

丙烯酸酯树脂对泰乐菌素的吸附

陆祎品 倪夏巍 江 森 冯桂荣 杨维本*

(南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210097)

摘 要 通过调节单体、交联剂和致孔剂的种类及数量合成了一系列具有不同孔结构的丙烯酸酯树脂,并从中选出具有典型吸附差异的2种树脂,拥有适合的孔分布结构的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸甲酯(TRIM)聚合树脂(1[#])和含酰胺基的三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)与TRIM共聚树脂(5[#]),与商业化大孔丙烯酸酯树脂XAD-7作比较,研究了丙烯酸酯树脂对泰乐菌素的吸附行为和机理。结果表明,树脂1[#]表现出了对泰乐菌素有最高的吸附量。3种吸附剂的吸附量随溶液pH值的升高呈增加趋势。吸附剂的吸附能力随溶液NaCl离子浓度的增强而提高,而对CuCl₂则呈相反趋势,这是因为疏水作用和孔径排斥效应的贡献。泰乐菌素在3种吸附剂上的吸附动力学均符合准二级动力学模型,吸附等温线符合Langmuir模型。升高温度可以使树脂吸附能力增强,可能是“溶剂替代”效应所致。

关键词 丙烯酸酯树脂,合成,吸附,泰乐菌素,机理

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0534-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20305

泰乐菌素(Tylosin,简称TYL)是一种十六元环的大环内酯类抗生素,被广泛用于畜禽养殖业中促进动物生长和治疗细菌感染^[1]。由于传统的污水处理工艺很难去除这类有机物^[2],研究高效去除水体中泰乐菌素等抗生素的技术与机理是当前研究热点之一。

科研人员考察了土壤^[3-5]、肥料^[6]、活性污泥^[7-8]、活性炭^[9-10]和碳纳米管^[10-11]对泰乐菌素的吸附行为与机理,他们认为多功能的泰乐菌素分子主要是通过阳离子交换和表面配合被吸附去除。而且,吸附剂的孔径也对吸附过程起决定性作用。对于活性炭^[12-13]、碳纳米管^[14-15]和多孔树脂^[16]等功能吸附剂,基于其较大的比表面积和吸附能力,被广泛用于水中有机污染物的分离提纯。然而,由于这些吸附材料再生性能差、重复使用能力普遍不高,在实际应用过程中受到很大限制。多孔树脂作为新型人工合成高分子吸附材料,由于其脱附再生容易,表现出了比其它功能吸附剂更大的优势^[17]。而丙烯酸酯树脂,是一类以丙烯酸或甲基丙烯酸酯类物质为单体合成的多孔树脂,骨架上含有大量羰基和酯基基团,使其既可用于从极性溶剂中吸附非极性溶质,也可用于从非极性溶剂中吸附一定极性的溶质^[18],已被广泛用于去除各种污染物,包括表面活性剂^[19-20]、多酚类^[21]、染料^[22]、螯合剂^[23]和重金属^[24]等。然而,用丙烯酸酯树脂吸附泰乐菌素类抗生素却未见报道。本文通过调节单体、交联剂和致孔剂的种类以及数量,合成了一系列具有不同孔结构的丙烯酸酯类吸附树脂,并从中选出2种典型树脂,与商业化树脂XAD-7作对照,系统研究了泰乐菌素在丙烯酸酯树脂表面的吸附行为及机理,为树脂吸附法去除此类抗生素提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

泰乐菌素(分析纯,美国Sigma公司),三烯丙基异氰尿酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸甲酯(安

2012-07-09 收稿,2012-08-23 修回

国家自然科学基金(51278253)资助项目;水利部公益性行业科研专项经费项目(201201018)

通讯联系人:杨维本,副教授;Tel/Fax:025-85891707;E-mail:yangwb007@njnu.edu.cn;研究方向:多孔吸附材料的合成与表征,新型有机污染物治理技术与理论

徽合肥安邦化工有限公司), 甲苯、明胶、过氧化二苯甲酰(上海试剂一厂), 丙烯酸酯树脂 XAD-7(Rohm & Hass, 美国)。

ASAP 2010 型比表面积测定仪(Micromeritics, 美国), Perkin-Elmer 240 C 型元素分析仪(Wellesley, MA, 美国), Nicolet 170 SX IR 型红外光谱仪(Nicolet, 美国), pH 计(奥利龙 3-Star 便携式 pH 计, Orion, 美国), DHZ-D 型恒温振荡器(太仓实验设备厂), UV-5500 型紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)。

1.2 树脂的合成

树脂采用悬浮聚合合法合成, 反应体系由水相和油相组成。水相(80 g) 中需加入 0. 5% (0. 4 g) 明胶作分散剂; 由单体(三烯丙基异氰尿酸酯) 和交联剂(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸甲酯) 组成的反应物的比例为 1:1 ~ 7:3(质量比, 根据比列不同标记为 1# ~ 8#, 见表 1), 质量为 10 g, 同时需向其中加入 2% 的过氧化二苯甲酰作引发剂, 甲苯作致孔剂。反应体系在使用之前均要预通 N₂ 气 5 min 以除去溶液中的 O₂ 气。聚合反应在 500 mL 的三口烧瓶中进行, 搅拌器的转速控制在 250 r/min, 聚合反应温度为 348 K, 反应 10 h。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂经索氏抽提器抽提 8 h 后再用 1. 1 和 0. 35 mm 筛孔的筛子筛选后即得实验用树脂。

1.3 吸附实验

1.3.1 pH 值的影响 准确配制 100 mg/L 泰乐菌素溶液, 取 100 mL 于若干个 150 mL 锥形瓶中, 分别用 0. 01 mol/L HCl 或 NaOH 将 pH 值调至 6. 0、7. 0、8. 0、9. 0 和 10. 0, 加入 0. 05 g 经预处理(树脂吸附剂于索氏抽提器中经乙醇抽提 8 h 后, 晾干, 真空干燥 3 h) 后的吸附剂, 密封后于 303 K 下恒温震荡(140 r/min), 至平衡后用紫外-可见分光光度计于最大吸收峰 262 nm 处测定溶液浓度, 数据均重复 3 次, 按式(1) 计算平衡吸附量:

$$q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{m}$$

(1)

式中, q_e 为吸附剂平衡吸附量(mg/g), ρ_e 为吸附质平衡浓度(mg/L), ρ_0 为吸附质初始浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂质量(g), 实验误差在允许范围之内。

1.3.2 离子强度的影响 准确配制含有不同质量浓度 NaCl 和 CuCl₂ (0、0. 1%、0. 5%、1%、1. 5%、2%、2. 5% 和 3%) 的 100 mg/L 泰乐菌素溶液, 加入 0. 05 g 吸附剂后于 303 K 恒温震荡, 吸附达到平衡后测定溶液浓度, 计算平衡吸附量。

1.3.3 吸附动力学 准确配制 100 mg/L 泰乐菌素溶液(pH 值为 6. 8, 且在吸附过程中 pH 值变化很小), 于 100 mL 若干个锥形瓶中, 加入 0. 05 g 吸附剂, 303 K 下恒温震荡, 定时测定溶液浓度, 计算吸附量并作动力学吸附曲线。

1.3.4 吸附等温线 准确配制不同浓度梯度的泰乐菌素溶液, 取 100 mL 上述不同浓度的溶液加入锥形瓶中, 加入 0. 05 g 吸附剂后, 分别于 288、303 和 318 K 下震荡, 平衡后测定平衡吸附量并作吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 树脂筛选

实验用树脂的合成配方如表 1 所示。从表 1 可以发现, 随着反应物中交联剂比例的增大, 树脂对泰乐菌素的平衡吸附量增加。而当反应物只采用交联剂时, 吸附量最大(110. 15 mg/g)。除了反应物中单体和交联剂的比例对合成的树脂吸附量有区别外, 反应物与致孔剂比例的不同也能导致树脂对泰乐菌素的吸附产生明显的差异。当反应物中单体和交联剂比例一定, 随着致孔剂甲苯的用量增加, 得到的树脂对泰乐菌素的吸附量也增加, 且增加的幅度越来越小。根据以上结果, 以商业化树脂 XAD-7 作对照, 选用 2 种反应物与致孔剂比例一致, 而单体和交联剂不同, 且具有典型吸附差异的树脂 1# 和 5# 作进一步研究。

表 1 树脂合成的原料配比及吸附的相关数据

Table 1 Mass ratio of raw materials in resin synthesis and adsorption data

Number	Mass ratio of reactants		Mass ratio		Adsorption amounts of TYL/(mg·g ⁻¹)
	Monomer: Crosslinker		Reactant: Porogen		
1 [#]	Crosslinker		1	2	110.15
8 [#]	5	5	1	2	107.16
7 [#]	6	4	1	2	99.40
6 [#]	7	3	1	3	96.72
XAD-7	Commercial resin				92.31
5 [#]	7	3	1	2	86.27
4 [#]	7	3	2	3	84.18
3 [#]	7	3	1	1	80.90
2 [#]	7	3	2	1	71.94

2.2 吸附剂的理化特性

3 种吸附剂的理化特征见表 2。XAD-7 拥有最大的比表面积和微孔面积,而 5[#]树脂的比表面积和微孔面积最小。此外,5[#]树脂和 XAD-7 有相似的平均孔径,而 1[#]树脂的较小。通过红外谱图(图 1)可以发现,3 种树脂的 2 个特征峰羰基(1730 cm^{-1})和酯基(1150 cm^{-1})非常明显,而 5[#]树脂在 1690 cm^{-1} 处有强吸收峰,表明其含有酰胺基。元素分析也表明,除了 5[#]树脂含氮元素外,3 种树脂的碳、氧含量基本一致。

表 2 3 种吸附剂的理化特性

Table 2 Characteristic properties of the three adsorbents

Property	1 [#]	5 [#]	XAD-7
Matrix	Acrylic ester	Acrylic ester	Acrylic ester
BET surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	492.07	369.71	538.59
Micropore area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	187.34	128.51	223.26
Average pore diameter/nm	4.9	6.63	6.18
Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0.6	0.61	0.83
Particle size/mm	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
w(Carbon)/%	61.37	57.54	57.97
w(Nitrogen)/%	—	5.76	—
w(Oxygen)/%	31.15	29.85	34.97

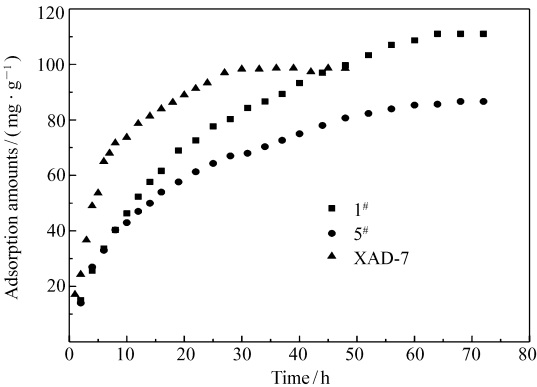
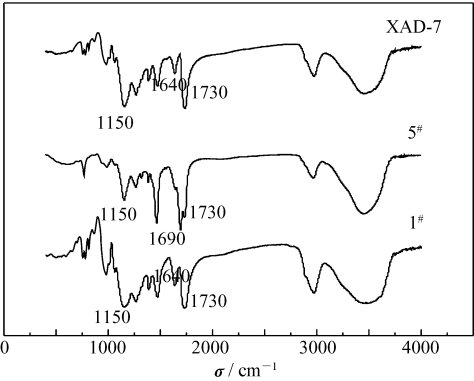


图 1 丙烯酸酯树脂 1[#]、5[#]和 XAD-7 的红外谱图

Fig.1 IR spectra of three acrylic ester resins, 1[#], 5[#] and XAD-7

图 2 303 K 时 3 种吸附剂对 TYL 的吸附动力学

Fig.2 Adsorption kinetics of TYL on three adsorbents at 303 K

initial concentrations;100 mg/L

2.3 吸附动力学

图 2 为 3 种丙烯酸酯树脂对泰乐菌素的吸附动力学曲线。由图 2 可知,XAD-7 拥有更短的平衡时

间(30 h),而2种自合成的树脂较长(62 h)。通常采用准一级方程(式(2))和准二级方程(式(3))进行动力学拟合:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$$

(2)

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

(3)

式中, q 为泰乐菌素的即时吸附量(mg/g), q_e 为泰乐菌素平衡吸附量(mg/g), k_1 和 k_2 分别为准一级动力学和准二级动力学常数(h^{-1} 和 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$)。拟合后的相关数据列于表3。由表3可以发现,准二级动力学模型更符合实验所得数据,所有相关系数 R^2 均为0.997。由于准二级动力学模型更符合实验结果,在这就只讨论准二级动力学。XAD-7 吸附泰乐菌素的 k_2 比2种自合成的树脂更大。因为1[#]和5[#]树脂孔体积较小(0.6和0.61 cm^3/g),而XAD-7孔体积更大(0.83 cm^3/g),泰乐菌素分子不能够很平滑地进入小孔区域,而能较快地向吸附剂大孔表面扩散,因此XAD-7的吸附速率更快。

表3 拟合的吸附动力学参数

Table 3 The fitted adsorption kinetic parameters

Adsorbents	$q_e(\text{exp.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_e(\text{calc.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e(\text{calc.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$10^4 k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
1 [#]	110.00	152.93	0.064 8	0.936	142.86	6.48	0.997
5 [#]	86.67	109.50	0.068 6	0.926	103.09	3.45	0.997
XAD-7	98.67	84.45	0.124 5	0.923	111.11	17.53	0.997

2.4 pH 值的影响

pH 值对丙烯酸酯树脂吸附泰乐菌素的作用如图3所示。结果表明,3种吸附剂对泰乐菌素的吸附均随pH值的增大,吸附量增大。泰乐菌素的 $\text{p}K_a$ 值为7.7。因此,它能随着溶液pH值的变化而呈阳离子和中性分子形态。为了更好地确定不同离子/分子形态对整个吸附过程的贡献,采用SPSS 17.0^[25]对下面的公式进行数据统计:

$$K_d = K_d^+ \delta^+ + K_d^0 \delta^0$$

(4)

式中, K_d 为总吸附系数(L/kg), K_d^+ 和 K_d^0 分别为阳离子和中性分子对吸附系数的贡献(L/kg), δ^+ 和 δ^0 分别为泰乐菌素阳离子和中性分子的百分比。统计结果如表4所示。

从表4可知,吸附剂对中性分子的吸附系数(K_d^0)比阳离子吸附系数(K_d^+)高。泰乐菌素的分子结构(Scheme 1)中含有不饱和结构,能与丙烯酸酯树脂的骨架形成疏水作用。当pH值升高,泰乐菌素阳离子转变为中性分子,中性分子的疏水性比离子的强,使其与树脂骨架间的疏水作用增强。因此,在中性分子含量更大时,吸附系数更大。对于树脂1[#]和5[#], K_d^0 为 K_d^+ 的2.18和2.11倍;而XAD-7的更

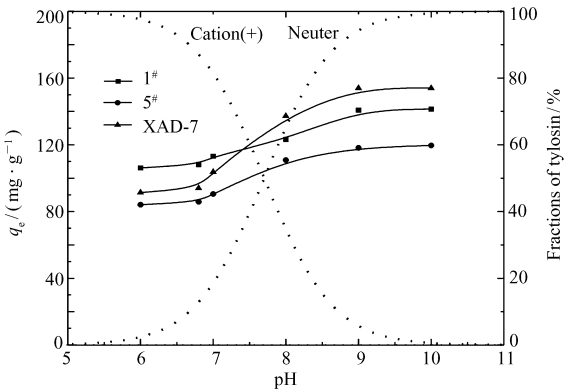


图3 303 K时不同pH值条件下3种吸附剂对TYL吸附的影响

Fig.3 Relationships of adsorbed amounts of TYL with the pH of three adsorbents at 303 K
initial concentrations = 100 mg/L, the dotted lines represent the fraction of cationic and neutral forms of tylosin

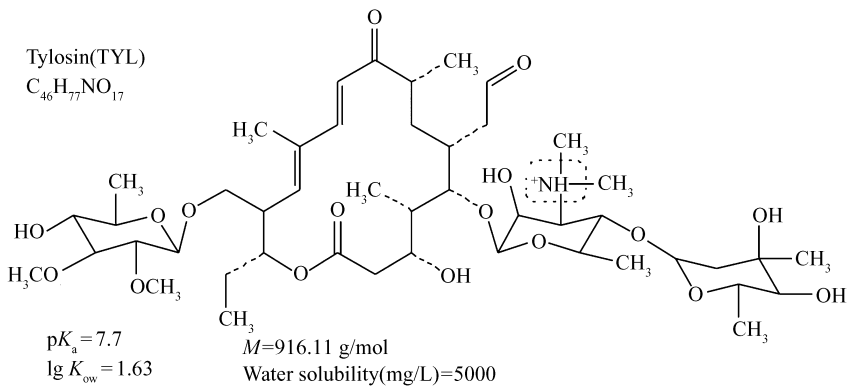
表4 2种形态TYL计算的吸附系数

Table 4 Calculated adsorption coefficients for two species of TYL

Adsorption coefficient/ $(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	$K_d^+ / (\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	$K_d^0 / (\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	R^2_{adj}
resin 1 [#]	2.133 ± 0.214	4.659 ± 0.226	0.994
resin 5 [#]	1.411 ± 0.012	2.983 ± 0.013	1
XAD-7	1.392 ± 0.203	6.659 ± 0.214	0.996

pH value: 6 ≤ pH ≤ 10.

高(4.78 倍),是由于 XAD-7 的比表面积更大,能提供更多的吸附位点,使泰乐菌素与树脂间疏水作用增强后拥有更多的有效吸附位,因此,吸附系数更高。



型进行拟合,而本实验的数据只有 Langmuir 模型能够很好地拟合。Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_m K_F \rho_e}{1 + K_F \rho_e}$$

(5)

式中, ρ_e 为溶液中泰乐菌素的平衡浓度 (mg/L), q_e 为平衡吸附量 (mg/g), q_m 为通过 Langmuir 模型得到的最大吸附量 (mg/g), K_F 为 Langmuir 模型常数 (L/mg)。Langmuir 模型能够很好地拟合实验数据表明,泰乐菌素在 3 种树脂表面的吸附是单层吸附的。相关的参数列于表 5。

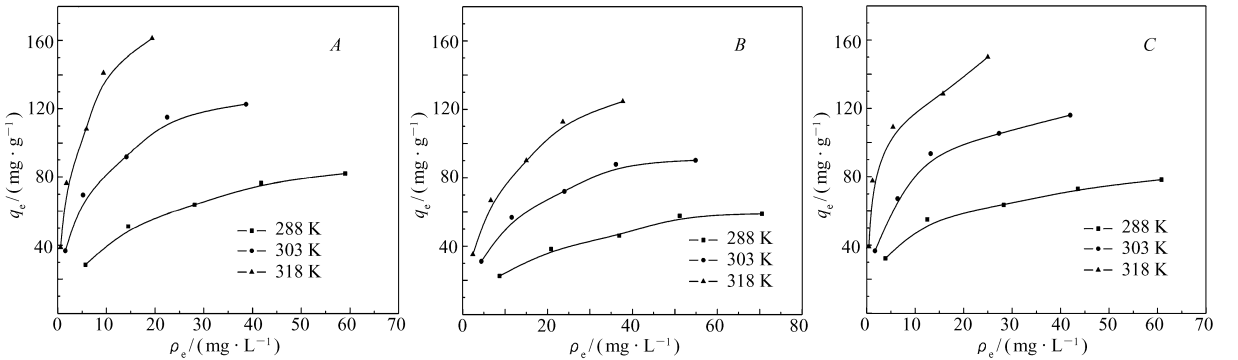


图5 不同温度下 1[#](A)、5[#](B)和 XAD-7(C)对 TYL 的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of TYL by 1[#](A), 5[#](B) and XAD-7(C) at different temperatures

表5 不同温度下的 Langmuir 模型拟合参数

Table 5 Fitted adsorption parameters under different temperatures with the Langmuir model

Adsorbents	T/K	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
resin 1 [#]	288	100.00	0.070 5	0.998
	303	125.00	0.267 6	0.993
	318	158.73	0.529 4	0.993
resin 5 [#]	288	76.34	0.048 0	0.994
	303	109.89	0.089 5	0.998
	318	142.86	0.133 8	0.998
XAD-7	288	81.30	0.169 2	0.994
	303	117.65	0.261 5	0.990
	318	144.93	0.821 4	0.992

从图 5 和表 5 可知,3 种树脂的吸附量均随着温度的升高而增加,可能是由于“溶剂替代”效应^[31]所致。He 等^[31]在研究修饰有羟基和羰基的树脂 HJ-Y06 吸附 β -萘酚溶液时发现,由于 HJ-Y06 表面有羟基和羧基功能基团,能很容易地被水分子湿润,进而被水分子包围;而 β -萘酚由于含有亲水基团,也能与水分子相作用。吸附质要被吸附到树脂活性位点,必须要先破坏 β -萘酚与水以及 HJ-Y06 与水之间的作用力,使 β -萘酚替代原来水分子在 HJ-Y06 表面的位置。由于 β -萘酚的分子尺寸远大于水分子,导致 β -萘酚和 HJ-Y06 表面的水分子被释放过程中,被释放的水分子数比吸附到 HJ-Y06 表面的 β -萘酚分子数更多。因此,这种“溶剂替代”效应导致了吸附吸热过程。

3 结 论

通过调节单体、交联剂和致孔剂的种类及数量合成了一系列具有不同孔结构的丙烯酸酯树脂,1[#]树脂表现出了对泰乐菌素最高的吸附量。3 种丙烯酸酯树脂对泰乐菌素的吸附动力学曲线符合准二级动力学方程,吸附等温线符合 Langmuir 模型,升高温度有利于吸附,可能是“溶剂替代”效应所致。3 种树脂的吸附量均随着 pH 值以及 NaCl 含量的增加而增加,主要归因于疏水作用;而 XAD-7 的增加量更大,是因为其比表面积更大;而在 CuCl₂影响下,吸附量均很低,可能是空间位阻效应。

参 考 文 献

- [1] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, *et al.* Antimicrobial Use in Agriculture and Its Impacts on the Terrestrial Environment [J]. *Adv Agron*, 2005, **87**: 1-54.
- [2] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(20): 392A-399A.
- [3] Terlaak T L, Gebbink W A, Tolls J. The Effect of pH and Ionic Strength on the Sorption of Sulfachloropyridazine, Tylosin, and Oxytertracycline to Soil [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, **25**(4): 904-911.
- [4] Terlaak T L, Gebbink W A, Tolls J. Estimation of Soil Sorption Coefficients of Veterinary Pharmaceuticals from Soil Properties [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, **25**(4): 933-941.
- [5] Jacobsen A M, Halling-Sørensen B, Ingerslev F, *et al.* Simultaneous Extraction of Tetracycline, Macrolide and Sulfonamide Antibiotics from Agricultural Soils Using Pressurised Liquid Extraction, Followed by Solid-phase Extraction and Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2004, **1038**(1/2): 157-170.
- [6] Loke M L, Tjærnelund J, Halling-Sørensen B. Determination of the Distribution Coefficient ($\log K_d$) of Oxytetracycline, Tylosin A, Olaquinox and Metronidazole in Manure [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3): 351-361.
- [7] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation and Biosorption of Tetracycline and Tylosin Antibiotics in Activated Sludge System [J]. *Process Biochem*, 2009, **44**(11): 1302-1306.
- [8] Nieto A, Borrull F, Pocurull E, *et al.* Occurrence of Pharmaceuticals and Hormones in Sewage Sludge [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, **29**(7): 1484-1489.
- [9] Fu H Y, Yang L Y, Wan Y Q, *et al.* Adsorption of Pharmaceuticals to Microporous Activated Carbon Treated with Potassium Hydroxide, Carbon Dioxide, and Steam [J]. *J Environ Qual*, 2011, **40**(6): 1886-1894.
- [10] Ji L L, Liu F L, Xu Z Y, *et al.* Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**(8): 3116-3122.
- [11] Ji L L, Shao Y, Xu Z Y, *et al.* Adsorption of Monoaromatic Compounds and Pharmaceutical Antibiotics on Carbon Nanotubes Activated by KOH Etching [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**(16): 6429-6436.
- [12] Abuzaid N, Nakhla G F. Dissolved Oxygen Effects on Equilibrium and Kinetics of Phenols Adsorption by Activated Carbon [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(2): 216-221.
- [13] Hsieh C T, Teng H. Liquid-phase Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared with Different Activation Levels [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, **230**(1): 171-175.
- [14] Chen W, Duan L, Wang L L, *et al.* Adsorption of Hydroxyl- and Amino-Substituted Aromatics to Carbon Nanotubes [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(18): 6862-6868.
- [15] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(6): 1855-1861.
- [16] Yang W B, Li A M, Fan J, *et al.* Adsorption of Branched Alkylbenzene Sulfonate onto Styrene and Acrylic Ester Resins [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(6): 984-990.
- [17] Tsyurup M P, Davankov V A. Porous Structure of Hypercrosslinked Polystyrene: State-of-the-art Mini-review [J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**(7): 768-779.
- [18] YANG Defu, HE Binglin. Acrylic Resins [J]. *Ion Exch Adsorpt*, 1991, **7**(4): 293-306 (in Chinese).
杨德富, 何炳林. 丙烯酸系树脂 [J]. 离子交换与吸附, 1991, **7**(4): 293-306.
- [19] YANG Weiben, LI Aimin, CAI Jianguo, *et al.* Adsorption of Surfactants onto Acrylic Ester Resins with Different Pore Size Distribution [J]. *Sci China, Ser B*, 2006, **36**(3): 249-255 (in Chinese).
杨维本, 李爱民, 蔡建国, 等. 不同孔分布的丙烯酸酯吸附树脂对表面活性剂的吸附 [J]. 中国科学(B辑 化学), 2006, **36**(3): 249-255.
- [20] Yang W B, Li A M, Cai J G, *et al.* Adsorption of Surfactants onto Acrylic Ester Resins with Different Pore Size Distribution [J]. *Sci China, Ser B*, 2006, **49**(5): 445-453.
- [21] Ferri F, Bertin L, Scoma A, *et al.* Recovery of Low Molecular Weight Phenols through Solid-phase Extraction [J]. *Chem Eng J*, 2011, **166**(3): 994-1001.
- [22] Fan J, Li A M, Yang W B, *et al.* Adsorption of Water-soluble Dye X-BR onto Styrene and Acrylic Ester Resins [J]. *Sep Purif Technol*, 2006, **51**(3): 338-344.
- [23] Sheha R R, Someda H H. Removal of Some Chelators from Aqueous Solutions Using Polymeric Ingredients [J]. *Chem Eng J*, 2005, **114**(1/3): 105-113.
- [24] Davidescu C M, Ciopec M, Negrea A, *et al.* Use of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (DEHPA) Impregnated XAD7 Copolymer Resin for the Removal of Chromium(Ⅲ) from Water [J]. *Rev Chim*, 2011, **62**(7): 712-717.
- [25] Oleszczuk P, Pan B, Xing B S. Adsorption and Desorption of Oxytetracycline and Carbamazepine by Multiwalled Carbon

- Nanotubes[J]. *Environ Sci Technol*,2009,**43**(24):9167-9173.
- [26] McFarland J W, Berger C M, Froshauer S A, *et al.* Quantitative Structure-activity Relationships among Macrolide Antibacterial Agents;*in Vitro* and *in Vivo* Potency Against *Pasteurella Multocida*[J]. *J Med Chem*,1997,**40**(9):1340-1346.
- [27] Yang W B,Zheng F F,Xue X X,*et al.* Investigation into Adsorption Mechanisms of Sulfonamides onto Porous Adsorbents [J]. *J Colloid Interface Sci*,2011,**362**(2):503-509.
- [28] Yang W B,Zheng F F,Lu Y P,*et al.* Adsorption Interaction of Tetracyclines with Porous Synthetic Resins[J]. *Ind Eng Chem Res*,2011,**50**(24):13892-13898.
- [29] Yang W B,Lu Y P,Zheng F F,*et al.* Adsorption Behavior and Mechanisms of Norfloxacin onto Porous Resins and Carbon Nanotube[J]. *Chem Eng J*,2012,**179**(1):112-118.
- [30] Sultana N,Arayne M S,Sabri R. Erythromycin Synergism with Essential and Trace Elements[J]. *Pakistan J Pharm Sci*, 2005,**18**(2):35-39.
- [31] He C L,Huang J H,Yan C,*et al.* Adsorption Behaviors of A Novel Carbonyl and Hydroxyl Groups Modified Hyper-cross-linked Poly(styrene-co-divinylbenzene) Resin for β -Naphthol from Aqueous Solution[J]. *J Hazard Mater*,2010,**180**(1): 634-639.

Adsorption of Tylosin by Acrylic Ester Resins

LU Yipin, NI Xiawei, JIANG Miao, FENG Guirong, YANG Weiben*

(College of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A series of acrylic ester resins with different pore structures was synthesized by varying the type and the amount of monomers, crosslinkers and pore-forming agents. Among of them, resin 1[#] polymerized by trimethylolpropanetrimethacrylate (TRIM) with suitable pore distribution structure, resin 5[#] by TRIM and triallylisocyanurate (TAIC) with amide groups, and the commercial macroporous acrylic resin XAD-7 were used to study the adsorption behavior of tylosin and the mechanism on acrylic ester resins. The resin 1[#] exhibited a better adsorption property toward adsorbate. Similar patterns of pH-dependent adsorption showed that the adsorption amounts of tylosin increased with the increase pH values. The amounts of tylosin adsorbed increased in the presence of NaCl while decreased with CuCl₂ because of the dominant contribution of hydrophobic effect and size-exclusion effect. The adsorption kinetics of the three adsorbents followed the pseudo-second order model, while the adsorption isotherm data fit well to the Langmuir models, indicating the coverage of the surface by a mono-molecular layer. The apparent temperature influence on the adsorption process demonstrated that the “solvent replacement” was the dominant mechanism.

Keywords acrylic ester resins, synthesis, adsorption, tylosin, mechanism