

普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能

陈思¹, 白波^{1, 2*}, 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学旱区地下水水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要: 自组装合成普鲁士蓝@酵母菌(PB@ yeast) 非均相 Fenton 催化剂, 场发射扫描电镜(FE-SEM)、能量色谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR) 等表征结果表明 PB 纳米颗粒成功负载于酵母菌表面, 形成稳定且高度分散的核壳结构复合微球; 荧光增白剂 CXT 降解实验结果证明该复合微球兼备吸附与 Fenton 催化性能, 酵母菌载体的吸附作用加快了废水中荧光增白剂 CXT 向催化剂活性位点的转移, 促进 Fe^{III}-Fe^{II} 电子传递, 显著提高了 Fenton 反应催化活性, 酵母载体增强了 PB 纳米粒子的分散度与稳定性, 有效解决 PB 纳米催化剂易团聚、易溶解的问题. PB@ yeast 催化剂经循环使用 4 次后对荧光增白剂 CXT 的去除效率无明显下降, 表现出较好的催化效果和稳定性.

关键词: 普鲁士蓝; 酵母; 荧光增白剂; Fenton 反应; 协同效应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3759-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712071

Preparation of Prussian Blue @ Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance

CHEN Si¹, BAI Bo^{1, 2*}, WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Institutes of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: A novel heterogeneous Fenton catalyst, Prussian blue@ yeast (PB@ yeast), was prepared via facile self-assembly synthesis. The as-synthesized composite was characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), powder X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). All of the results indicated that PB nanoparticles were uniformly dispersed on the surface of yeasts with stable core-shell morphology. Degradation of the model anionic fluorescent whitening agent CXT indicated that the PB@ yeast catalyst presented a synergistic effect of adsorption and heterogeneous Fenton performance. Owing to the high adsorption capacity of yeast, the CXT molecules were easy to move to the active site of the catalyst, promoting the electron transfer between Fe(III) and Fe(II) and then enhancing the catalytic activity of the Fenton reaction effectively. Furthermore, the yeast support could improve the dispersity and stability of PB nanoparticles, which maintained excellent catalytic activity and stability after being recycled four times.

Key words: Prussian blue; yeast; fluorescent whitening agent; Fenton reaction; synergistic effect

荧光增白剂 CXT 具有较强的亮白、增艳、补色作用, 是洗涤、印染、纺织工业中常见的一种功能性助剂, 由此产生的 CXT 荧光增白剂有机废水表现出了结构复杂、稳定性高、可生化性差等特点^[1-3], 采用传统的物理、化学以及生物处理方法难以有效去除. 在众多深度处理技术中, 非均相 Fenton 氧化法具有 pH 适应性强、氧化效率高、易回收利用等优点^[4-5], 在难降解有机废水处理中展现出较好的优势. 现有研究主要集中在非均相 Fenton 催化剂的研发, 常见非均相 Fenton 催化剂包括纳米 Fe₂O₃^[6, 7]、Fe₃O₄^[8, 9]、FeOOH^[10, 11] 等, 然而研究表明^[12-14] 纳米粒子催化剂在反应中易出现团聚、活性组分溶出等问题, 严重影响催化反应效率, 因此, 开发高效非均相 Fenton 催化剂是有机废水深度处理的一个重要方向.

普鲁士蓝(PB) 是一种优良的蓝色染料, 常用于油漆、油墨、塑料等制品的着色. PB 独特的 Fe^{III}-N-C-Fe^{II}-C-N-Fe^{III} 框架结构引起众多学者对其 Fenton 性能的研究, 近年来在难降解有机废水处理领域得到广泛关注^[15-17]. 例如, Li 等^[18] 合成了 PB/TiO₂ 非均相 Fenton 催化剂, 发现在紫外辐射下, PB 能够捕获导带电子, 降低电子-空穴对的复合, 而 TiO₂ 的激发电子能加速 Fe^{III}-Fe^{II} 的循环, 增强 Fenton 反应活性, 从而高效去除水中罗丹明 B、水杨酸、间甲酚、异佛乐酮等有机污染物. Doumic

收稿日期: 2017-12-09; 修订日期: 2018-02-23
基金项目: 榆林市科技局项目; 国家自然科学基金项目(21176031); 中央高校基本科研业务费专项(310829162014, 310829165027)
作者简介: 陈思(1988~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: chensi0501@126.com
* 通信作者, E-mail: baibochina@163.com

等^[19] 分别研究了 $KFe [Fe(CN)_6]$ 及 $Fe_4 [Fe(CN)_6]_3$ 对橙黄 G 的 Fenton 氧化效果, 证明 $Fe_4 [Fe(CN)_6]_3$ 的催化效率和稳定性均高于 $KFe [Fe(CN)_6]$. 然而 PB 纳米粒子在反应过程中存在易团聚、易溶解^[20] 等难题, 因此, 提高 PB 纳米催化剂的分散性与稳定性仍然是当前研究的重点. 酵母菌是一种典型的、普遍存在的单细胞真核微生物, 具有廉价易得、环境友好等特点, 其细胞外壁的多孔结构非常有利于催化活性组分的负载与分散, 能够有效防止纳米催化剂的团聚. 此外, 酵母菌是一种良好的生物吸附剂, 细胞外壁上含有丰富的羟基、羧基、胺、磷酸和酰胺基等官能团, 不仅有利于荧光增白剂等有机大分子的吸附, 还可提高活性组分的稳定性, 使纳米催化剂较高的反应活性与载体的吸附性能有效结合, 显著提高催化效率. 因此, 将酵母菌与具有催化性能的化合物耦合, 形成具有协同效应的新型材料在难降解有机废水处理领域表现出较好的应用前景^[21~23].

基于上述考虑, 本文首次通过液相合成普鲁士蓝@酵母菌 (PB@ yeast) 催化剂, 通过 FE-

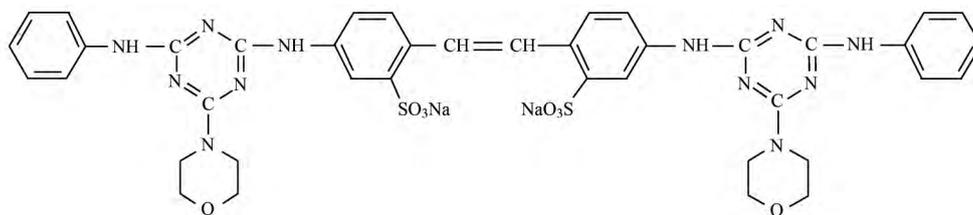


图 1 荧光增白剂 CXT 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of fluorescent whitening agent CXT

752N 型紫外-可见分光光度计, 上海仪表厂; pH 酸度计, 上海精密仪器厂; 自动平衡离心机, 北京京立离心机有限公司; 30 W 紫外线灯, 北京北方利辉试验仪器设备有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 普鲁士蓝 (PB) 纳米颗粒的制备^[24]

0.1 mmol $FeCl_2$ 与 222 mg PVP 充分搅拌溶于 8 mL 蒸馏水中, 另取 2 mL $K_3Fe(CN)_6$ (0.1 mmol) 溶液缓慢加入上述混合液中, 持续搅拌 10 min; 将 5 mL 丙酮加入上述蓝色悬浊液中, 离心, 经丙酮反复清洗后于 60℃ 烘箱干燥.

1.2.2 普鲁士蓝纳米颗粒@酵母菌 (PB@ yeast) 的制备

取 2 mL $K_3Fe(CN)_6$ (0.1 mmol) 溶液缓慢滴入 8 mL $FeCl_2$ (0.1 mmol) 与 222 mg PVP 混合液中, 持续搅拌 10 min, 形成蓝色悬浊液; 另取 20 mL 0.1

SEM、EDS、XRD、FT-IR 对产物进行表征, 并以荧光增白剂 CXT 为目标污染物, 对合成的 PB@ yeast 复合材料进行 Fenton 催化性能评价, 探讨了 PB@ yeast 体系吸附与催化的协同效应, 揭示耦合机制, 以期为难降解有机废水深度处理提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

酵母菌, 河北安琪酵母有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $K_w = 30$), 上海蓝季科技发展有限公司; 氯化亚铁 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 铁氰化钾 [$K_3Fe(CN)_6$], 天津市天力化学试剂有限公司; 盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 (C_2H_5OH)、过氧化氢 (H_2O_2 , 质量分数 30%), 西安三浦精细化工厂; 以上试剂均为 AR.

CXT (CAS RN: 16090-02-1; 分子式: $C_{40}H_{38}N_{12}O_8S_2Na_2$), 陕西省石油化工研究设计院. 分子结构式如图 1 所示.

$mol \cdot L^{-1}$ HCl 与 0.5 g 酵母充分混合, 将上述蓝色悬浊液加入酵母悬浊液持续搅拌 30 min; 产物经离心后用蒸馏水、丙酮反复清洗, 所得固体样品于 60℃ 下恒温干燥, 得到 PB@ yeast.

1.3 结构表征

利用 FE-SEM (HITACHI S4800 场发射扫描电镜) 观察得到产物的大小与形貌, EDS 测定复合微球的元素组成; XRD (Bruker D8 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$) 分析物相结构; FT-IR 采用 Bio-Rad FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片法, 扫描范围为 $500 \sim 4000$ cm^{-1}).

1.4 催化实验

室温下, 取 $[CXT]_0 = 25$ $mol \cdot L^{-1}$ 溶液于烧杯中, 调节溶液 pH = 6 (0.1 $mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液或 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液), 加入 50 mg PB@ yeast 在

暗反应条件下磁力搅拌, 达到吸附解吸平衡后加入适量 H_2O_2 , 同时开启 UV 紫外灯照射反应液面, 计时反应. 定期取 5 mL 样品溶液于 $4\ 000\ r\cdot\min^{-1}$ 离心 5 min, 取上清液在紫外-可见分光光度计下测定吸光度值 ($\lambda_{max} = 349\ nm$), 并计算出溶液中残留荧光增白剂的浓度. 循环实验中, PB@ yeast 催化剂在每次反应结束后回收, 经离心、蒸馏水反复洗涤, $60^\circ C$ 烘干以备再次使用. 荧光增白剂 CXT 去除效率按照式(1)计算:

$$E(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

为了进一步说明 PB@ yeast 参与 Fenton 反应的催化活性, 采用伪一级动力学模型对实验数据进行拟合^[18], 等式如下:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (2)$$

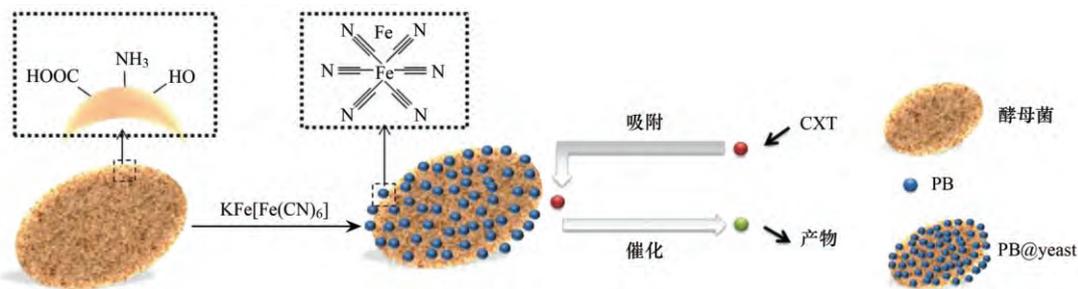


图2 PB@ yeast 形成过程

Fig. 2 Schematic illustration of the synthesis procedure for PB@ yeast

图3(a)为PB纳米粒子的FE-SEM图, 从中可以看出PB纳米粒子略有团聚, 微粒大小约为20~30 nm. 图3(c)为PB@ yeast复合微球的FE-SEM图, 观察到PB@ yeast保持了原始酵母菌的椭球形状, 大小均匀 ($4.1\ \mu m \pm 0.4\ \mu m$, 宽 $3.6\ \mu m \pm 0.4\ \mu m$), 表面粗糙, 放大观察发现[图3(c)]酵母菌表面被大小约20 nm的纳米粒子均匀包裹, 说明PB纳米颗粒成功负载于酵母菌微粒外壁. 图3(b)和3(d)分别为PB纳米粒子和PB@ yeast微球表面EDS谱图, 图3(d)中出现了Fe的信号峰, 这一现象进一步说明酵母菌表面已成功负载了PB纳米颗粒, 形成具有核壳结构的PB@ yeast复合微球.

图4中曲线a为原始酵母XRD图谱, 其仅在 $2\theta = 20^\circ$ 出现一条宽峰, 表明酵母为非晶态. 图4中曲线b出现4个特征衍射峰 (2θ): 17.55° 、 24.57° 、 35.26° 和 39.71° , 分别对应点阵面指标(200)、(220)、(400)、(420), 与PB标准图样一致(JCPDS No. 52-1907), 证明合成物质确实是普鲁士蓝. 图4中曲线c在 $2\theta = 20^\circ$ 出现的特征峰与酵母

式中, E 表示去除效率, %; c_0 代表CXT初始浓度, $mg\cdot L^{-1}$; c_t 代表 t 时刻CXT的浓度, $mg\cdot L^{-1}$, k 表示反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min.

2 结果与讨论

2.1 PB@ yeast 催化剂的形成与结构表征

PB@ yeast 形成过程如图2所示. 酵母菌细胞壁表面含有羧基、氨基、羟基、磷酸基等丰富的化学官能团, 等电点为3.3^[25], 在pH为2~3悬浮液体系中 ζ 电位大于0, 表面带正电, 容易通过静电引力作用与带负电荷的PB^[26]结合形成PB@ yeast复合微球. 此外, 酵母菌结构稳定不变形, 细胞壁的亲水基团还可通过强氢键作用为PB纳米粒子提供必需的装载位点, 使PB纳米粒子均匀分布于酵母菌表面, 极大地提高了PB@ yeast复合微球的分散性与稳定性.

的峰值对应, 其余特征峰与PB一致^[27, 28], 且无其他杂质峰出现, 进一步说明酵母表面成功负载了较高纯度的PB纳米粒子.

图5中曲线a为原始酵母FT-IR曲线, 其中 $3\ 500 \sim 3\ 200\ cm^{-1}$ 为—OH特征峰, $3\ 824\ cm^{-1}$ 为N—H特征峰, $2\ 925\ cm^{-1}$ 为 CH_2 特征峰, $1\ 647$ 、 $1\ 534$ 、 $1\ 406$ 、 $1\ 065\ cm^{-1}$ 分别对应酰胺I带, 酰胺II带, C=O伸缩振动峰及P=O的伸缩振动峰. 图5中曲线b为PB@ yeast微球的FT-IR曲线, 可以看出, 产物完整保留了酵母表面—OH、—COOH、—NH和— OPO_3^{2-} 等官能团; 与酵母的FT-IR图谱相比, 在 $3\ 500 \sim 3\ 200\ cm^{-1}$ 间出现较宽的吸收峰, 这主要是由于氢键O—H伸缩振动造成的, PB@ yeast复合微球的FT-IR的特征吸收峰C=O、酰胺和P=O均发生了不同程度的变化, 表明PB纳米粒子与酵母菌主要通过静电吸附和强氢键作用形成了PB@ yeast复合微球. 此外, 可以明显观察到在 $2\ 090\ cm^{-1}$ 处出现 $Fe^{III}-CN-Fe^{II}$ 桥式氰基的特征振动

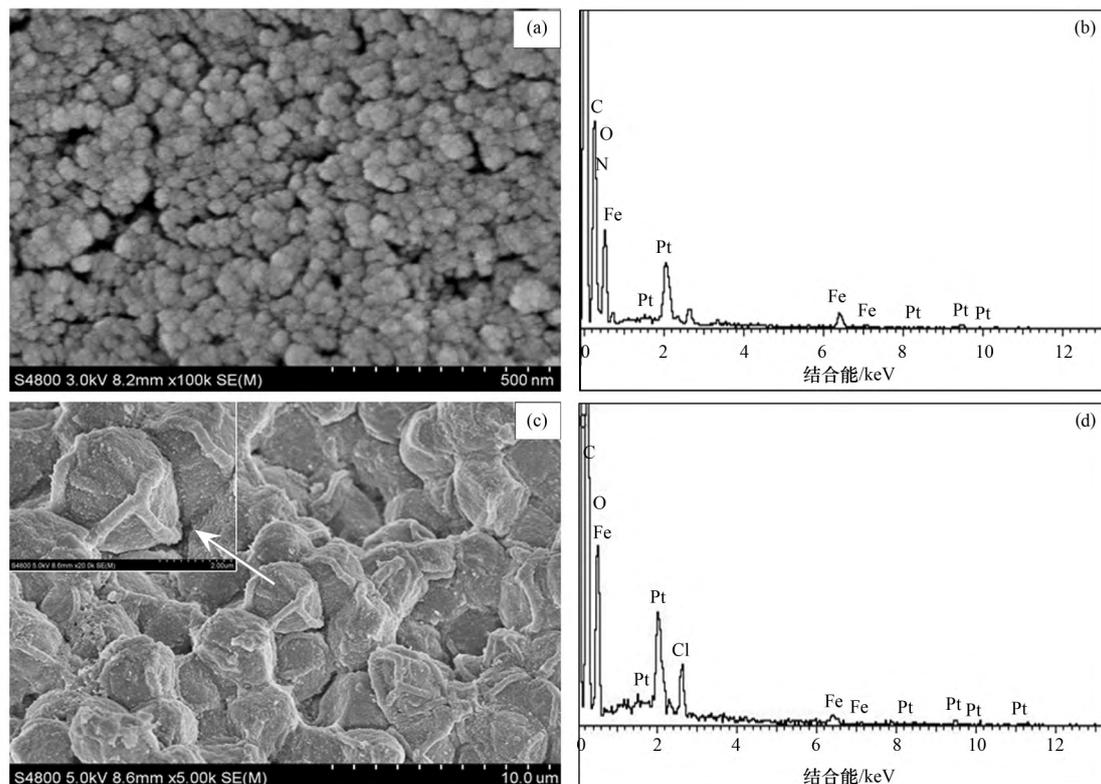


图3 FE-SEM 与 EDS 分析

Fig. 3 FE-SEM micrographs and EDS analysis

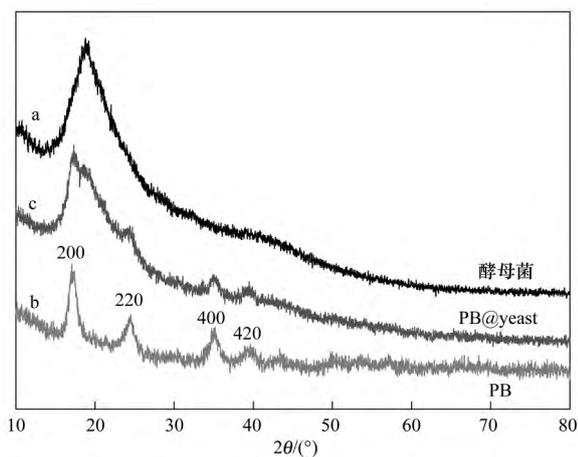


图4 XRD 分析

Fig. 4 XRD analysis

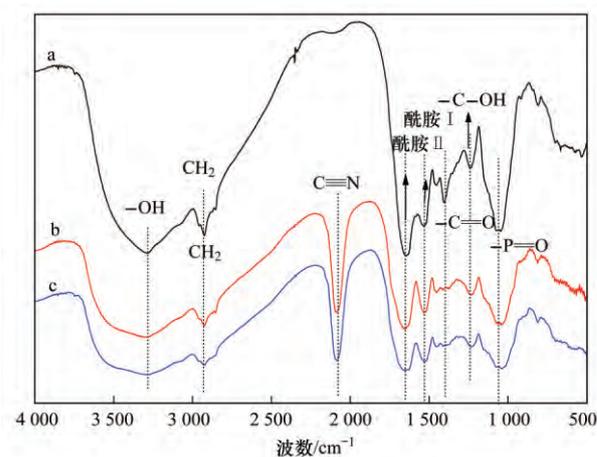


图5 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum

峰^[29], 再次证明 PB 成功负载于酵母表面, 复合微球具有较好的核壳结构, 这与 XRD 所得结果一致. 图 5 中曲线 c 为催化反应后回收 PB@ yeast 的 FT-IR 曲线, 与反应前 FT-IR 图谱 [图 5 (b) 曲线] 比较无明显差异, 说明该复合材料在催化反应过程中结构稳定, 是一种优良的 Fenton 催化剂.

2.2 PB@ yeast 的 Fenton 性能研究

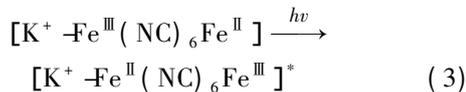
2.2.1 CXT 降解机制研究

保持 CXT 初始浓度为 $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6,

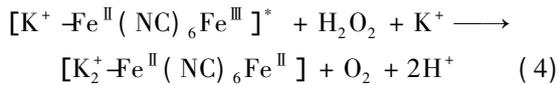
催化剂加量为 50 mg , H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同条件下 CXT 的去除效果如图 6 所示. 从中可以看出, 在暗反应条件下, CXT 荧光增白剂自降解作用及纳米 PB 的吸附作用均可忽略, 酵母菌和 PB@ yeast 对 CXT 的去除率约 22%、27%, 这主要归结于酵母菌表面官能团的生物吸附作用. CXT 属于阴离子型荧光增白剂, 而在 pH = 6 的实验条件下, 酵母菌外壁的羧基容易离解形成 COO^- , 使其表面负电荷增加, 一定的静电斥力作用使得 CXT 吸附效

率维持在较低水平. 达到吸附-解吸平衡后, 向各体系中加入一定量的 H_2O_2 , 同时开启 UV 光照, 发现 PB 及 PB@ yeast 体系中 CXT 去除率显著增大, 说明 H_2O_2 存在条件下, PB 纳米粒子表面发生非均相 Fenton 类型的催化反应, 光辐射加速了这一过程, 形成 $\cdot OH$ ^[26 28] 作用于 CXT 分子. 反应机制如下.

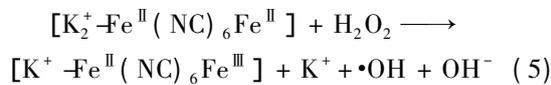
光辐射下, PB 结构中的 $Fe^{III}-Fe^{II}$ 组分作为非均相 Fenton 反应的活性中心参与电荷转移, 形成激发态 PB^* [方程式 (3)]:



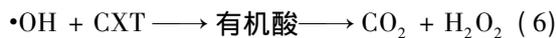
处于亚稳态的 $[K^+ -Fe^{II}(NC)_6Fe^{III}]^*$ 可以氧化 H_2O_2 释放 O_2 :



产物 $[K_2^+ -Fe^{II}(NC)_6Fe^{II}]$ 处于还原态, 可以将 H_2O_2 转化为 $\cdot OH$:



这就类似于 Fenton 反应体系中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环, 光照加快了 $Fe^{III}-Fe^{II}$ 电荷的转移, 从而加快 $\cdot OH$ 的生成. $\cdot OH$ 直接作用于有机污染物 CXT, 使其得以去除:



由图 6 还可看出, 纳米 PB 在 H_2O_2 存在条件下反应 40 min 后去除效率仅达到 32%, 造成这一现象的原因可以归结为: ① Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 形成钝化效应, 使得 Fe^{3+} 在反应过程中大量累积, $\cdot OH$ 生成速率变缓; ② CXT 分子及中间产物吸附在催化剂活性位点, 阻碍了 $\cdot OH$ 的形成^[30]; ③ PB 纳米粒子在水溶液中不稳定, PB 纳米粒子在催化反应过

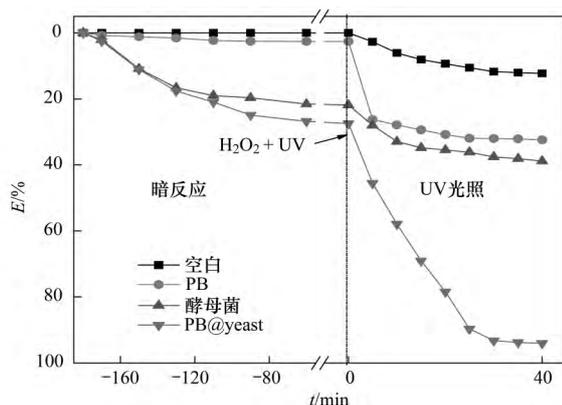


图 6 不同条件下 CXT 降解曲线

Fig. 6 Degradation of CXT under different conditions

程中出现团聚现象影响催化效率. PB@ yeast 与 H_2O_2 接触后 CXT 去除率迅速增大, 40 min 达到 94%, 说明 PB 与酵母菌具有协同增效的作用, 附着于酵母菌表面的 PB 纳米粒子在 H_2O_2 和光辐射条件下产生大量 $\cdot OH$ 等活性基团, 而酵母菌的生物吸附作用能够加快 CXT 分子从液相主体向催化剂表面活性位点的转移, 降低了传质阻力, 促进 PB 纳米催化剂对 CXT 分子的捕获, 使其更易受到 $\cdot OH$ 的攻击而直接降解为小分子物质. 此外, 这一过程又促进了 PB 纳米粒子周边酵母表面吸附位点的原位再生, 持续增进 PB@ yeast 吸附与催化的协同作用, 从而快速去除 CXT 有机污染物.

PB 与 PB@ yeast 在光辐射和黑暗条件下的反应速率如图 7 所示. 通过对比可以看出, 在暗反应条件下 PB@ yeast 去除 CXT 的反应速率高于 PB, 说明 PB@ yeast 确实结合了酵母菌的生物吸附功能和普鲁士蓝的催化性质, 两者协同去除了 CXT 有机污染物, 光辐射下 PB@ yeast 的反应速率远高于 PB, 主要原因与反应机制描述一致: ① 光照加速了 PB 结构内部 Fe^{2+}/Fe^{3+} 电荷转移, 生成更多 $\cdot OH$; ② 光辐射不仅加快 Fenton 反应进程, 还能促进了酵母表面吸附位点的暴露和原位再生, 更进一步加强吸附与催化的协同作用. 总的来说, 在紫外光的协助下, PB@ yeast 复合微球表现出优越的 Fenton 催化功能与吸附性能, 两者的协同作用是高效去除 CXT 有机污染物的关键因素.

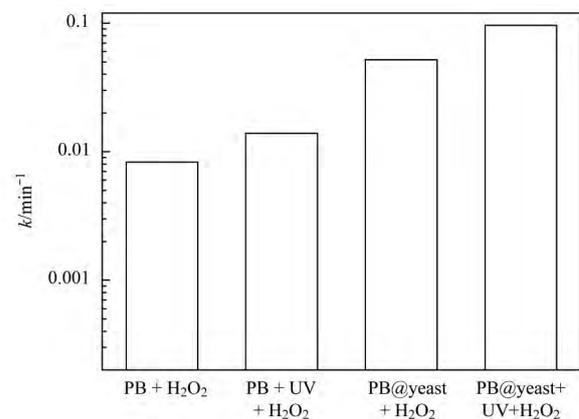


图 7 PB 与 PB@ yeast 在不同条件下反应速率常数

Fig. 7 Rate constants of PB and PB@ yeast in different systems

2.2.2 催化剂加量影响

PB@ yeast 的投加量对 CXT 降解效率及反应速率的影响如图 8 所示. 从中可以看出, 当初始 CXT 浓度为 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6, H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着 PB@ yeast 催化剂投加量增加,

CXT 去除效率明显升高, 反应速率逐渐增大. 这是因为 PB@ yeast 复合微球兼备了吸附与 Fenton 催化作用, 在一定浓度范围内催化剂投加量越多, 复合微球表面的吸附位点就越多, 更有利于 CXT 有机大分子的吸附, 大大降低传质阻力, 加快了催化反应速率, 能够产生更多 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质. 此外负载型 PB@ yeast 催化剂能够有效克服纳米粒子在催化过程中的团聚现象, 使得催化活性位点增多, 催化效率始终维持在高效状态.

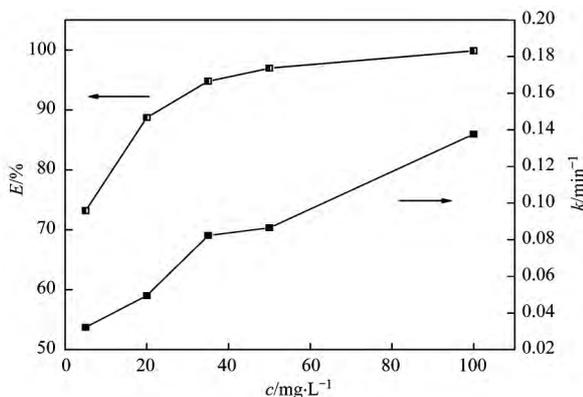


图 8 催化剂浓度对去除率的影响

Fig. 8 Influence of different dosages of catalysts on removal efficiency

2.2.3 H_2O_2 加量影响

H_2O_2 加入量对 CXT 降解效率及反应速率的影响如图 9 所示. 可以看出, 当初始 CXT 浓度为 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6, 催化剂加量为 50 mg 时, 随着 H_2O_2 加入量增大, CXT 去除率在短时间内显著提高, 这是因为催化剂表面更多的活性位点参与到 Fenton 反应中来^[16], 产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 从而有效提高催化效率. 这种效应在反应初期更加明显, 这是因为反应初期, 溶液中 H_2O_2 浓度最大, 在 PB@ yeast 复合微球表面上饱和吸附, 加快了 H_2O_2 与 Fe^{III} 的表面复合, 从而有效提高非均相 Fenton

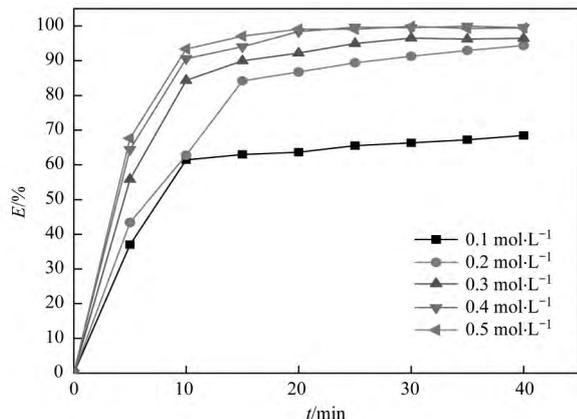


图 9 H_2O_2 加量对去除率的影响

Fig. 9 Influence of H_2O_2 concentration

反应速率.

2.2.4 pH 影响

保持初始 CXT 浓度为 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂加量 50 mg , H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调整 pH 值在 3~11 范围内考察 pH 值对 CXT 降解效率的影响, 结果如图 10 所示.

可以看出当 pH = 3 时, CXT 在 30 min 内完全去除, 随着 pH 值增大, CXT 去除效率略有下降, 当 pH = 11 时反应 60 min 后去除率达到 81%, 与 pH = 3 时相比去除率下降约 17%. 这些结果表明, 较低 pH 值对吸附和催化反应过程都是有利的, 随着 pH 值增大, 裸露酵母菌表面的质子化程度降低, 吸附作用下降, 但 PB@ yeast 优越的非均相 Fenton 作用使其在较宽的 pH 范围内仍能继续维持对 CXT 有机污染物的有效去除效果. 由此可见, PB@ yeast 具有很强的 pH 适应性, 能够直接应用于不同 pH 值的有机废水处理中去.

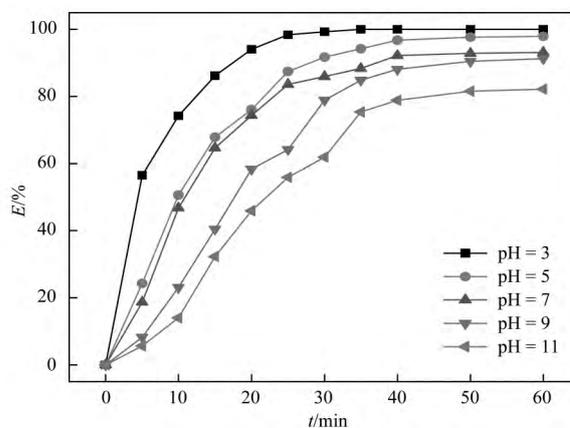
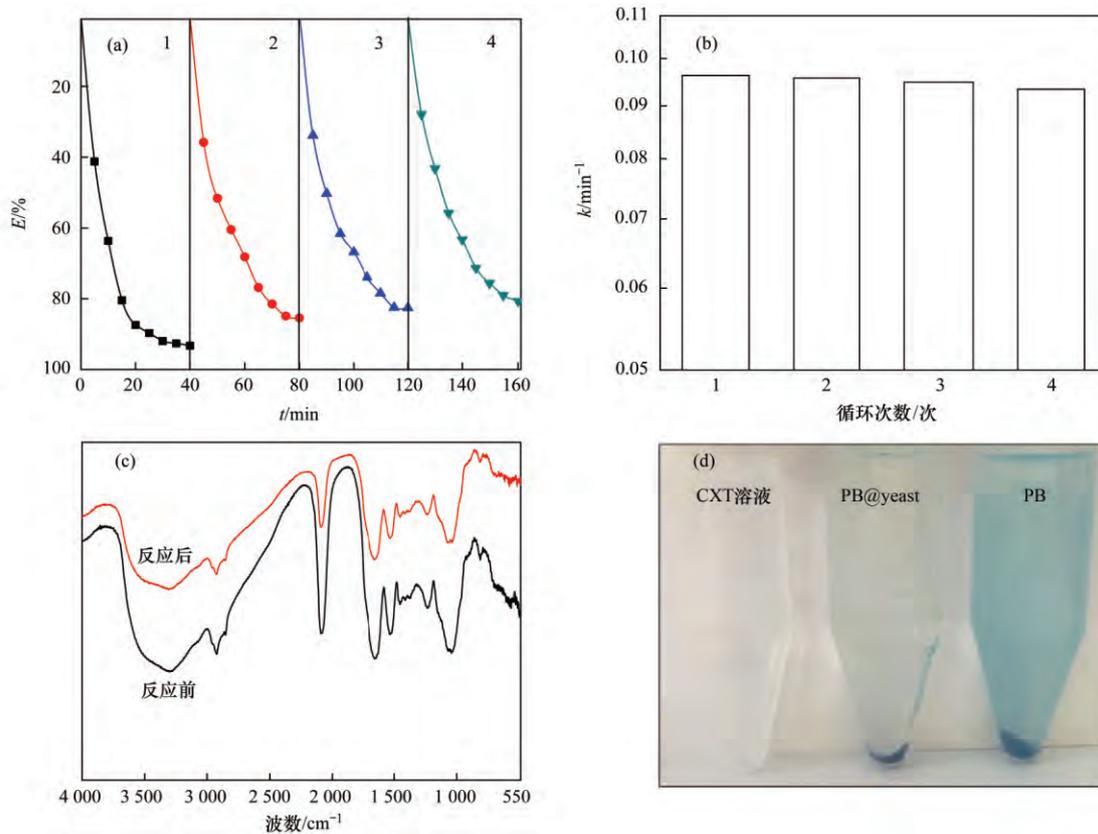


图 10 pH 值对 CXT 降解效果的影响

Fig. 10 Influence of pH value

2.3 PB@ yeast 催化剂的稳定性

PB@ yeast 催化剂的稳定性分析如图 11 所示. PB@ yeast 较高的催化活性能够有效降解 CXT 分子, 使复合微球表面吸附位点维持不饱和状态, 同时这一过程又加快了 CXT 分子向 PB@ yeast 微球表面移动, 为 PB 纳米粒子提供了必要的催化降解底物, 促进催化反应持续有效进行. PB@ yeast 循环反应 4 次后对 CXT 去除率仍能达到 82% [图 11(a)], 循环使用 4 次 k 值仅下降了 0.0029 min^{-1} [图 11(b)], 催化反应前后 PB@ yeast 催化剂的 FT-IR 图谱无明显差异 [图 11(c)], 表明 PB@ yeast 催化剂稳定性好、使用寿命长, 可多次循环利用. 图 11(d) 为 PB 纳米催化剂、PB@ yeast 催化剂反应结束后反应体系与 CXT 溶液对比, 可以看出以 PB 纳



(a) 循环反应; (b) 循环反应速率常数; (c) 反应前后 FT-IR 对比; (d) 反应结束后 PB 与 PB@ yeast 反应体系对比

图 11 PB@ yeast 催化剂稳定性

Fig. 11 Stability of PB@ yeast catalysts

米粒子为催化剂的溶液体系显现出浅蓝色, 这可能是部分 PB 溶解所致, 而以 PB@ yeast 为催化剂的体系在反应结束后颜色无明显改变, 催化剂微粒沉于溶液底部, 这一现象进一步说明酵母菌作为载体能够将 PB 纳米粒子较好地固定在表面, 形成高稳定性的 PB@ yeast 复合催化剂。

3 结论

(1) 采用简单液相合成了 PB@ yeast 非均相 Fenton 催化剂, FE-SEM、EDS、XRD 等表征结果一致证明 PB 纳米粒子均匀稳定地分散于酵母菌载体表面, 形成具有核壳结构的复合微球。

(2) 催化实验证明 PB@ yeast 协同吸附和催化作用对荧光增白剂 CXT 表现出较好的去除效果, 当 PB@ yeast 投加量为 50 mg, CXT 初始浓度为 25 mg·L⁻¹, 初始溶液 pH 为 6, H₂O₂ 浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 时, 荧光增白剂 CXT 去除率可达到 94%。酵母菌作为载体不仅保持了优越的生物吸附作用, 还避免了催化反应中 PB 纳米粒子的团聚, 增加了催化剂和污染物之间的接触面积, 从而显著提高了催化活性。此外, 酵母菌作为载体为催化反应提供

了一个微环境, 加快 CXT 分子向催化活性位点转移, 有效提高降解效率。

(3) PB@ yeast 进一步拓展了非均相 Fenton 催化剂的适用范围, 经循环使用 4 次后去除率仍可维持在 82% 以上, 表现出较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Liang Z W, Du P, Yang S Y, *et al.* Performance and membrane fouling characteristics of a combined biofilm and membrane bioreactor for treatment of fluorescent whitening agent wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2014, **35**(11): 1427-1435.
- [2] 赵敏, 买文宁, 姚萌, 等. Fenton 氧化-前置反硝化缺氧好氧池(A/O)处理荧光增白剂废水中试研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(9): 3173-3178.
Zhao M, Mai W N, Yao M, *et al.* Pilot-scale study on treatment of fluorescent brightener wastewater by Fenton reagent-A/O process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(9): 3173-3178.
- [3] 刘海龙, 张忠民, 赵霞, 等. 活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2201-2208.
Liu H L, Zhang Z M, Zhao X, *et al.* Removal of fluorescent whitening agent by hydrogen peroxide oxidation catalyzed by activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2201-2208.
- [4] 柴凡凡, 李克艳, 郭新闻. 非均相 Fenton 催化剂的组成结构设计及性能优化[J]. *应用化学*, 2016, **33**(2): 133-143.

- Chai F F , Li K Y , Guo X W . Composition and structure design for high performance heterogeneous Fenton catalysts [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry , 2016 , **33**(2) : 133-143.
- [5] Zhuang H F , Han H J , Ma W C , *et al.* Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process [J]. Journal of Environmental Sciences , 2015 , **33**: 12-20.
- [6] Hassan M E , Chen Y B , Liu G L , *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light [J]. Journal of Water Process Engineering , 2016 , **12**: 52-57.
- [7] Shi J G , Ai Z H , Zhang L Z . Fe@ Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III) /Fe(II) cycles [J]. Water Research , 2014 , **59**: 145-153.
- [8] Wang W , Li T L , Liu Y , *et al.* Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Advanced Materials Research , 2011 , **233-235**: 487-490.
- [9] Chen F X , Xie S L , Huang X L , *et al.* Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂ [J]. Journal of Hazardous Materials , 2017 , **322**: 152-162.
- [10] Li X Y , Huang Y , Li C , *et al.* Degradation of pCNB by Fenton like process using α-FeOOH [J]. Chemical Engineering Journal , 2015 , **260**: 28-36.
- [11] 许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 等. 三维花状结构 α-FeOOH 协同 H₂O₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠 [J]. 环境科学 , 2015 , **36** (6) : 2122-2128.
- Xu J G , Li Y Q , Huang H S , *et al.* Catalytic degradation of diclofenac sodium over the catalyst of 3D flower-like α-FeOOH synergized with H₂O₂ under visible light irradiation [J]. Environmental Science , 2015 , **36**(6) : 2122-2128.
- [12] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝 [J]. 环境科学学报 , 2014 , **34** (6) : 1436-1442.
- Deng J H , Wen X H , Li J X . Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe₃O₄ /carbon nanotube composites [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2014 , **34** (6) : 1436-1442.
- [13] Zhou L C , Zhang H , Ji L Q , *et al.* Fe₃O₄/MWCNT as a heterogeneous Fenton catalyst: degradation pathways of tetrabromobisphenol A [J]. RSC Advances , 2014 , **4** (47) : 24900-24908.
- [14] Duarte F , Maldonado-Hódar F J , Madeira L M . New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental , 2013 , **129**: 264-272.
- [15] Vincent C , Barré Y , Vincent T , *et al.* Chitin-Prussian blue sponges for Cs(I) recovery: from synthesis to application in the treatment of accidental dumping of metal-bearing solutions [J]. Journal of Hazardous Materials , 2015 , **287**: 171-179.
- [16] Li X N , Liu J Y , Rykov A I , *et al.* Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study [J]. Applied Catalysis B: Environmental , 2015 , **179**: 196-205.
- [17] Hu L , Huang Y M , Chen Q W . Fe_xCo_{3-2x}O₄ nanoporous particles stemmed from metal-organic frameworks Fe₃ [Co(CN)₆]₂: a highly efficient material for removal of organic dyes from water [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2013 , **559**: 57-63.
- [18] Li X N , Wang J H , Rykov A I , *et al.* Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water [J]. Catalysis Science & Technology , 2014 , **5**(1) : 504-514.
- [19] Doumic L , Salierno G , Ramos C P , *et al.* “Soluble” vs. “insoluble” Prussian blue based catalysts: influence on Fenton-type treatment [J]. RSC Advance , 2016 , **6** (52) : 46625-46633.
- [20] Doumic L , Salierno G L , Cassanello M C , *et al.* Efficient removal of orange G using Prussian blue nanoparticles supported over alumina [J]. Catalysis Today , 2015 , **240**: 67-72.
- [21] Song R , Bai B , Puma G L , *et al.* Biosorption of azo dyes by raspberry-like Fe₃O₄ @ yeast magnetic microspheres and their efficient regeneration using heterogeneous Fenton-like catalytic processes over an up-flow packed reactor [J]. Reaction Kinetics , Mechanisms and Catalysis , 2015 , **115**(2) : 547-562.
- [22] 吴菲, 秦昉, 白波. TiO₂@酵母菌复合催化剂对刚果红的吸附特性研究 [J]. 环境科学学报 , 2014 , **34**(4) : 925-930.
- Wu F , Qin F , Bai B . Adsorption properties of Congo red dye wastewater by the composite catalysts of TiO₂@ yeasts [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2014 , **34**(4) : 925-930.
- [23] 吴菲, 张凯强, 白波, 等. TiO₂@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究 [J]. 环境科学 , 2015 , **36**(2) : 545-551.
- Wu F , Zhang K Q , Bai B , *et al.* Adsorption of the TiO₂@ yeast composite microspheres for adsorbing fluorescent whitening agent-VBL in fixed bed [J]. Environmental Science , 2015 , **36** (2) : 545-551.
- [24] Uemura T , Ohba M , Kitagawa S . Size and surface effects of Prussian blue nanoparticles protected by organic polymers [J]. Inorganic Chemistry , 2004 , **43**(23) : 7339-7345.
- [25] Song R , Bai B , Jing D W . Hydrothermal synthesis of TiO₂-yeast hybrid microspheres with controllable structures and their application for the photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology , 2015 , **90** (5) : 930-938.
- [26] Liu S Q , Cheng S , Luo L , *et al.* Degradation of dye rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent [J]. Environmental Chemistry Letters , 2011 , **9**(1) : 31-35.
- [27] Carvalho C L C , Silva A T B , Macedo L J A , *et al.* New hybrid nanomaterial based on self-assembly of cyclodextrins and Cobalt Prussian blue analogue nanocubes [J]. International Journal of Molecular Sciences , 2015 , **16**(7) : 14594-14607.
- [28] Liu S Q , Cheng S , Feng L R , *et al.* Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids [J]. Journal of Hazardous Materials , 2010 , **182**(1-3) : 665-671.
- [29] Jang S C , Hong S B , Yang H M , *et al.* Removal of radioactive Cesium using Prussian blue magnetic nanoparticles [J]. Nanomaterials , 2014 , **4**(4) : 894-901.
- [30] Rusevova K , Kopinke F D , Georgi A . Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-influence of Fe(II) /Fe(III) ratio on catalytic performance [J]. Journal of Hazardous Materials , 2012 , **241-242**: 433-440.