous chitosan-based composite aerogels and their adsorption of food dyes. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(3), 457-469.

食品加工行业中通常使用食品色素来赋予食品鲜艳的颜色,使食品更具吸引力和诱人性。大多数合成的食品色素含有着色偶氮基团(-N=N-)和芳香环,具有很好的抗光、热、氧化剂和生物降解的能力<sup>[1-4]</sup>。柠檬黄(TZ, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O(2SO<sub>3</sub>Na)COONa)是一种最常见的偶氮色素,广泛用于软饮料、果冻、果汁、零食和糖果等食品中。已有研究表明,TZ可能导致许多不良健康影响,包括降低胸腺重量以及改变生殖和神经行为。目前,基于物理、化学和生物原理的处理技术已被用于废水中TZ色素的去除。与其他技术相比,吸附法是一种可以高效去除色素染料的方法,由于其简单、灵活且易于在大规模工业应用中实施。根据以往的研究,吸附过程在很大程度上取决于吸附剂及其物理化学性质<sup>[5]</sup>。然而,能够有效吸附去除TZ的吸附剂仍然有限<sup>[6]</sup>。因此,研究开发具有高吸附容量、可循环使用、低成本、来源广泛、生物毒性小的适合用于去除阴离子染料TZ的吸附剂至关重要。

近年来,生物质基吸附材料由于来源广泛、官能团丰富、吸附性能优异而备受关注<sup>[7]</sup>。Li等<sup>[8]</sup>研究团队利用红薯渣作为前驱体,通过化学活化过程制备了活性炭吸附剂。该吸附剂对食品染料诱惑红、胭脂红和柠檬黄具有较好的吸附性能,吸附量可达100~200 mg·g<sup>-1</sup>,吸附过程主要为多层吸附和物理吸附。Wang等<sup>[9]</sup>将橙皮在300~900 °C的温度范围内进行热解得到生物炭,并与海藻酸钠混合,制备了复合微球,用于食品工业染料结晶紫的吸附去除。结果表明,复合微球在pH为3~9的条件下,对结晶紫的去除率为20%~55%,吸附机理存在化学吸附、多层吸附以及异质表面相互作用。上述生物质吸附剂对食品染料有一定的吸附效果,但是存在制备

工艺复杂,成本较高、在宽pH范围内吸附效果有限。

壳聚糖(CS)是一种由甲壳素经去乙酰化反应生成的天然高分子生物质材料,由于氨基(-NH<sub>2</sub>)的存在,壳聚糖在酸性溶液中能够质子化并带正电荷,可通过静电相互作用和离子交换作用有效吸附包括TZ染料在内的多种阴离子污染物<sup>[10]</sup>。然而,壳聚糖在酸性溶液中的稳定性较低,且在较宽pH范围内的吸附性能不理想,限制了其应用范围。因此,提高壳聚糖吸附剂的结构稳定性和吸附性能至关重要。壳聚糖基气凝胶因具有三维多孔结构和丰富的官能团而备受关注,Melina等<sup>[11]</sup>利用壳聚糖中的氨基与海藻酸钠中的羧基之间形成的静电相互作用,合成了壳聚糖-海藻酸钠复合气凝胶,该气凝胶展现出三维大孔结构,对阴离子染料刚果红的吸附容量可达81.16 mg·g<sup>-1</sup>。聚乙烯亚胺(PEI)因其丰富的氨基,被广泛用于吸附剂的改性。研究表明,经过PEI改性后,吸附剂的吸附性能可显著提高。因此,通过PEI改性和交联反应,可以有效提高壳聚糖的稳定性和吸附性能<sup>[12]</sup>。此外,壳聚糖的机械强度有限,而羧基化碳纳米管(CCNT)含有丰富的羧基官能团(-COOH)和良好的分散性,可以作为纳米交联剂与壳聚糖结合,提高其结构稳定性<sup>[13]</sup>。

针对壳聚糖基吸附剂存在结构稳定性差,吸附容量低的问题,本研究利用CCNT的羧基与PEI和壳聚糖氨基之间的静电相互作用形成物理交联,壳聚糖与PEI使用环氧氯丙烷(ECH)形成化学交联,采用物理化学双交联策略,构建结构稳定、吸附官能团丰富的三维多孔壳聚糖复合气凝胶材料,以实现在较宽的pH范围(2~10)吸附去除食品废水中的TZ,并探究其吸附机理,以期为食品工业色素废水的处理提供理论指导和实践基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

壳聚糖(工业级,脱乙酰度>80%),购于国药集团化学试剂有限公司;羧基化碳纳米管(纯度为99%),购于深圳市穗衡科技有限公司;聚乙烯亚胺(50%水溶液),购于上海麦克林生化科技股份有限公司;环氧氯丙烷(试剂级,99%)、冰乙酸(分析纯),购于山东科源生化有限公司。

扫描电子显微镜(SEM),捷克TESCAN MIRA LMS;全自动比表面及孔隙度分析仪,美国Micromeritics ASAP 2460;X射线光电子能谱仪,美国Thermo Scientific K-Alpha;傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Fisher Scientific Nicolet iN10;X射线衍射仪,德国Bruker D8 Venture;紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司UV-5100H。

材料的零点电位( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )测定,配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$ 溶液,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH和 $\text{HNO}_3$ 调节溶液初始pH值( $\text{pH}_i$ )分别为2.0~12.0,称取0.02 g样品加入20 mL  $\text{NaNO}_3$ 溶液中,反应48 h后测量最终pH值记为 $\text{pH}_f$ ,根据 $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ 计算零点电荷( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )<sup>[14]</sup>。

### 1.2 PEI/CCNT/CA气凝胶的制备

取0.16 g聚乙烯亚胺(PEI)于烧杯中,加入10 mL去离子水,搅拌30 min,加入0.3 mL冰乙酸

(HAC),加入0.013 g羧基化碳纳米管(CCNT),超声分散2 h,加入0.16 g的壳聚糖(CS)粉末,60 °C下搅拌1 h,直到壳聚糖完全溶解,加入0.2 mL的环氧氯丙烷(ECH),并搅拌3 h,利用交联剂将PEI和CS中的氨基进行交联。取2 mL混合溶液分装于5 mL的烧杯中,在-50 °C的条件下冷冻5 h,然后在-50 °C条件下冷冻干燥24 h,加入质量分数为2%的NaOH水溶液浸泡,以去除残余的醋酸,用去离子水清洗至中性,最后在-50 °C条件下冷冻干燥24 h,得到聚乙烯亚胺/羧基化碳纳米管/壳聚糖复合气凝胶(PEI/CCNT/CA)。同时,按照上述方法合成了纯壳聚糖气凝胶(CA)和羧基化碳纳米管/壳聚糖复合气凝胶(CCNT/CA)。气凝胶样品的合成流程如图1所示。

### 1.3 吸附实验

配制 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬黄溶液,取30 mL于50 mL离心管中,加入一定量的吸附剂,在振荡水浴锅中进行吸附实验,间隔时间取样,用UV-Vis测量柠檬黄溶液剩余质量浓度,根据以下公式计算吸附容量:

$$q_t = \frac{\rho_0 - \rho_t}{m} \times V \quad (1)$$

式中, $q_t$ 为 $t$ 时刻吸附剂对柠檬黄的饱和吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), $\rho_0$ 为柠檬黄的初始质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $\rho_t$ 为 $t$ 时刻柠檬黄的质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $V$ 为溶液

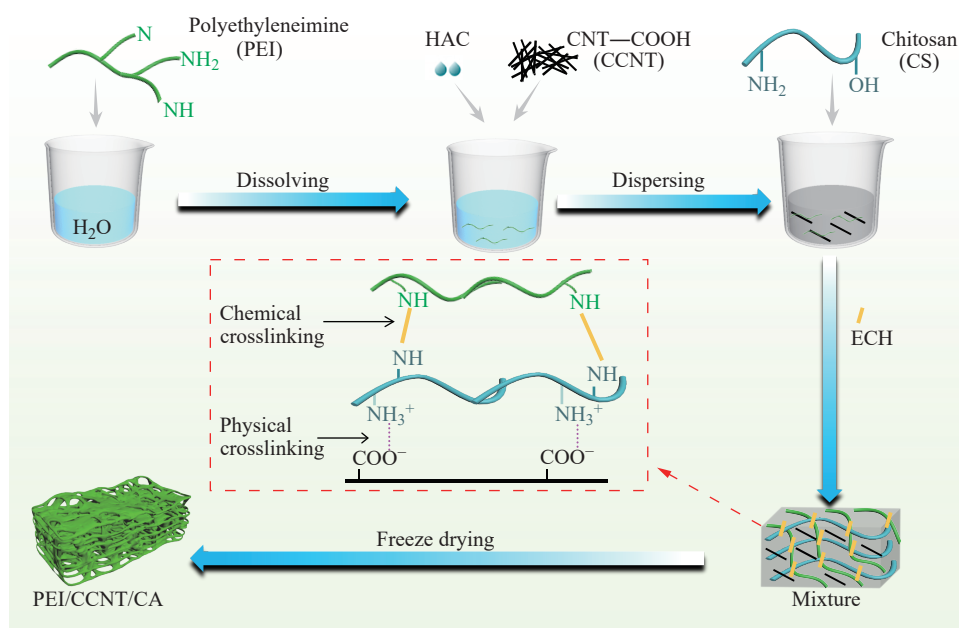


图1 PEI/CCNT/CA的制备工艺流程

Figure 1 Preparation process of PEI/CCNT/CA

体积(mL),  $m$ 为吸附材料的质量(mg)。

目前,最常见的吸附动力学模型是准一级和准二级吸附动力学模型<sup>[15]</sup>,在研究中,使用不同初始浓度的柠檬黄吸附数据拟合动力学方程,以探索吸附过程的吸附机理和速率控制步骤。

准一级和准二级动力学模型的表达式分别如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

其中,  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )是吸附平衡时柠檬黄的吸附容量,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )和  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )分别是准一级和准二级速率常数。

吸附等温线的研究对于探讨材料的吸附行为具有重要意义,其中Langmuir和Freundlich等温吸附模型已得到广泛的研究和应用<sup>[16]</sup>。其表达式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

其中,  $\rho_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )是吸附平衡时溶液中柠檬黄的剩余质量浓度,  $q_m$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )是最大吸附容量,  $k_L$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )和  $k_F$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )分别是Langmuir和

Freundlich的吸附平衡常数。

为了进一步探索吸附反应机理,通常需要计算吸附热力学常数,热力学常数包括吉布斯自由能( $\Delta G$ )、标准焓( $\Delta H$ )和标准熵( $\Delta S$ ),这些常数可用于确定反应的自发性和了解温度对吸附过程的影响<sup>[17]</sup>。

范特霍夫(van't Hoff)方程可用于计算以下热力学参数:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$K = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (7)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

其中,  $T$  (K)为绝对温度,  $R$  ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )为气体常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征与测试

#### 2.1.1 SEM测试

通过扫描电子显微镜(SEM)对CA、CCNT/CA和PEI/CCNT/CA的微观形貌结构进行观察,结果如图2所示。CA呈现出疏松多孔的结构特征,其表面具有平滑的片状形态。在CCNT/CA复合材料中,随着放大倍数的增加,可以明显观察到表

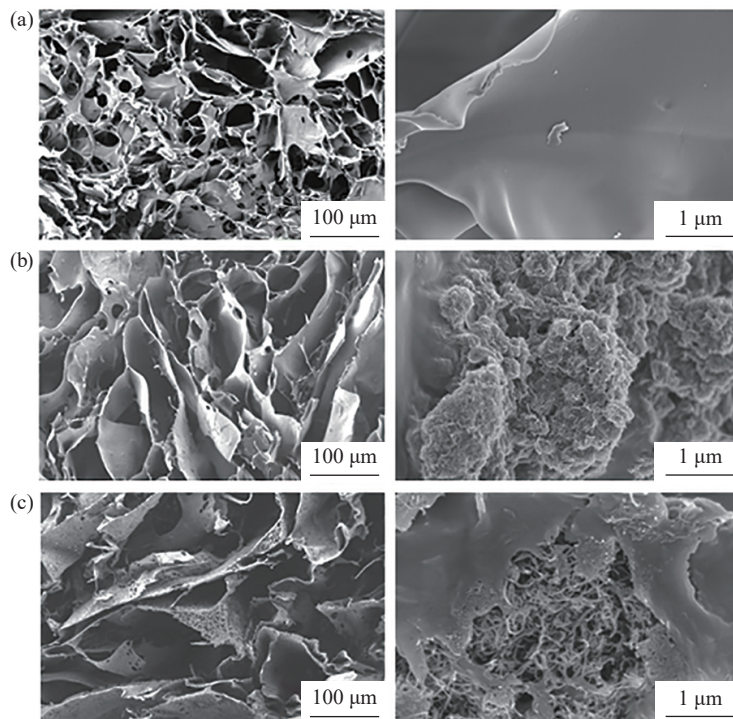


图2 扫描电子显微镜图像:(a) CA;(b) CCNT/CA;(c) PEI/CCNT/CA

Figure 2 SEM images of the adsorbed material: (a) CA; (b) CCNT/CA; (c) PEI/CCNT/CA

面变得粗糙,并展现出交织的条状结构,表面存在显著的纳米尺度特征,这表明羧基化碳纳米管(CCNT)的引入显著改变了CA的表面微观结构。进一步观察PEI/CCNT/CA复合材料,其表面在低倍放大下显示出大量密集的小孔,这些小孔由多层片状结构堆叠而成。在高倍放大下,可以清晰地观察到由密集排列的条状结构及不规则孔隙所组成的三维贯穿网络结构。这种结构的存在显著增加了吸附材料的比表面积,从而提供了更多的

活性位点,有利于吸附更多的柠檬黄色素分子。此外,还观察到部分的膜状物质,这可能是由于聚乙烯亚胺(PEI)对纳米结构的进一步修饰所致。综上所述,PEI/CCNT/CA具有三维大孔结构,有利于水体中污染物的吸附。此外,图3(a)~3(c)分别展示了CA、CCNT/CA、和PEI/CCNT/CA的实物照片,为明显的多孔结构。PEI/CCNT/CA气凝胶的密度极低,仅为 $0.074 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,因此可被轻柔的花瓣托起(图3d),快速扩散和吸附,提高吸附效果。

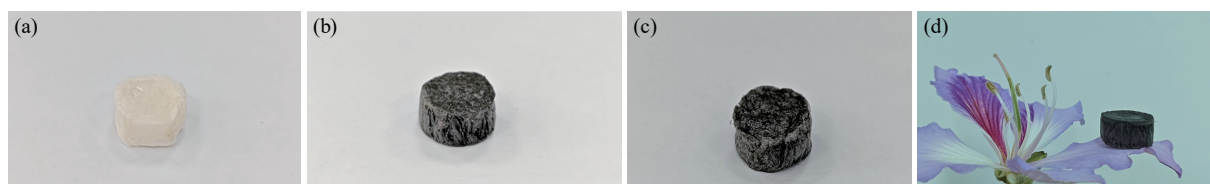


图3 (a) CA、(b) CCNT/CA 和 (c) PEI/CCNT/CA的实物照片;(d) PEI/CCNT/CA 被花瓣托起

Figure 3 Actual photos of (a) CA, (b) CCNT/CA and (c) PEI/CCNT/CA; (d) PEI/CCNT/CA held up by petals

### 2.1.2 傅里叶红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱(FTIR)分析了材料官能团的化学组成,如图4(a)所示,从CS图谱中可以看出,在 $3449 \text{ cm}^{-1}$ 处有较宽的吸收峰,主要由壳聚糖的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰重叠的结果;在 $1637 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰归属于壳聚糖酰胺中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动,  $1383 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由于 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动,而 $1089 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰代表 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动<sup>[18]</sup>。在CCNT图谱中,  $1630$ 、 $1385$ 和 $1168 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于 $-\text{COOH}$ 官能团的伸缩振动。将CS和CCNT结合成CCNT/CA后,CS的FTIR图中的 $3449$ 、 $1637$ 和 $1089 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别移动到 $3432$ 、 $1639$ 和 $1070 \text{ cm}^{-1}$ 处,这些特征峰的变化说明CCNT分子结构中的 $-\text{COOH}$ 与壳聚糖分子结构中的 $-\text{NH}_2$ 发生了物理交联<sup>[19]</sup>。PEI/CCNT/CA的红外光谱图中,CS在 $3449 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰值向低波数( $3439 \text{ cm}^{-1}$ )偏移,而CS中的酰胺振动特征峰在 $1637 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰移动到 $1654 \text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰,表明PEI与CS通过ECH发生了化学交联作用<sup>[20]</sup>。

### 2.1.3 X射线衍射分析

采用X射线衍射(XRD)对CS、CCNT/CA和PEI/CCNT/CA进行表征。由图4(b)可以看出,CS、CCNT/CA和PEI/CCNT/CA在 $2\theta=20.1^\circ$ 处表现出壳聚糖的特征衍射峰,对应于壳聚糖的结晶结构。在CCNT、CCNT/CA和PEI/CCNT/CA的光

谱中,在 $2\theta=25.8^\circ$ 有特征衍射峰,归属于CCNT的(002)晶面<sup>[10]</sup>。然而,与CCNT相比,CCNT/CA中CCNT的特征峰强度减弱,可能是二者之间存在相互作用,导致CCNT的特征峰被掩盖。PEI/CCNT/CA相较于CCNT/CA,衍射峰进一步变化且强度减弱,可能是由于PEI的引入改变了体系的结构,降低了体系的结晶度,使其衍射峰强度减弱。

### 2.1.4 X射线光电子能谱分析

通过X射线光电子能谱(XPS)进一步分析材料的成键构型和化学组成,结果如图5所示,在 $284.2$ 、 $398.3$ 和 $544.9 \text{ eV}$ 附近出现了3个吸收峰,分别对应于C、N和O 3种元素。CCNT/CA相较于CS,在 $544.9 \text{ eV}$ 处的O元素峰强度略有增强,这可能是CCNT引入了大量的 $-\text{COOH}$ 官能团。PEI/CCNT/CA相较于CA、CCNT、CCNT/CA,在 $398.2 \text{ eV}$ (N元素)处的峰明显增高,这是由于PEI中含有大量的含氮官能团( $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{N}-$ ),提高了体系中N元素含量,这一结果表明PEI与壳聚糖发生了结合。

### 2.1.5 比表面积分析

比表面积分析(BET)测试后,采用BJH模型进行数据分析,电子支持信息图S1(a)~S1(d)展示了不同材料的 $\text{N}_2$ 吸附-解吸等温线和孔径分布。CS的比表面积为 $1.28 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $6.78 \text{ nm}$ ,主要为介孔,表面积较小;CCNT的比表面积为 $149.89 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $17.78 \text{ nm}$ ,以介孔为主,

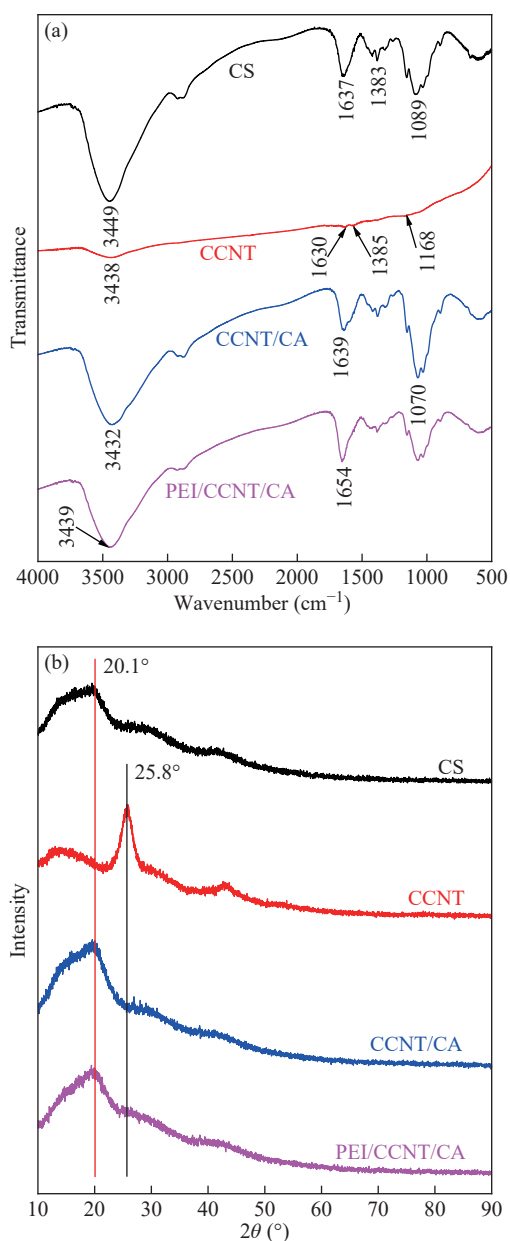


图4 吸附材料的FTIR光谱(a)和(b) XRD谱图

Figure 4 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of adsorbent material

平均孔径较大,比表面积显著高于CS,表明CCNT可提供更多的活性吸附接触位点;CCNT/CA的比表面积为 $2.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $23.50 \text{ nm}$ ,孔径进一步增大,比表面积也比CA大,可能是因为 $-\text{COOH}$ 的分散作用改变了CA的孔隙结构;PEI/CCNT/CA的比表面积为 $2.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $23.14 \text{ nm}$ ,平均孔径和比表面积较CCNT/CA略有下降,这可能是PEI与壳聚糖分子链之间的交联作用使结构收缩,导致孔隙结构变得更加紧凑。

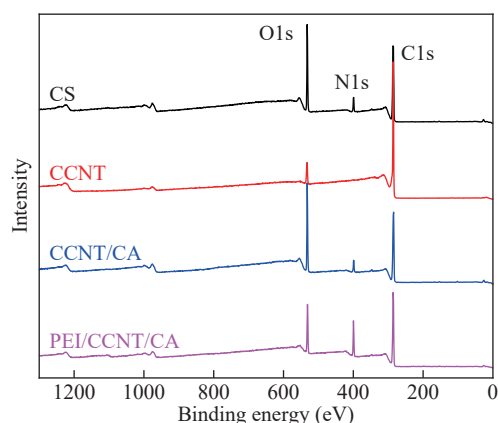


图5 吸附材料的XPS谱图

Figure 5 XPS spectra of adsorbent materials

## 2.2 PEI/CCNT/CA的吸附性能研究

### 2.2.1 吸附时间对吸附效果的影响

将CA、CCNT/CA、PEI/CCNT/CA对TZ进行吸附,根据实验数据(图6a),CA、CCNT/CA、PEI/CCNT/CA对TZ的初始(0~60 min)吸附容量分别为 $18.2$ 、 $20.1$ 、 $52.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附平衡时间分别为 $360$ 、 $240$ 、 $240 \text{ min}$ ,平衡吸附容量分别为 $20.1$ 、 $22.0$ 、 $56.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,可以看出,CA、CCNT/CA、PEI/CCNT/CA对TZ的初始吸附容量可以达到平衡吸附容量的 $90.5\%$ 、 $91.3\%$ 、 $91.9\%$ ,这是因为吸附剂均为三维大孔结构,同时,3种吸附材料在吸附过程的初始阶段,表面及内部存在大量未被占据的吸附位点,为吸附质的附着提供了充足的附着空间,从而促进了吸附速率的提升。

此外,PEI/CCNT/CA吸附剂的吸附饱和容量明显高于其他2种吸附材料,可能是因为加了PEI后,吸附剂的 $-\text{NH}_2$ 含量提高,对柠檬黄中的阴离子基团吸附作用增强。与CA相比,CCNT/CA和PEI/CCNT/CA对TZ的吸附平衡时间缩短了 $120 \text{ min}$ ,说明CCNT的加入可以明显缩短吸附平衡时间,而PEI则可以增强吸附容量,提高吸附效果。

### 2.2.2 pH对吸附容量的影响

溶液的pH值对吸附质与吸附剂的化学特性均有很大影响,是决定吸附过程的关键参数。通过将溶液的pH值调节在 $2.0 \sim 11.0$ ,研究了pH对PEI/CCNT/CA吸附TZ的影响,结果如图6(b)所示。在pH值为 $2.0 \sim 10.0$ 的范围内,随着pH值的升高,材料对色素的吸附量稍有下降,但整体变化不大。TZ染料是一种阴离子色素,在水溶液中,会解离并生成阴离子基团磺酸根( $-\text{SO}_3^-$ )和羧酸

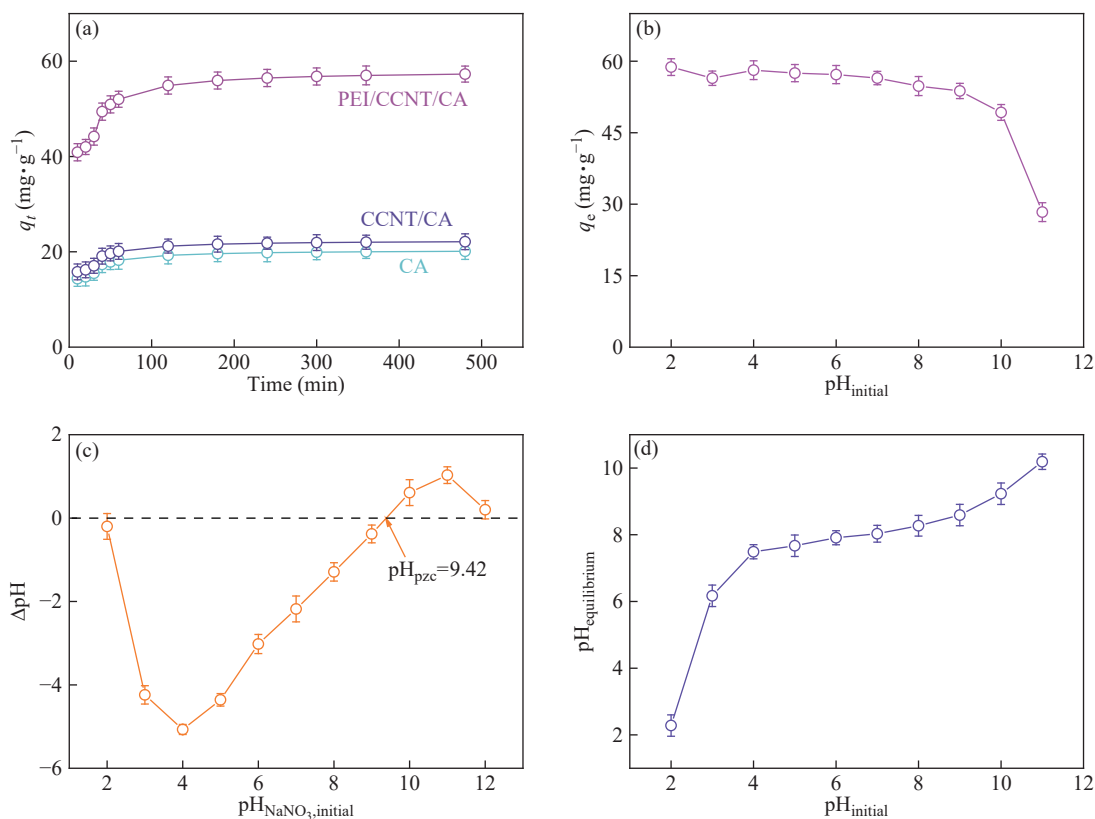


图6 (a)接触时间对CA、CCNT/CA和PEI/CCNT/CA去除TZ的影响;(b)初始pH对PEI/CCNT/CA对TZ吸附能力的影响;(c) PEI/CCNT/CA的 $pH_{pzc}$  ( $\Delta pH = pH_{NaNO_3, initial} - pH_{NaNO_3, final}$ ); (d)吸附前后TZ溶液的pH值比较(吸附条件: $\rho_0(TZ) = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 30 \text{ mL}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 480 \text{ min}$ , 吸附剂用量=30 mg)

**Figure 6** (a) Effect of contact time on TZ removal by CA, CCNT/CA and PEI/CCNT/CA; (b) effect of initial pH on the adsorption capacity of PEI/CCNT/CA for TZ; (c)  $pH_{pzc}$  of PEI/CCNT/CA ( $\Delta pH = pH_{NaNO_3, initial} - pH_{NaNO_3, final}$ ); (d) comparison of the pH values of TZ solutions before and after adsorption (adsorption conditions:  $\rho_0(TZ) = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 30 \text{ mL}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 480 \text{ min}$ , and adsorbent amount=30 mg)

根( $-\text{COO}^-$ ),使其带负电荷。当溶液中含有大量 $\text{H}^+$ 的情况下,PEI/CCNT/CA复合材料中的 $-\text{NH}_2$ 发生质子化形成 $-\text{NH}_3^+$ ,含有一 $-\text{SO}_3^-$ 和一 $-\text{COO}^-$ 的TZ色素容易被质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 静电吸引<sup>[21]</sup>。由于TZ溶于水中的初始pH值为5.5,此时吸附量较高,后续实验将以该pH进行。

零点电荷是指颗粒总体净电荷为零的状态,经测定,PEI/CCNT/CA的零点电荷( $pH_{pzc}$ )为9.42,如图6(c)所示。当pH值低于 $pH_{pzc}$ 时,吸附剂表面会发生质子化并带正电荷<sup>[19]</sup>,有利于吸附含有阴离子基团的TZ分子。相反,当溶液pH高于 $pH_{pzc}$ 时,不利于阴离子的吸附,可能是因为溶液的pH值超过零点荷点( $pH_{pzc}$ ),其氨基可能发生了去质子化,并增加吸附剂的负电荷密度,同时,TZ分子的磺酸基和羧基带有负电荷,产生了静电排斥作用。随着溶液碱性增强,溶液中大量的 $\text{OH}^-$ 离子通过离子交换与阴离子色素产生竞争吸附位

点现象,导致吸附能力减弱。

此外,对TZ溶液吸附前后的pH值变化进行了分析,结果如图6(d),当溶液的初始pH为2~8时,吸附后溶液的pH为2.28~8.27,可能是因为PEI/CCNT/CA吸附TZ的过程中,PEI/CCNT/CA表面发生了离子交换作用,带有一 $-\text{SO}_3^-$ 和一 $-\text{COO}^-$ 的TZ不断被吸附,PEI/CCNT/CA表面的 $\text{OH}^-$ 离子逐渐释放出来,导致pH升高;也可能是PEI/CCNT/CA在吸附TZ过程中,不断消耗溶液中的 $\text{H}^+$ ,导致溶液pH升高。当溶液的初始pH为9~11时,吸附后溶液的pH为8.59~10.19,可能是因为溶液中含有大量的 $\text{OH}^-$ ,PEI/CCNT/CA表面的 $\text{H}^+$ 不断被释放出来,导致溶液pH降低,同时也降低PEI/CCNT/CA对TZ的吸附效果。但是在高pH下,PEI/CCNT/CA对TZ仍有一定的吸附效果,说明PEI/CCNT/CA对TZ的吸附不仅仅是静电相互作用,还具有化学吸附作用。

综上所述, PEI/CCNT/CA可以在较宽的pH范围内对食品色素TZ产生较好的吸附去除效果。

### 2.2.3 循环吸附性能

从经济角度分析, 对吸附剂进行再生可以大大减少原料的消耗、节约成本、提高吸附剂的利用效率。为此, 研究了PEI/CCNT/CA的重复使用和再生性能, 首先采用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH溶液对使用后的PEI/CCNT/CA进行洗脱和再生, 然后, 用蒸馏水洗脱PEI/CCNT/CA直到残留溶液变为中性, 并在下一次柠檬黄吸附实验中重复使用。从图7可以看出, 经过10次吸附和解吸循环后, PEI/CCNT/CA对柠檬黄的吸附量仍然达到初始吸附容量的88.51%, 说明PEI/CCNT/CA表现出良好的可重复使用和结构稳定性能, 易于再生。PEI/CCNT/CA的 $-\text{NH}_2$ 基团在碱性溶液中洗脱时不能很好地吸附带负电荷的TZ, 因此, TZ很容易被脱附。

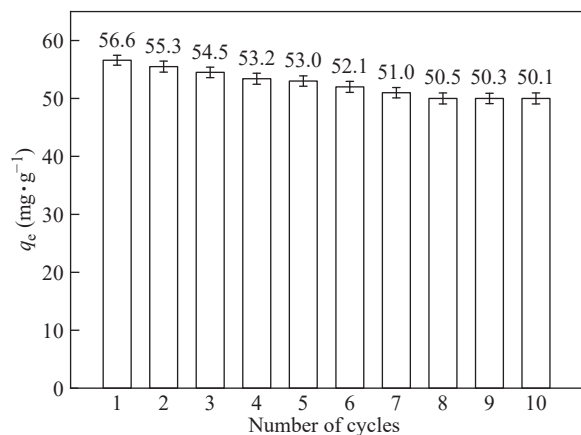


图7 再生循环过程中PEI/CCNT/CA对TZ的吸附量(吸附条件: $\rho_0(\text{TZ})=60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V=30 \text{ mL}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=240 \text{ min}$ ,  $\text{pH}=5.5$ , 吸附剂量=30 mg)

Figure 7 The adsorption capacity of PEI/CCNT/CA for TZ during regeneration cycles (adsorption conditions:  $\rho_0(\text{TZ})=60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V=30 \text{ mL}$ ,  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=240 \text{ min}$ ,  $\text{pH}=5.5$ , adsorbent amount=30 mg)

## 2.3 吸附机理分析

### 2.3.1 吸附动力学分析

目前, 最常见的吸附动力学模型是准一级和准二级吸附动力学模型, 使用不同初始浓度的TZ吸附数据拟合动力学方程, 以探索吸附过程的吸附机理和速率控制步骤。

结果如图8(a)和8(b)和表1所示, 对于不同初始浓度的TZ溶液, 准二级动力学模型中的TZ

平衡吸附容量( $q_{2e, \text{cal}}$ )的拟合值与实验值( $q_{e, \text{exp}}$ )相近, 最重要的是, 准二级动力学模型的相关系数( $R^2 > 0.999$ )高于准一级动力学模型的相关系数( $R^2 < 0.999$ )。因此, PEI/CCNT/CA对TZ的吸附过程与准二级动力学模型的匹配度更好, 且优于一级动力学模型, 说明PEI/CCNT/CA对TZ的吸附过程主要为化学吸附。事实上, 由于PEI/CCNT/CA分子结构中含有大量的氨基、羧基和羟基官能团, 很容易与TZ色素分子结构中的磺酸基和羧基发生静电和氢键相互作用, 从而去除TZ。

### 2.3.2 吸附等温线分析

吸附等温线是指在某一设定温度下, 吸附过程达到吸附平衡状态时, 溶液中柠檬黄的剩余质量浓度与平衡吸附容量之间的关系曲线, 通常用于评价吸附剂与吸附溶质之间相互作用的强弱, 这对于进一步探索PEI/CCNT/CA对TZ的吸附机理具有重要意义。

结果见图8(c)和8(d)和表2所示, 与Freundlich模型的相关系数( $R^2=0.961$ )相比, Langmuir模型的相关系数更好( $R^2=0.988$ ), 这说明PEI/CCNT/CA对TZ的吸附过程属于单分子层的化学吸附。最重要的是, PEI/CCNT/CA的最大吸附容量为 $130.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附平衡时间为4 h, 与以往研究报道的壳聚糖基吸附剂相比(表3), PEI/CCNT/CA的吸附性能优异。Freundlich拟合结果表明, TZ吸附过程的 $1/n$ 值为0.565, 在0~1范围内, 表明TZ的吸附是有利的且非均质吸附<sup>[22]</sup>。

### 2.3.3 吸附热力学分析

为了进一步探索吸附反应的机理, 通常需要计算吸附热力学常数, 热力学常数包括吉布斯自由能( $\Delta G$ )、标准焓( $\Delta H$ )和标准熵( $\Delta S$ ), 这些常数可用于确定反应的自发性和了解温度对吸附过程的影响。

从表4中可以看出, PEI/CCNT/CA吸附TZ的 $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 分别为负值、正值和正值, 表明PEI/CCNT/CA对TZ的吸附过程是一个自发的、吸热的和熵增加的自然过程, 此外,  $\Delta G$ 随着温度的升高而逐渐降低, 这表明升高温度有利于吸附反应的进行<sup>[27]</sup>。

### 2.3.4 XPS和FTIR结果分析

为了详细阐明PEI/CCNT/CA对TZ的吸附机理, 用XPS和FTIR对吸附前后的样品进行了表征, 从电子支持信息图S2(a)可以看出, 当PEI/CCNT/CA吸附TZ后, 在光谱中出现了S的特征

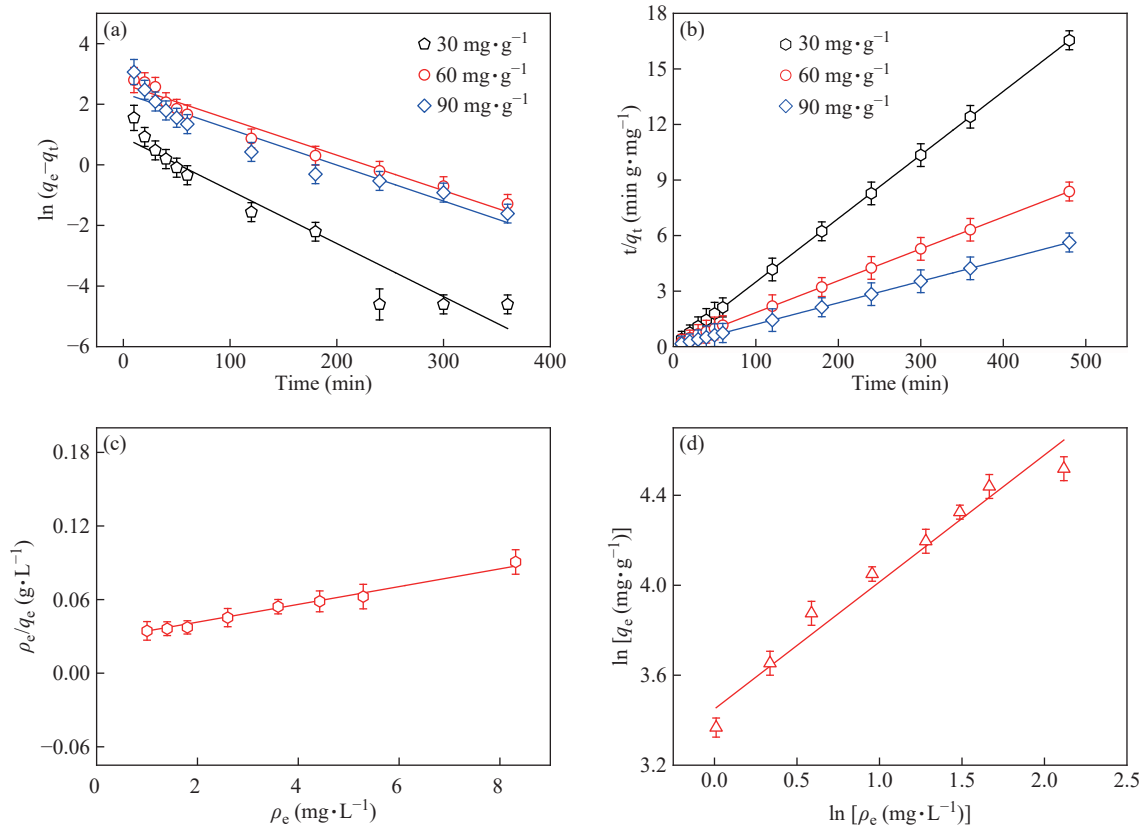


图 8 (a)准一级吸附动力学曲线;(b)准二级吸附动力学曲线;(c) Langmuir和(d) Freundlich吸附等温线(吸附条件: $\rho_0(\text{TZ})=30\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V=30\text{ mL}$ ,  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=480\text{ min}$ ,  $\text{pH}=5.5$ , 吸附剂量=30 mg)

Figure 8 (a) Pseudo-first order; (b) pseudo-second order; (c) Langmuir and (d) Freundlich adsorption isotherms for the adsorption of TZ onto PEI/CCNT/CA (adsorption conditions:  $\rho_0(\text{TZ})=30\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V=30\text{ mL}$ ,  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=480\text{ min}$ ,  $\text{pH}=5.5$ , adsorbent amount=30 mg)

表 1 PEI/CCNT/CA 吸附 TZ 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the adsorption of TZ onto PEI/CCNT/CA

$\rho_0\text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$q_{e,\text{exp}}\text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{1e,\text{cal}}\text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$k_1\times 10^{-3}\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$q_{2e,\text{cal}}\text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$k_2\times 10^{-3}\text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
30	29.01	23.47	17.54	0.926	29.14	19.84	0.999
60	57.29	51.16	11.71	0.959	58.07	2.53	0.999
90	85.30	76.33	11.87	0.922	85.91	3.58	0.999

表 2 PEI/CCNT/CA 吸附 TZ 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms constants for the adsorption of TZ onto PEI/CCNT/CA

Adsorbent	Langmuir constants			Freundlich constants		
	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$k_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
PEI/CCNT/CA	130.5	0.030	0.988	31.494	1.77	0.961

峰, 说明 PEI/CCNT/CA 成功吸附了 TZ。利用高分辨率 XPS 扫描分析了吸附前后 PEI/CCNT/CA 中 C 和 O 元素结合能的变化, 如电子支持信息图

表 3 文献与本研究不同吸附剂对 TZ 的最大吸附量对比

Table 3 Comparison of the maximum adsorption capacity for TZ by different adsorbents in the literatures and this study

Adsorbent	$q_m\text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	Ref.
CS-CTAB-AL	35.22	[21]
GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetic nanoparticles	45.1	[23]
Mt-HDA	59.13	[24]
Sawdust	4.71	[25]
Positively charged amine nanobiochar	85.47	[26]
PEI/CCNT/CA	130.5	This work

表4 PEI/CCNT/CA吸附TZ的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of TZ by PEI/CCNT/CA

$T$ (K)	$\Delta G$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
303	-7.795		
308	-8.369	19.952	91.728
313	-8.762		
318	-9.190		

S2(b)所示,在PEI/CCNT/CA吸附前的光谱中,在结合能为284.8、287.14和287.97 eV处出现了3个峰,分别属于CC/C-H、C-N/C-O和C=O,吸附TZ后,这些峰分别移动到284.8、285.77和287.22 eV处,说明C-OH和-COOH基团参与了吸附过程,吸附机理可能涉及氢键作用。电子支持信息图S2(c)中,PEI/CCNT/CA的O 1s光谱在结合能分别为530.51、530.82和531.64 eV时显示出O=C-O、C-O-C和C-O-H的峰,吸附TZ后,这些峰分别移动到530.74、531.49和532.01 eV,说明-OH和-COO<sup>-</sup>与TZ的氢键作用有利于吸附。电子支持信息图S2(d)可以看出,N 1s的高分辨谱在399.31和401.92 eV附近有2个峰,分别属于-NH<sub>2</sub>和-NH-。吸附TZ后,-NH<sub>2</sub>和-NH-的结合能发生了变化,这2个峰分别移动到398.21和399.11 eV,结果表明,该吸附机制涉及含N官能团与TZ的静电相互作用<sup>[28]</sup>。

吸附TZ后的PEI/CCNT/CAFTIR如电子支持信息图S3所示,在3439 cm<sup>-1</sup>处的特征峰偏移到3438 cm<sup>-1</sup>,1654 cm<sup>-1</sup>处的特征峰偏移到1648 cm<sup>-1</sup>,

可能是因为气凝胶中的氨基和羟基与柠檬黄分子结构中的磺酸基团(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和羧酸(-COO<sup>-</sup>)等含氧官能团发生了静电和氢键相互作用,导致峰位置偏移<sup>[29]</sup>。

通过元素分布可以直观说明PEI/CCNT/CA吸附TZ后的元素分布情况,如图9所示,PEI/CCNT/CA吸附TZ后,除了吸附剂中固有的C、N、O元素外,还检测到S和Na元素,说明PEI/CCNT/CA对TZ具有良好的吸附性能。

通过上述表征和数据分析可以得出,PEI/CCNT/CA对TZ的主要吸附机理是:

(1) TZ(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O(2SO<sub>3</sub>Na)COONa)在水溶液中容易电离生成带负电荷的TZ<sup>3-</sup>(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O(2SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)COO<sup>-</sup>)和3Na<sup>+</sup>,PEI/CCNT/CA主要是由壳聚糖和PEI通过交联作用合成,壳聚糖和PEI的分子结构中均含有大量的氨基,在酸性条件下容易与质子(H<sup>+</sup>)结合形成带正电荷的氨基(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)官能团,TZ<sup>3-</sup>很容易与NH<sub>3</sub><sup>+</sup>通过静电相互作用被吸引。吸附过程由以下方程说明。



(2)壳聚糖分子结构中也含有大量的羟基,CCNT分子结构中含有大量的羧基,对TZ均存在氢键相互作用。

综上所述,PEI/CCNT/CA对TZ的吸附机理主要涉及氨基、羧基和羟基的协同作用吸附,机理示意图如图10所示。

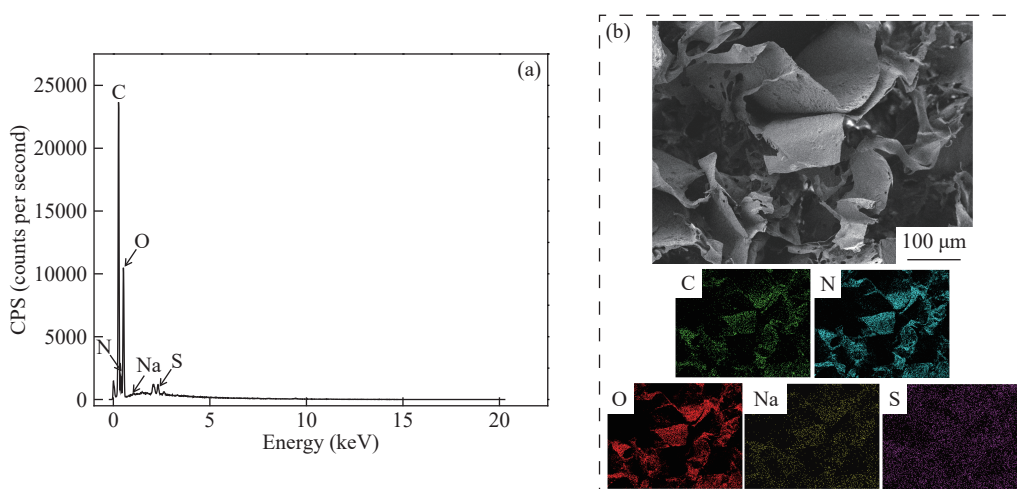


图9 吸附TZ后PEI/CCNT/CA的SEM(a)和元素图谱分析(b)

Figure 9 SEM image (a) and elemental mapping analysis (b) of the PEI/CCNT/CA after TZ adsorption

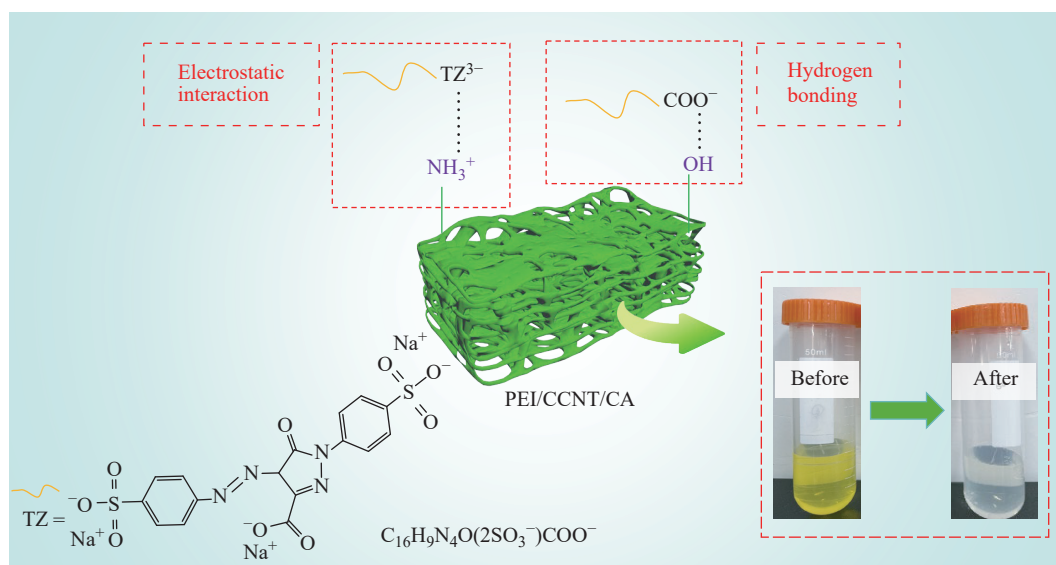


图 10 PEI/CCNT/CA 吸附 TZ 的机理示意图

Figure 10 Schematic depiction of the mechanism for TZ adsorption of PEI/CCNT/CA

### 3 结论

针对壳聚糖基吸附剂存在结构稳定性差, 吸附容量低的问题, 采用富含羧基官能团( $-\text{COOH}$ )的羧基化碳纳米管(CCNT)作为纳米交联剂, 通过其 $-\text{COOH}$ 与聚乙烯亚胺和壳聚糖分子结构中的氨基( $-\text{NH}_2$ )之间的静电相互作用实现物理交联, 同时引入环氧氯丙烷作为化学交联剂, 采用物理化学双交联策略和冷冻干燥法制备出结构稳定的聚乙烯亚胺/羧基化碳纳米管/壳聚糖气凝胶(PEI/CCNT/CA)。结果显示, PEI/CCNT/CA 气凝胶呈现大孔结构, 该结构有助于 TZ 的快速吸附, 分子结构中含有氨基、羧基、羟基等活性基团, 有利于提高 PEI/CCNT/CA 的吸附容量。吸附过程与准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型拟合较好, 表明吸附过程主要受化学吸附和单分子层吸附控制, 对 TZ 的最大吸附容量为  $130.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , XPS 和 FTIR 结果表明, PEI/CCNT/CA 对 TZ 的吸附机理主要涉及氨基、羧基和羟基的协同作用。此外, PEI/CCNT/CA 可以在较宽的 pH 范围(2~9)对 TZ 达到较好的吸附效果, 还具有良好的循环再生性能, 这对食品工业废水中色素染料的高效分离和回收具有重要意义, 也对开发新型壳聚糖基吸附剂提供新思路。

在应用前景与局限性方面, 目前研究仍处于实验室阶段, 若要实现实际工业应用, 还需进一步探讨以下问题: 一是规模化制备中气凝胶的结

构均匀性与机械强度控制; 二是原材料与制备过程的成本评估, 特别是 CCNT 与化学交联剂的使用对总体经济性的影响; 三是在真实食品工业染料废水(常为多种色素、盐分及有机物共存的复杂体系)中的吸附性能与选择性。此外, 气凝胶的成型方式、回收便利性以及长期使用后的稳定性亦是实际工程中必须考虑的环节。

未来改进方向主要包括: 优化交联工艺与干燥方式, 以提升气凝胶的结构稳定性并降低制备成本; 开展在混合染料体系及实际废水样本中的吸附实验, 评价其抗干扰能力和循环使用性能; 探索气凝胶的模块化或固定床应用形式, 为其在连续流动废水处理系统中的实际应用提供依据。通过上述改进, 有望推动 PEI/CCNT/CA 气凝胶向食品工业废水处理的规模化应用迈进。

### 参考文献

- 1 Ali, M. A.; Mubarak, M. F.; Keshawy, M.; Zayed, M. A.; Ataalla, M. Adsorption of tartrazine anionic dye by novel fixed bed core-shell- polystyrene divinylbenzene/magnetite nanocomposite. *Alex. Eng. J.*, **2022**, 61(2), 1335–1352.
- 2 Erdem Yayayürük, A.; Çankaya, N.; Yayayürük, O. Poly(*N*-cyclohexylacrylamide-*co*-divinylbenzene-*co*-*N*-vinylimidazole) for the removal of tartrazine from commercial beverages. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(10), 8073–8081.
- 3 Bera, P.; Biswas, S. Nanoscale Zr(IV) MOF-embedded chitosan on paper composite for aqueous phase detection of

- the herbicide metamitron and the food colorant tartrazine. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7(22), 25369–25379.
- 4 Jackulin, F.; Senthil Kumar, P.; Boobalan, C.; Rangasamy, G. Mechanism of sulfate radical formation on activation of persulfate using doped metal oxide and its role in degradation of tartrazine dye in an aqueous solution. *Langmuir*, **2024**, 40(41), 21629–21643.
- 5 Li, H.; Zhang, C. Z.; Jiang, Y. H.; Ni, W. W.; Li, M. S.; Wang, J. UiO-66-SO<sub>3</sub>H@nylon-6 membrane for rapid adsorption and removal of rhodamine B (RhB) from aqueous solutions. *Langmuir*, **2025**, 41(25), 16022–16032.
- 6 de Sousa, L. S.; Nascimento, P. A.; Santos, M. P. F.; Brito, M. J. P.; Alves, A. N.; Rocha, F.; Veloso, C. M.; Bonomo, R. C. F. Insight into the potential of a novel activated carbon from rumen waste and its green application in tartrazine dye removal from effluents. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, **2025**, 66, 103571.
- 7 Şenol, Z. M.; El Messaoudi, N.; Cığeroğlu, Z.; Miyah, Y.; Arslanoğlu, H.; Bağlam, N.; Kazan-Kaya, E. S.; Kaur, P.; Georgin, J. Removal of food dyes using biological materials via adsorption: A review. *Food Chem.*, **2024**, 450, 139398.
- 8 Diao, Z. Q.; Zhang, L.; Li, Q.; Gao, X. Y.; Gao, X.; Seliem, M. K.; Dhaoudi, F.; Sellaoui, L.; Deng, S. G.; Bonilla-Petriciolet, A.; Badawi, M.; Li, Z. C. Adsorption of food dyes from aqueous solution on a sweet potato residue-derived carbonaceous adsorbent: analytical interpretation of adsorption mechanisms via adsorbent characterization and statistical physics modeling. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 482, 148982.
- 9 Tang, L.; Liu, C. X.; Liu, X. L.; Zhang, L.; Fan, B.; Wang, B.; Wang, F. Z. Efficient adsorption of crystal violet by different temperature pyrolyzed biochar-based sodium alginate microspheres: a green solution for food industry dye removal. *Food Chem. X*, **2025**, 26, 102311.
- 10 Fan, S. L.; Chen, J.; Tian, L.; Fan, C.; Xu, W. T.; Zhang, Y. J.; Gan, T.; Hu, H. Y.; Huang, Z. Q.; Qin, Y. B. Construction of a recyclable chitosan-based aerogel-supported TiO<sub>2</sub> catalyst for treating high-concentration surfactants. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 251, 110475.
- 11 Kloster, M.; Mosiewicki, M. A.; Marcovich, N. E. Chitosan/sodium alginate aerogels showing effective adsorption of anionic congo red and cationic methylene blue dyes for sustainable water treatment. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 329(Pt 1), 147764.
- 12 Xu, W. T.; Huang, G. J.; Wang, Y. J.; Fan, S. L.; Zhang, Y. J.; Huang, Z. Q. Construction of a recyclable magnetic chitosan/AlOOH/PEI composite with hierarchical porous structure for enhanced adsorption of fluoride ions from wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 294, 139442.
- 13 Fan, S. L.; Li, Z. Z.; Fan, C.; Chen, J.; Huang, H. M.; Chen, G. L.; Liu, S. G.; Zhou, H. M.; Liu, R. T.; Feng, Z. F.; Zhang, Y. J.; Hu, H. Y.; Huang, Z. Q.; Qin, Y. B.; Liang, J. Fast-thermoreponsive carboxylated carbon nanotube/chitosan aerogels with switchable wettability for oil/water separation. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 433, 128808.
- 14 Fan, S. L.; Chen, J.; Fan, C.; Chen, G. L.; Liu, S. G.; Zhou, H. M.; Liu, R. T.; Zhang, Y. J.; Hu, H. Y.; Huang, Z. Q.; Qin, Y. B.; Liang, J. Fabrication of a CO<sub>2</sub>-responsive chitosan aerogel as an effective adsorbent for the adsorption and desorption of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416, 126225.
- 15 Sharma, P.; Sharma, M.; Yadav, L.; Agarwal, M.; Gupta, R. Sustainable solution for wastewater management: fabrication of cost-effective β-cyclodextrin incorporated chitosan polyvinyl alcohol composite hydrogel film for the efficient adsorption of anionic Congo red and tartrazine dyes. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 355, 129750.
- 16 Tang, Q.; Yang, Z. Y.; Zheng, H. H.; Zhang, L. H.; Xiao, Y.; Tang, Y. T.; Qiu, R. L. Preparation of phosphorus modified chitosan for selective adsorption of hexavalent chromium: Contribution of multiple hydrogen bonds. *Sep. Purif. Technol.*, **2026**, 380, 135336.
- 17 El-Desouky, M. G.; Alayyafi, A. A.; Al-Hazmi, G. A. A. M.; El-Bindary, A. A. Effect of metal organic framework alginate aerogel composite sponge on adsorption of tartrazine from aqueous solutions: adsorption models, thermodynamics and optimization via Box-Behnken design. *J. Mol. Liq.*, **2024**, 399, 124392.
- 18 Nankawa, T.; Sugita, A.; Fukakusa, C.; Yamada, T.; Sekine, Y. Freeze-crosslinked biomass-based chitosan sponge hydrogels with metal-induced mechanical enhancement for high-performance Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 378, 134780.
- 19 Niu, G.; Huang, Y.; Hua, M. Q.; Wu, P. W.; Li, J. Y.; Jia, C. M.; Chao, Y. H.; Liu, Z. C.; Zhu, W. S. Carboxyl carbon nanotubes strengthened tailorable chitosan imprinted polymers for selective adsorption of dibenzothiophene in hydrogenated diesel. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 157044.
- 20 Zhang, C.; Ni, C. L.; Liu, Z. M.; Wu, G. H.; Qin, Y. C. Polyethyleneimine (PEI) and Chitosan (CS) grafted with L-cysteine were used as effective materials for Hg(II) adsorption. *Mater. Lett.*, **2023**, 347, 134614.
- 21 Ranjbari, S.; Ayati, A.; Tanhaei, B.; Al-Othman, A.; Karimi, F. The surfactant-ionic liquid bi-functionalization of chitosan beads for their adsorption performance improvement toward Tartrazine. *Environ. Res.*, **2022**, 204(Pt B), 111961.
- 22 Khumalo, S. M.; Bakare, B. F.; Rathilal, S. Single

- and multicomponent adsorption of amoxicillin, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole on chitosan-carbon nanotubes hydrogel beads from aqueous solutions: kinetics, isotherms, and thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater. Adv.*, **2024**, 13, 100404.
- 23 Abbas, R. F.; Hassan, M. J. M.; Rheima, A. M. Photo-irradiation synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for tartrazine adsorption: a comparative and reuse studies. *Desalin. Water Treat.*, **2023**, 316, 168–184.
- 24 Tabrizi, S. H.; Tanhaei, B.; Ayati, A.; Ranjbari, S. Substantial improvement in the adsorption behavior of montmorillonite toward tartrazine through hexadecylamine impregnation. *Environ. Res.*, **2022**, 204(Pt A), 111965.
- 25 Banerjee, S.; Chattopadhyaya, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.*, **2017**, 10, S1629–S1638.
- 26 Mahmoud, M. E.; Abdelfattah, A. M.; Tharwat, R. M.; Nabil, G. M. Adsorption of negatively charged food tartrazine and sunset yellow dyes onto positively charged triethylenetetramine biochar: optimization, kinetics and thermodynamic study. *J. Mol. Liq.*, **2020**, 318, 114297.
- 27 Adebule, A. P.; Sanusi, I. A.; Kana, G. E. B. Adsorption kinetics and thermodynamics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanoparticle-based detoxification of process inhibitors in pretreated waste potato peel hydrolysate. *Bioresour. Technol. Rep.*, **2025**, 31, 102185.
- 28 Tang, H. L.; Qian, M. Y.; Long, Z.; Zhang, D.; Sun, C. Design and preparation of non-porous amorphous PEI-based polymers and their adsorption properties for anionic dyes. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 484, 136785.
- 29 Zhang, L.; Sellaoui, L.; Franco, D.; Dotto, G. L.; Bajahzar, A.; Belmabrouk, H.; Bonilla-Petriciolet, A.; Oliveira, M. L. S.; Li, Z. C. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: analytical interpretation via multilayer statistical physics model. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 382, 122952.