

http://pmse.scu.edu.cn

## 醌基氧化石墨烯介体膜的制备与催化偶氮染料生物降解

李进<sup>1,2</sup>, 叶茜<sup>1,2</sup>, 黄茵茵<sup>1,2</sup>, 吴汉彬<sup>1,2</sup>

(1. 厦门理工学院 环境科学与工程学院; 2. 厦门理工学院 厦门市膜技术研发与应用重点实验室, 福建 厦门 361024)

**摘要:** 氧化还原介体能催化加速偶氮染料的生物降解, 但易随水流失, 介体的膜基固定化为研究提供了新思路。文中以聚偏氟乙烯(PVDF)为聚合物、醌基氧化石墨烯(AQS-RGO)为氧化还原介质, 采用相转化法制备了氧化还原介体AQS-RGO/PVDF膜, 探究介体膜催化偶氮染料生物降解的性能。采用X射线衍射仪和X射线光电子能谱仪对膜进行表征, 结果表明, AQS-RGO已被成功固载在膜上。利用扫描电镜和原子力显微镜对膜结构和形貌进行表征, 结果表明AQS-RGO介体的引入, 使膜内胞腔变小, 海绵孔变得更致密。同时, 对膜的接触角、水通量和截留率进行测定。发现AQS-RGO的添加使膜具有更好的亲水性和渗透性, 最大纯水通量为283.09 L/(m<sup>2</sup>·h), 比PVDF原膜高4.7倍。在最佳条件下制备的AQS-RGO/PVDF膜能够将活性红X-3B的降解(脱色率≥90%)时间从48 h缩短到30 h, 表明其对偶氮染料生物降解具有较好的催化效果, 并且在活性红和酸性红染料的4次循环实验中都能保持90%以上的脱色率, 具有良好的稳定性, 展示出氧化还原介体膜的应用潜力。

**关键词:** 氧化还原介体; 醌基氧化石墨烯; 膜; 偶氮染料; 降解

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

偶氮染料是印染、纺织、医药等行业中使用最广泛的合成染料<sup>[1]</sup>。偶氮染料约占全球染料年产量的70%和总用量的60%, 未来这一比例可能会持续增加<sup>[2]</sup>。由于偶氮染料的顽固性和三致性(致癌、致畸和致突变), 未经处理的偶氮染料废水排入水体对人类和环境造成极大的伤害<sup>[3]</sup>。因此, 亟需经济高效的处理工艺来解决染料废水的污染问题。

生物处理因其低成本、低污染的优点, 成为偶氮染料废水处理的首选方法。大多数偶氮染料在好氧条件下很难降解, 但在厌氧条件下其偶氮键很容易被还原和断裂, 因此厌氧生物法被广泛用于处理偶氮染料废水, 尤其是厌氧膜生物反应器<sup>[4]</sup>。然而, 由于电子转移的限制, 厌氧膜生物法的还原速度缓慢, 导致生物处理效率低, 水力停留时间长, 这些已成为阻碍其发展的瓶颈<sup>[5]</sup>。

近年来, 氧化还原介体(RM)<sup>[6, 7]</sup>以其独特的氧化还原性质和生物适应性被广泛用于生物降解污染物。它能有效地促进电子从初级电子供体向最终

电子受体的转移, 从而显著提高生物降解效率。Galai等<sup>[8]</sup>用3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)作为氧化还原介体, 促进了AAP56漆酶(SmLac)在偶氮染料脱色中的效率, SmLac/ABTS系统在1 h反应时间内表现出高脱色率和几乎100%的高降解能力。研究表明, 醌和含有醌羰基结构的醌类化合物, 即醌介质, 是良好的氧化还原介体<sup>[9]</sup>。Chen等<sup>[10]</sup>基于对基因簇的分析提出假设, 即三羧酸循环提供能量, 醌介质进入电子传递链, 促进偶氮染料直接黑(DBG)的还原, 经过一系列的研究, 验证醌介质是DBG生物降解的关键。

但醌介体易随水流失, 介体的固定化为研究提供了新思路。王竞课题组<sup>[11]</sup>研究发现, 氧化石墨烯(GO)可以作为良好的醌介体固定化载体。氧化石墨烯这种具有丰富的含氧官能团(如羧基、羰基、环氧基和羟基), 其锯齿形边缘具有强催化活性, 能够催化有机污染物降解<sup>[12]</sup>。基于氧化石墨烯具有的独特石墨化平面结构与易于功能化的表面, 以及醌介

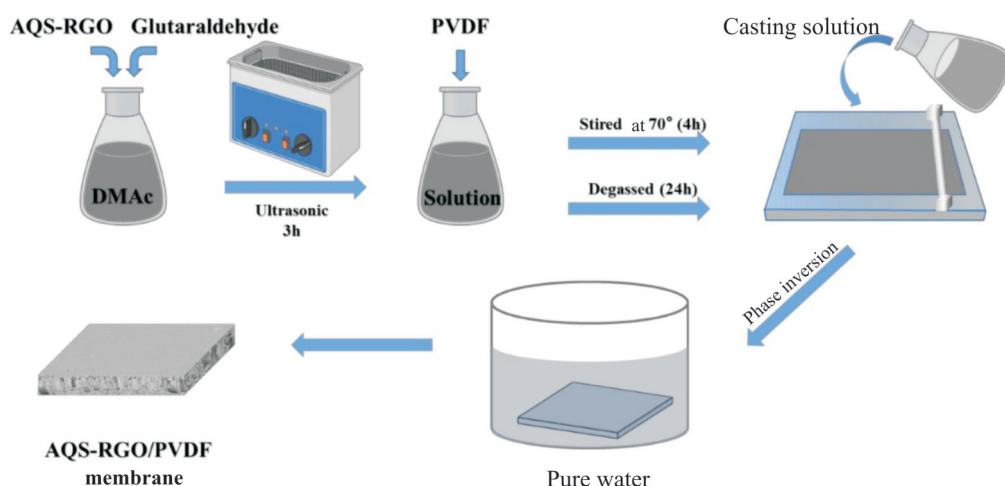


Fig.1 Preparation of QGO/PVDF mediator membrane

质良好的氧化还原性能,可制备醌基氧化石墨烯介体材料。

本文采用化学改性法将蒽醌-2-磺酸钠(AQS)接枝到GO上,制备出具有加快电子转移特性的AQS-RGO介体。以聚偏氟乙烯(PVDF)为聚合物、以N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂、AQS-RGO为添加剂、戊二醛为交联剂,采用浸没沉淀相转换法制备了AQS-RGO/PVDF膜。研究了AQS-RGO/PVDF膜对促进偶氮染料的生物降解性能。本文制备的新型醌基氧化石墨烯改性膜既具有传统膜的分离功能,又具有加速染料降解的能力。介体的膜基固定化有望保持介体稳定的理化性质和催化降解能力,将该膜引入于厌氧膜生物反应器中,有望解决生物处理过程中介体流失的问题,并提高污染物的降解速率。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

PVDF:分析纯,特性黏数为1.11 dL/g,  $M_n=4.31 \times 10^5$ ,密度为1.77 g/cm<sup>3</sup>,上海三爱富新材料股份有限公司;DMAC、戊二醛、二氯甲烷和无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;AQS:分析纯,美国Sigma有限公司;氯化亚砷:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;GO:苏州碳丰科技有限公司;二乙烯三胺:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;牛血清蛋白(BSA):分析纯,阿拉丁控股集团有限公司;活性红X-3B(RR X-3B):分析纯,南京都莱生物技术有限公司;酸性红B(AR 14):分析纯,成

都西亚化工股份有限公司;炭疽芽孢杆菌(*Bacillus anthracis*):从污水处理厂污泥中驯化筛选出的纯菌。在整个研究过程中使用去离子水,所有试剂和材料直接使用,无需进一步纯化。

### 1.2 材料制备

采用化学改性法将AQS接枝到GO上,得到AQS-RGO。再以PVDF为聚合物、DMAC为溶剂、AQS-RGO为添加剂、戊二醛为交联剂,采用浸没沉淀相转化法制备AQS-RGO/PVDF膜。

**1.2.1 AQS-RGO的制备<sup>[11]</sup>:**首先制备蒽醌-2磺酰氯,将20 mL的二氯甲烷与3 g AQS置于恒温水浴锅中,待温度升至60 °C时加入2.2 mL氯化亚砷反应2 h,将所得溶液过滤、旋转蒸发,然后溶解于30 mL二氯甲烷,再过滤、旋转蒸发得到固态蒽醌-2磺酰氯,将其储存于二氯甲烷中备用。然后制备含有氨基的氧化石墨烯(NH<sub>2</sub>-RGO),取0.1 g GO置于100 mL的去离子水中,调节pH为10,置于水浴锅中待温度升至98 °C时加入3 mL二乙烯三胺,搅拌6 h后真空抽滤并放在真空干燥箱中干燥,得到NH<sub>2</sub>-RGO。最后,制备AQS-RGO,取0.1g NH<sub>2</sub>-RGO分散于无水乙醇和二氯甲烷混合溶液中(置于三颈烧瓶中),加入5 mmol/L蒽醌-2磺酰氯于30 °C水浴锅中反应1 h,再置于40 °C的干燥箱中干燥得到目标产物。

**1.2.2 AQS-RGO/PVDF膜的制备:**过程如图1所示。在DMAC溶剂中溶解一定质量的AQS-RGO和2.5 mL戊二醛,再加入一定质量的PVDF,并置于70 °C水浴锅中加热搅拌至完全溶解,形成均匀的铸膜液。将铸膜液放置在70 °C的烘箱中24 h,再将铸

Tab.1 Formula of casting solution for AQS-RGO/PVDF membranes

| Membranes number | w(DMAc)/% | w(PVDF)/% | w(AQS-RGO)/% | Glutaraldehyde/(mL·100 mL <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------|-----------|--------------|---|
| M0               | 85        | 15        | 0            | 2.5                                       |
| M1               | 84.8      | 15        | 0.2          | 2.5                                       |
| M2               | 84.5      | 15        | 0.5          | 2.5                                       |
| M3               | 84.2      | 15        | 0.8          | 2.5                                       |

膜液倒在干净的玻璃板上,用5 mm的刮刀刮制膜片,然后将玻璃板迅速浸入室温的纯水凝固浴中,并浸泡24 h以上,待其固化成膜。期间定期更换纯水。用0%,0.2%,0.5%和0.8%AQS-RGO制备的介体膜分别表示为M0,M1,M2和M3。铸膜液的组成如Tab.1所示。

### 1.3 偶氮染料的脱色

为消除介体膜吸附性能对脱色试验所造成的误差,将待测膜片先进行染料饱和吸附。用已吸附饱和的AQS-RGO/PVDF膜对偶氮染料(活性红X-3B和酸性红B)进行脱色实验。首先,将染料废水和介体膜放入血清瓶,在121 °C高压灭菌并冷却至室温。随后向血清瓶中加入2 mL细菌悬浮液,用硅胶塞密封,以保持厌氧环境,并置于30 °C的恒温振荡器(TH2-320,上海精宏实验设备有限公司)中厌氧培养。按预先设定的时间间隔对样品进行等分取样,并使用离心机(TGL-16 G-C,上海安亭科学仪器厂)以 $1 \times 10^4$  r/min的速度离心5 min。在染料相应的最大吸收波长下测量上清液的吸光度,并用标准校准曲线拟合吸光度,以确定染料浓度。染料的脱色率由式(1)计算

$$r = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中: $A_0$ ——初始时刻的吸光度; $A_t$ ——氧培养 $t$ 时刻后的吸光度; $r$ ——脱色率,%。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1 微观结构分析:**采用TM3030 PLUS型扫描电子显微镜(SEM,日本日立)对膜的表面和截面进行表征。首先将膜样品干燥,液氮破碎,在其表面喷金后进行扫描电镜成像,测试时的加速电压为20.0 kV;采用SPM-9700型原子力显微镜(AFM,日本岛津)观察介体膜的表面粗糙度,扫描仪尺寸为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 。

**1.4.2 X射线衍射(XRD)分析:**采用Smartlab 3KW型X射线衍射仪(日本理学株式会社)对样进行测试。

以Cu靶辐射(波长为1.5406nm)为源,在40kV下,扫描方式连续,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描速度为 $20^\circ/\text{min}$ 。

**1.4.3 X射线光电子能谱(XPS)分析:**采用Axis Supra型XPS(日本岛津)对氧化还原介体膜的化学成分和结构进行表征分析。测试元素为F,O,N,Cl和S。

**1.4.4 膜亲水性测试:**采用LSA 200型接触角测量仪(德国劳达科学)测试膜亲水性。通过在膜表面滴1滴水滴来分析接触角 $\theta$ ,实验在室温进行,通过3个测量值的平均值获得接触角,以评价氧化还原介体膜的亲疏水性。

**1.4.5 膜通量测试:**采用CTM-MF-0425型膜片评价设备(浙江赛特膜技术有限公司)对膜通量进行测量。将 $7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 的膜放入膜评价仪,在操作压力为0.1 MPa下,测量膜的水通量再取平均值。水通量通过式(2)计算

$$J_v = \frac{v}{At} \quad (2)$$

式中: $J_v$ ——水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $v$ ——透过纯水的体积,L; $A$ ——膜的有效面积, $\text{m}^2$ ;  $t$ ——透过 $v$ 的纯水所需要的时间,h。

**1.4.6 截留率测试:**采用1.4.5节所用的仪器测量BSA截留率。将 $7.065 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 的膜放入通量测试仪,配制1 g/L的BSA溶液,在0.1 MPa下过滤。取原液、透过液,在BSA的最大吸收波长280 nm处进行测定,与标准曲线相对照,并计算截留率。截留率计算公式如式(3)

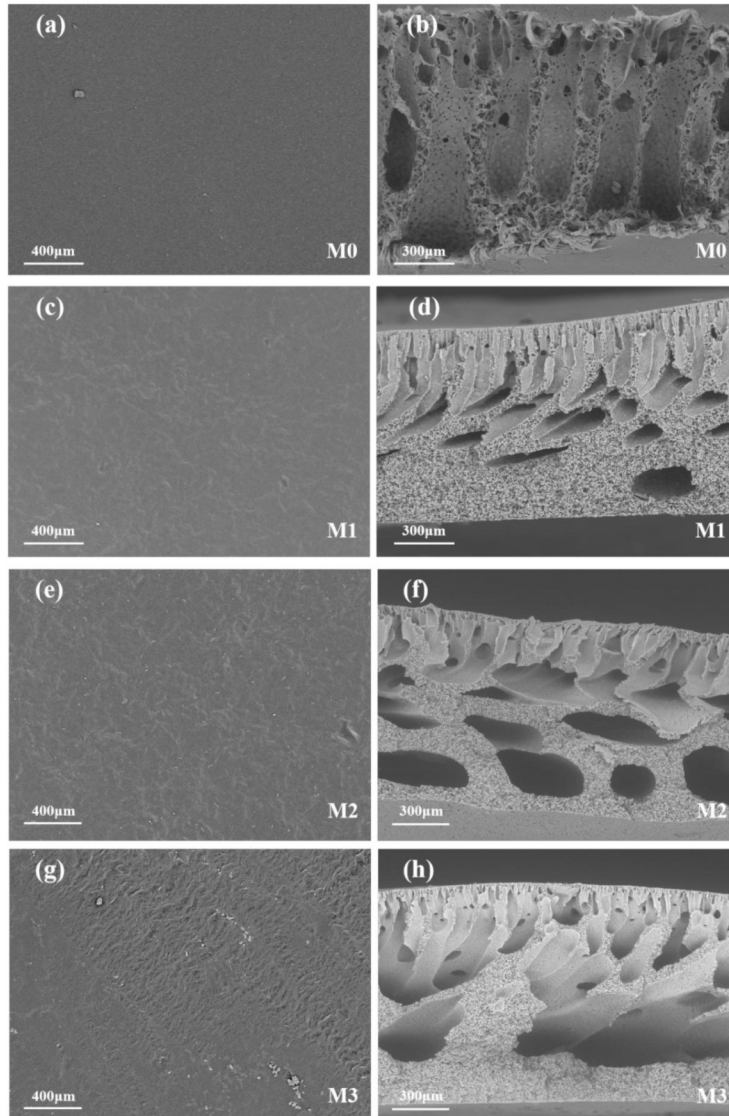
$$R_c = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (3)$$

式中: $R_c$ ——截留率,%; $C_p$ ——透过液的浓度,g/L; $C_b$ ——高压侧主体溶液的浓度,g/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AQS-RGO/PVDF膜的形态

根据Tab.1制备了4种不同AQS-RGO固载量



**Fig.2 Surface and cross-section SEM images of the M0, M1, M2, M3 and M4 membranes**  
**M0:85%DMAc+15%PVDF+2.5 mL glutaraldehyde;M1:84.8%DMAc+15%PVDF+0.2%AQS-RGO+2.5 mL glutaraldehyde;M2:84.5%DMAc+15%PVDF + 0.5% AQS- RGO + 2.5 mL glutaraldehyde;M3:84.2% DMAc + 15% PVDF + 0.8% AQS- RGO + 2.5 mL glutaraldehyde**

(质量分数 0%, 0.2%, 0.5% 和 0.8%) 的膜片, 所制备的介体膜的表面和横截面 SEM 图像如 Fig.2 所示。可以看出, 在没有 AQS-RGO 固载的情况下制备的 PVDF 膜(M0)表面致密光滑, 而 AQS-RGO/PVDF 介体膜表面出现褶皱结构。褶皱结构的出现可能会增加膜的比表面积, 从而可能促进更高的水通量<sup>[13]</sup>。从 M1 和 M2 膜表面的电镜图可以看出, M1 表面并没观察到明显颗粒, 而 M2 膜表面颗粒沉积分布均匀, 且没有观察到颗粒团聚和明显孔隙。但当 AQS-RGO 固载量的增加至 0.8%(M3) 时, 膜表面出现局部褶皱变小变密, 并带有颗粒的团聚现象,

这可能是由于 AQS-RGO 的负载量已经过饱和。因此, AQS-RGO 固载量为 0.5% 时被认为是适宜的固载量。

所制备的 AQS-RGO/PVDF 膜截面都表现出典型的不对称结构, 由表面皮层、从表面延伸的指状孔和致密的海绵孔基底组成。这种不对称结构是由浸没在凝固浴中的铸膜液出现聚合物浓度梯度引起的<sup>[13]</sup>。与 M0 相比, AQS-RGO/PVDF 膜的指状孔明显更不规则并且更窄, 在膜亚层出现了新的“横向”孔洞结构, 表明 AQS-RGO 的添加在膜形成过程中发挥了重要作用。随着 AQS-RGO/PVDF 膜

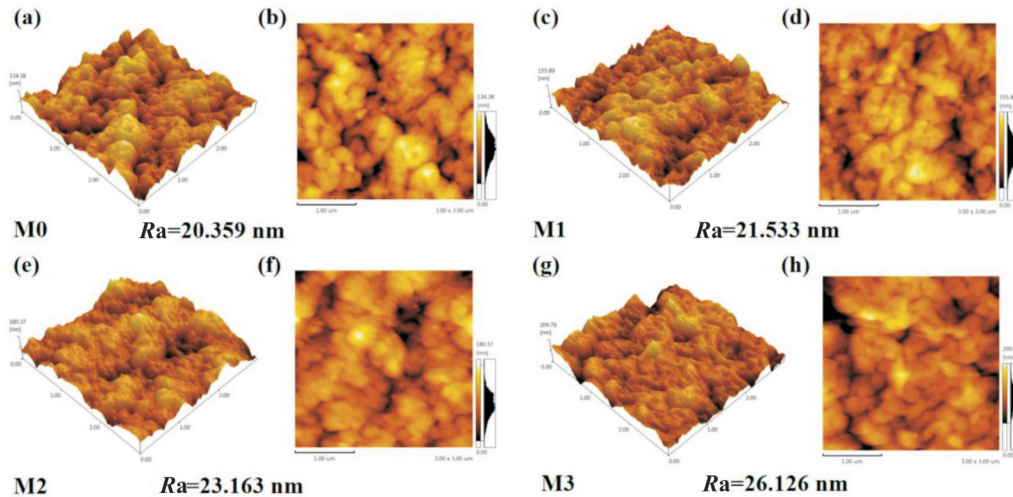


Fig.3 AFM patterns of the primary membrane (M0) and AQS-RGO/PVDF membranes (M1~M3)

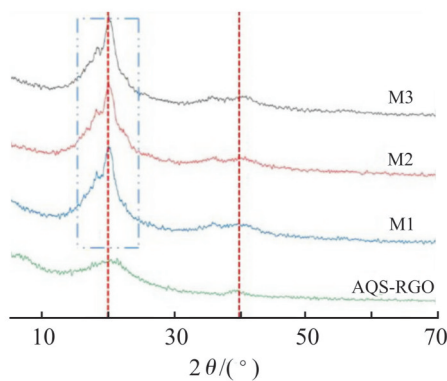


Fig.4 XRD pattern of AQS-RGO and M1~M3 membranes

(M1, M2 和 M3) 中 AQS-RGO 复合材料固载量的增加, 不规则孔孔变得更大, 甚至延伸到膜的底部。同时, AQS-RGO/PVDF 膜(M2 和 M3) 的横向孔道变大, 指状孔结构更宽更长甚至与“横向”孔洞连通。稠密的海绵状底部支撑物由许多聚合物壁包围成的独立细胞空隙组成, 随着 AQS-RGO 固载量的增加, 膜内胞腔变小, 海绵状孔变得更致密。这可能是由于在相转化过程中, 亲水性 AQS-RGO 复合材料提高铸膜液的凝固速率, 增加了相转化过程中溶剂和非溶剂之间的传质, 从而改变膜的孔结构, 形成大的不规则的空腔结构。

为了研究介体膜的表面粗糙度, 采用 AFM 对 PVDF 原膜(M0) 和不同 AQS-RGO 固载量的介体膜 (M1~M3) 进行表征。如 Fig.3 所示, M0 的表面粗糙度较小, 平均粗糙度 ( $R_a$ ) 约为 20.4 nm。在添加 AQS-RGO 复合材料后, 观察到 AQS-RGO 颗粒物聚

集在 AQS-RGO/PVDF 介体膜表面, 使介体膜更加粗糙。  $R_a$  值与 AQS-RGO 固载量成正比, 在 AQS-RGO 固载量为 0.8% 时达到最高值 ( $R_a=26.0$  nm)。

## 2.2 AQS-RGO/PVDF 膜表面化学结构

Fig.4 显示了 AQS-RGO 复合材料和不同 AQS-RGO 固载量的介体膜 (M1~M3) 的 XRD 谱图。所有介体膜显示相似的 XRD 图谱, 其中在 20° 和 40° 处附近, AQS-RGO 所具有的特征衍射峰与 PVDF 的  $\alpha$  和  $\beta$  晶型重叠, 可能是由于膜中 AQS-RGO 固载量过小, 其显示出的特征峰的峰强较弱被 PVDF 的特征峰所覆盖。但根据 M0 和 M2 的 XPS 图 (Fig.5) 可以明显观察到, M2 膜在 168 eV 附近出现了 AQS-RGO 的 S2p 特征吸收峰, 结果证实了 AQS-RGO 已被成功负载在膜上。同时, M0 和 M2 膜的表现形态 (Fig.6) 同样可以验证上述结论。

## 2.3 AQS-RGO/PVDF 膜的亲水性

亲水性是膜的重要特征之一, 能极大地影响膜的通量和防污性能。为确定膜的亲疏水性, 测量了膜表面与水滴之间的接触角 (CA), 结果如 Fig.7 所示。图中显示了 M0 与不同 AQS-RGO 固载量下 AQS-RGO/PVDF 复合膜 (M1, M2 和 M3) 的 CA 值。随着铸膜液中 AQS-RGO 浓度从 0% 上升至 0.8% 时, CA 值从 99.9° 降低到 80.78°。由此可以得出, AQS-RGO 固载量的增加对 AQS-RGO/PVDF 膜表面的亲水性有积极影响。与原膜相比, AQS-RGO/PVDF 介体膜的接触角较低。这是由于, AQS-RGO 复合材料表面含有亲水性基团, 可以改善 AQS-RGO/PVDF 复

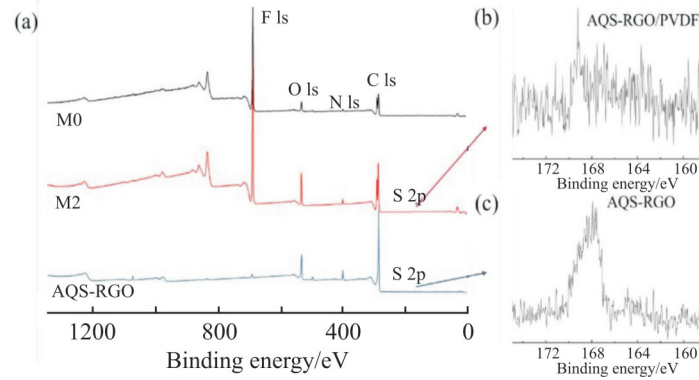


Fig.5 (a)XPS of PVDF membrane (M0), AQS-RGO/PVDF membrane (M2) and AQS-RGO;(b) S2p of AQS-RGO/PVDF membrane (M2); (c) S2p of AQS-RGO

合膜表面与水滴之间的相互作用。

将AQS-RGO复合材料作为共混物添加到PVDF膜基材中,在膜表面形成多孔结构,从而提高了膜表面的亲水性。同时,膜表面的多孔特征也是影响水接触角的重要因素之一<sup>[14]</sup>,Fig.2所示的膜表面呈现的多孔结构也证实了这一结论。

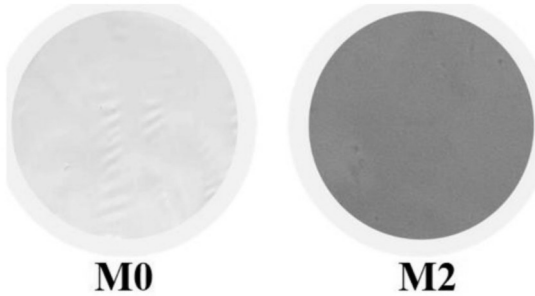


Fig.6 Apparent morphology of the M0 and M2 membranes

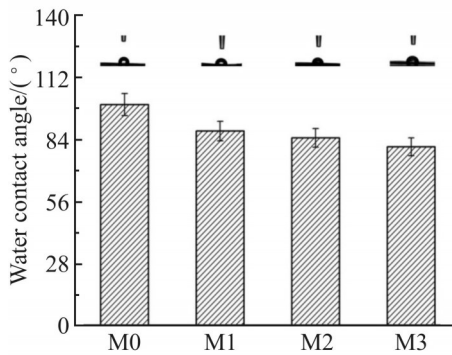


Fig.7 Water contact angle of the M0 and M1-M3 membranes

#### 2.4 AQS-RGO/PVDF膜通量与截留率

膜的结构特性、亲水性和表面粗糙度是影响水通量的关键因素。亲水表面会吸引水分子进入内部,而高表面粗糙度会接触更多水分子,这在很大程度上促进了水分子的渗透性,从而导致高水通

量。当膜表面为多孔结构时,孔洞的大小和皮层的存在则更为重要。从Fig.8中可以看出,与原膜相比,AQS-RGO/PVDF介体膜具有更好的渗透性能,随着AQS-RGO固载量的进一步增加,纯水通量也继续增大。这可能是由于随着AQS-RGO固载量的增加,膜表面的孔隙逐渐增大(如Fig.2的电镜图所示),同时AQS-RGO材料中GO的存在也有效地增加了膜的亲水性。这种趋势与水接触角和表面粗糙度的变化一致。但随着AQS-RGO浓度的增加,BSA截留率的变化趋势与纯水通量的变化趋势相反,随着AQS-RGO浓度的增加,纯水通量增大、BSA的截留率下降。

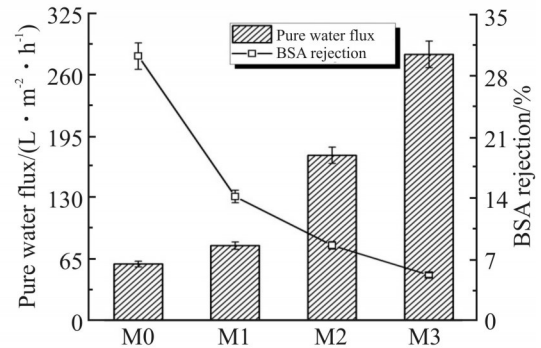


Fig.8 Pure water flux (0.1 MPa) and BSA interception rate of the membranes

#### 2.5 AQS-RGO/PVDF膜对偶氮染料的催化脱色性能

为了考察AQS-RGO/PVDF膜对偶氮染料生物降解的促进作用,将已吸附饱和的膜片放入含有偶氮染料的血清瓶中,并加入2 mL细菌悬浮液,以降解活性红X-3B和酸性红B染料。考察原膜(M0)和AQS-RGO/PVDF介体膜(M2)对偶氮染料的催化降解效果,实验结果如图9所示。

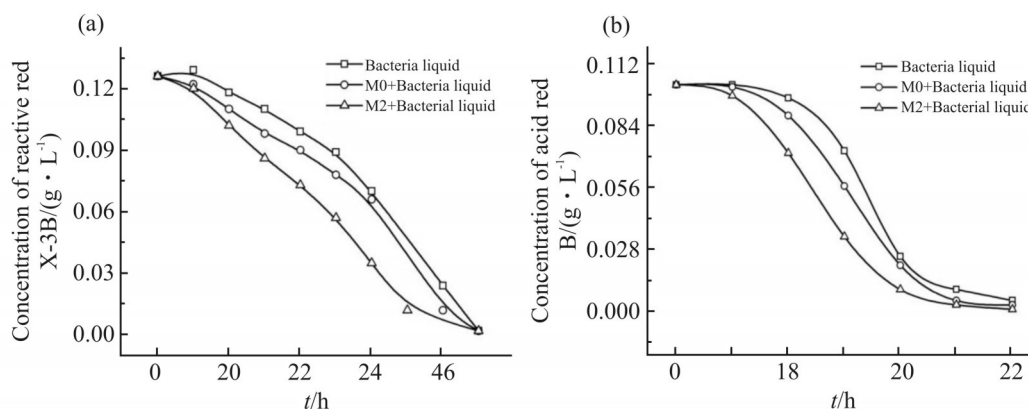


Fig.9 Degradation of dye under different conditions

(a): activated Red X-3B; (b): acid Red B

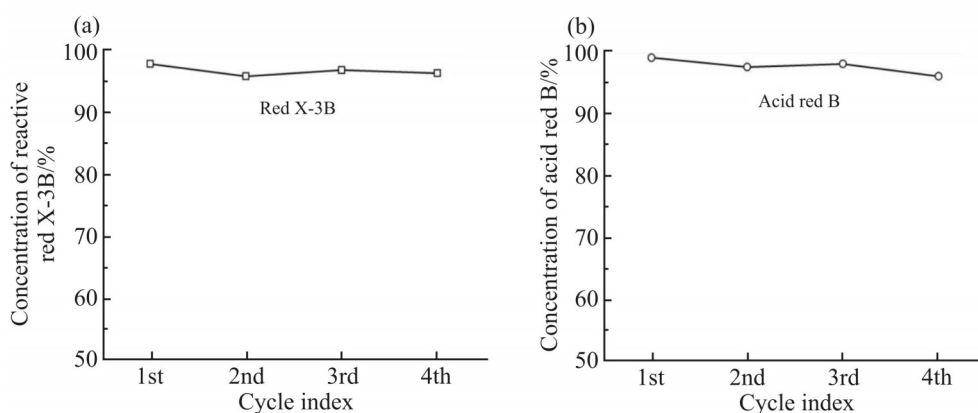


Fig.10 Cyclic biodegradation of (a) reactive Red X-3B and (b) acid Red B with M2 and bacterial solution

从 Fig.9 中可以看出, AQS-RGO/PVDF 介体膜 (M2+菌液) 对 2 种染料的催化脱色效率较空白对照组 (只加菌液) 和加了原膜的实验组 (M0+菌液) 都有所增加。介体膜使活性红染料 X-3B 基本降解 (脱色率  $\geq 90\%$ ) 的时间从 48 h 缩短到 30 h, 使酸性红 B 基本降解的时间从 22 h 缩短到 20 h。无论是降解何种染料, 3 组对照实验中的染料浓度都随着时间的延长不断降低, 但同一时间段内的降解速率各不相同。与空白对照组相比, 含有介体膜的实验组明显能加快染料降解效率, 由此说明, 本文所制备的 AQS-RGO/PVDF 介体膜具有传递电子的能力, 可加快电子转移速率, 从而缩短染料降解时间。

为了评价氧化还原介体膜的重复使用性, 用 AQS-RGO/PVDF 介体膜 (M2) 进行循环脱色实验。Fig.10 分别显示了在 4 次循环脱色实验中, 活性红 X-3B 和酸性红 B 的脱色率变化。可以看出, AQS-

RGO/PVDF 介体膜在多次循环后仍然能够加速染料的生物脱色, 并且脱色率都在 90% 以上, 说明介体膜具有较好的稳定性。

## 2.6 AQS-RGO/PVDF 膜脱色机理

AQS-RGO/PVDF 介体膜催化染料的生物还原过程机理如图 11 所示。首先电子由微生物作为电子供体传递到细胞膜表面, 介体膜上氧化态的 AQS-RGO 接受微生物表面的电子形成还原态的 AQS-RGO; 还原态的 AQS-RGO 再将电子传递给偶氮染料, 与染料发生化学反应, 偶氮染料分子中的偶氮键断裂, 形成可生物降解的小分子化合物, 从而发生肉眼可见的脱色现象。在上述的过程中, 醌介体本身并没有发生变化, 只是在氧化态和还原态之间转化, 作为 RM 加速电子在传递链中移动从而加速氧化还原反应的进程<sup>[15]</sup>。综上, 在脱色菌和膜上的 AQS-RGO 介体共同作用下加速了染料的降解。根

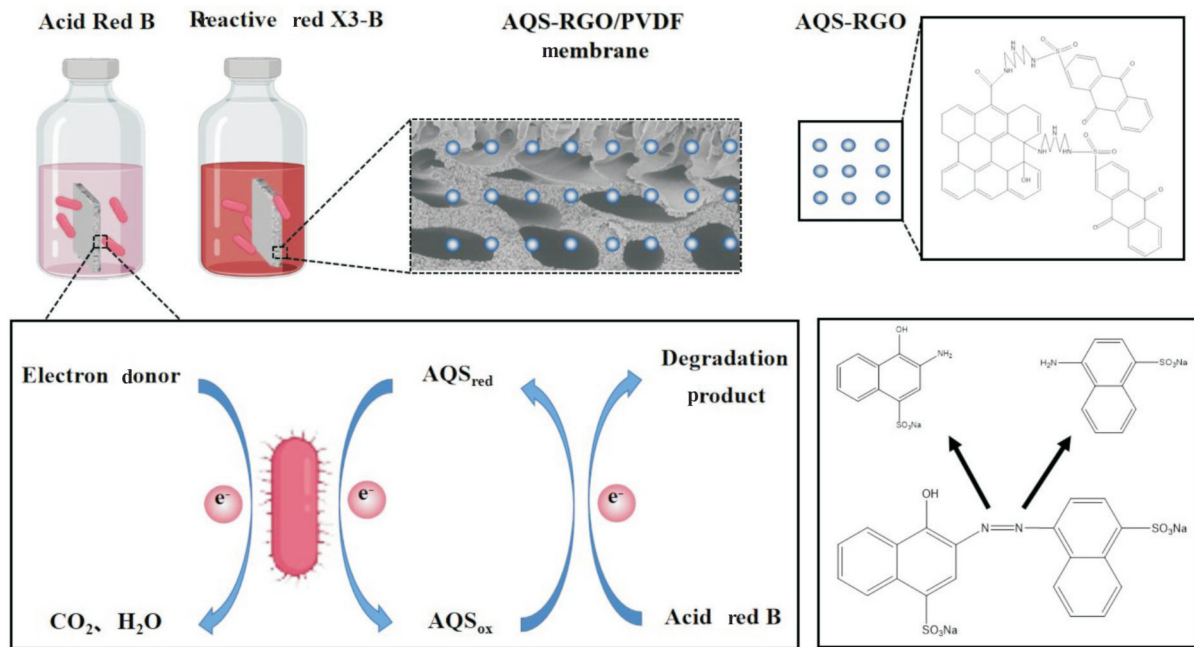


Fig.11 Mechanism of the biological reduction process of dye decolorization by redox mediator membrane

据机理分析和实验结果,可以证明 AQS-RGO 固定膜具备提高偶氮染料降解效率的能力。

### 3 结论

综上所述,基于醌介体加速电子转移的能力和氧化石墨烯易于功能化的表面,采用化学法将 AQS 接枝在氧化石墨烯上,制成 AQS-RGO 介体材料,采用共混法制备了 AQS-RGO/PVDF 介体膜,促进偶氮染料(活性红 X-3B、酸性红 B)的生物脱色。通过改变铸膜液的配方,得到介体膜的最佳制备条件是 84.5% DMAc + 15% PVDF + 0.5% AQS-RGO + 2.5 mL 戊二醛,在该条件下制备的介体膜可有效促进偶氮染料的生物脱色。与未加膜片的空白对照组相比,活性红 X-3B 基本降解的时间从 48 h 缩短到 30 h,酸性红 B 基本降解的时间从 22 h 缩短到 20 h,实现了对偶氮染料的催化加速降解作用。并且在 4 次循环实验中都能保持 90% 以上的降解效率,具有良好的稳定性。本文为介体固定化提供了新的思路,展现了 AQS-RGO/PVDF 介体膜在偶氮染料降解方面的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] Khatri J, Nidheesh P V, Anantha S T S, *et al.* Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 67-73.
- [2] Nimkar U. Sustainable chemistry: a solution to the textile industry in a developing world[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, 9: 13-17.
- [3] Didier De Vasconcelos G M, Mulinari J, De Arruda Guelli Ulson De Souza S M, *et al.* Biodegradation of azo dye-containing wastewater by activated sludge: a critical review[J]. *World Journal Microbiology Biotechnology*, 2021, 37: 101.
- [4] 丁华, 金若菲, 周集体. 基因工程菌在厌氧膜生物反应器中对偶氮染料废水的脱色[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(3): 25-29.  
Ding H, Jin R F, Zhou J T. Decoloration of azo dye wastewater by an anaerobic membrane bioreactor using gene engineering strain *Escherichia coli* JM 109 (pG EX-AZR) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(3): 25-29.
- [5] Dai R, Chen X, Ma C, *et al.* Insoluble/immobilized redox mediators for catalyzing anaerobic bio-reduction of contaminants [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2016, 15: 379-409.
- [6] Liu G, Yang H, Wang J, *et al.* Enhanced chromate reduction by resting *Escherichia coli* cells in the presence of quinone redox mediators[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 8127-8131.
- [7] Herrera G S, Aguirre R M, Torres P J. Comparison between Allura Red dye discoloration by activated carbon and azo bacteria strain [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 29688-29696.
- [8] Galai S, Korri Y H, Marzouki M N. Characterization of yellow bacterial laccase SmLac/role of redox mediators in azo dye decolorization[J]. *Journal of Chemical Technology &*



- Biotechnology, 2014, 89: 1741-1750.
- [9] Lvarez L H, Valdez E R, Garcia R R B, *et al.* Decolorization and biogas production by an anaerobic consortium: effect of different azo dyes and quinoid redox mediators[J]. *Water Science Technology*, 2015, 72: 794-801.
- [10] Chen G, An X, Li H, *et al.* Detoxification of azo dye Direct Black G by thermophilic *Anoxybacillus* sp. PDR2 and its application potential in bioremediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 214: 112084.
- [11] Zhang H K, Lu H, Wang J, *et al.* Cr(VI) reduction and Cr(III) immobilization by *Acinetobacter* sp. HK-1 with the assistance of a novel quinone/graphene oxide composite[J]. *Environmental Science Technology*, 2014, 48: 12876-12885.
- [12] Wang Y, Li S S, Yang H Y, *et al.* Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 15328-15345.
- [13] Zhou S Y, Gao J, Zhu J Y, *et al.* Self-cleaning, antibacterial mixed matrix membranes enabled by photocatalyst Ti-MOFs for efficient dye removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 610: 118291.
- [14] Zhao D, Yu S. A review of recent advance in fouling mitigation of NF/RO membranes in water treatment: pretreatment, membrane modification, and chemical cleaning[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 55: 870-891.
- [15] 张海坤. 新型醌介体改性材料的制备及其强化含氮芳香化合物和Cr(VI)生物还原研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- Zhang H K. The preparation of novel quinone modified materials and their enhancement effects on n-substituted aromatics and Cr(VI) bioreduction[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.

## Preparation of a Quinone-Graphene Oxide Membrane and Its Application to Catalyzing Biodegradation of Azo Dyes

Jin Li<sup>1,2</sup>, Qian Ye<sup>1,2</sup>, Yinyin Huang<sup>1,2</sup>, Hanbin Wu<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Xiamen University of Technology; 2. Xiamen Key Laboratory of Membrane Research and Application, Xiamen 361024, China)

**ABSTRACT:** Redox mediators can catalyze and accelerate the biodegradation of azo dyes, but they are easily lost in water. The immobilization of the redox medium on membrane provides a new idea for research. In this paper, a redox mediator membrane (AQS-RGO/PVDF) was prepared by phase inversion method using poly(vinylidene fluoride) (PVDF) as polymer and quinone-based graphene oxide (AQS-RGO) as redox medium to explore the catalytic performance of membrane for the biodegradation of azo dyes. The membranes were characterized by XRD and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the results show that AQS-RGO was successfully immobilized on the membrane. The structure and morphology of the membrane were characterized by SEM and atomic force microscopy (AFM), and the results show that the addition of the AQS-RGO mediator makes the spongy pores in the membrane denser. Moreover, the contact angle, water flux and rejection of the membrane were measured. It is found that the addition of AQS-RGO made the membrane has better hydrophilicity and permeability, and the maximum pure water flux is 283.09 L/(m<sup>2</sup> · h), which is 4.7 times higher than that of the original PVDF membrane. The AQS-RGO/PVDF membrane prepared under the optimal condition can shorten the degradation time (decolorization rate  $\geq 90\%$ ) of reactive red X-3B from 48 h to 30 h, indicating that it has a good catalytic effect on the biodegradation of azo dyes. In addition, it can maintain a decolorization rate of more than 90% in 4 cycles of reactive red and acid red dyes. The redox medium membrane has a good stability, showing the application potential of the membrane.

**Keywords:** redox mediator; quinone-based graphene oxide; membrane; azo dyes; degradation