低共熔溶剂改性茶叶渣对甲基橙的等温吸附试验研究

李　倩[1,2]，蒋德星[1]，邹小芳[1]，王金荣[1]，洪玉婷[1]

（1. 湖北第二师范学院 材料科学与能源工程学院，湖北 武汉　430205；
2. 湖北第二师范学院 湖北省环境净化材料工程技术研究中心，湖北 武汉　430205）

摘要：研究制备了 3 种不同种类的低共熔溶剂(DES)，并用于改性铁观音茶叶渣，考察了不同 DES 改性茶叶渣对甲基橙的吸附效果，并探讨了其热力学吸附行为。结果表明：用氯化胆碱/尿素/丙二酸组成的 DES②改性茶叶渣对甲基橙溶液的吸附效果优于氨基磺酸/尿素/氯化胆碱组成的 DES①、氯化胆碱/草酸组成的 DES③改性茶叶渣；DES②改性茶叶渣对甲基橙的吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温模型，吸附过程吸热、自发、且无序。

关键词：茶叶渣；低共熔溶剂；改性；甲基橙；等温吸附；热力学

中图分类号：TQ424；TQ251　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2025)06-0798-08

DOI：10. 13355/j. cnki. sfyj. 2025. 06. 012

人工合成染料大多以苯、苯胺、萘、蒽醌等化合物作为基础原料，和天然染料相比，这类化合物化学结构高度稳定、成分复杂，在自然条件下很难短时间分解，且大多有毒。甲基橙作为一种常见的阴离子型有机染料，被广泛应用于纺织、印刷和橡胶等行业，这类染料在生产、使用和后续处理的过程中极易进入水体环境中，对水生生态系统和人体健康构成潜在危害[1-3]。因此，研究绿色低碳环保、高效且经济实用的甲基橙废水处理技术逐渐成为了研究热点[4]。

目前，染料废水处理技术已有多种，主要包括吸附法、絮凝法、光催化降解法等。相比之下，吸附法因其处理成本较低、操作简单且环境友好而备受关注[5-6]。吸附剂的合成是吸附法的关键，但目前有关吸附剂的研究多注重吸附容量，而合成成本、工艺复杂性、再生性能和长期稳定性等的研究相对缺乏，尤其是对吸附剂的规模化生产的可行性评估，以及低成本、易再生吸附剂开发方面的研究报道较少。因此，若要推动吸附技术从实验室向工程化应用的真正转化，开发基于生物质、工业废料或天然矿物的低成本吸附剂，并结合绿色合成方法优化经济性，提升再生能力，系统评估吸附剂的合成成本，探索可规模化生产的简易制备工艺具有重要意义。

茶叶渣作为一种来源广泛、成本低廉且绿色环保的生物资源，在吸附处理染料废水中甲基橙领域极具开发价值。低共熔溶剂(Deep eutectic solvents，DES)是指由两组分或三组分组成的一定化学配比的氢键受体(Hydrogen bonding acceptor，HBA)和氢键供体(Hydrogen bonding donor，HBD)的混合物，其熔点明显低于纯组分材料的熔点，具有易合成、成本低、可回收和能生物降解等优异特性，在溶解和改性纤维素方面具有巨大潜力[7-8]。

试验研究了采用不同种类的 DES 改性茶叶渣吸附去除甲基橙，考察了各因素对吸附的影响。采用等温吸附模型、热力学模型拟合试验数据，探究了改性茶叶渣对甲基橙的吸附机制。还通过一些表征方法分析了改性茶叶渣的表面结构和性质。旨在为废弃生物质资源的绿色综合利用，以及染料废水的处理提供了一种新策略。

收稿日期：2025-04-30

基金项目：湖北省教育厅科学研究计划项目(B2020180)；湖北第二师范学院 2024 年校级教学研究项目(X2024030)；2024 年湖北省普通本科高校新工科实践教学(校级项目)。

第一作者简介：李倩(1984—)，女，博士，副教授，主要研究方向为资源与环境综合利用。

1　试验部分

1.1　试验材料与仪器

试验材料：铁观音茶叶渣（福建省泉州安溪林木德），甲基橙（上海源叶生物科技有限公司），氯化胆碱（AR，国药集团化学试剂有限公司），尿素（AR，成都市科隆化学品有限公司），丙二酸（CP，国药集团化学试剂有限公司）。

试验仪器：综合热分析仪（ZCT-1），高性能比表面及微孔分析仪（BSD-PM2），双光束紫外-可见分光光度仪（TU-1950，北京普析通用仪器有限责任公司），X 射线晶体衍射仪（XRD-6100，日本岛津公司），傅里叶红外光谱分析仪（FTIR-650，天津港东科技股份有限公司）。

1.2　试验方法

1.2.1　不同 DES 的制备

取 3 个锥形瓶，制备 3 种不同的 DES：在 1# 锥形瓶中，按物质的量比 1∶2∶1 加入氨基磺酸、尿素和氯化胆碱，制备第 1 种 DES，记作 DES①；在 2# 锥形瓶中，按物质的量 1∶1∶1 加入氯化胆碱、尿素和丙二酸，制备第 2 种 DES，记作 DES②；在 3# 锥形瓶中，按物质的量 1∶1 加入氯化胆碱和草酸，制备第 3 种 DES，记作 DES③。将 3 个锥形瓶分别置于 80 ℃电热恒温水浴锅中，持续搅拌 2 h，使瓶内液体澄清透明。

1.2.2　DES 改性茶叶渣

将茶叶渣样品反复多次煮沸至澄清透明后，晾晒、烘干、研磨并过筛，装袋备用。按固液质量体积比 1∶25 向装有 3 种不同 DES 的锥形瓶中加入茶叶渣样品；将 3 个锥形瓶放入电热恒温水浴锅中，于 80 ℃下搅拌 2 h；抽滤，将滤渣水洗至中性，之后在 80 ℃下烘干，得不同 DES 改性茶叶渣样品。

1.2.3　改性茶叶渣对甲基橙的吸附

首先称取 0.125 g 甲基橙置于烧杯中，加入纯水搅拌溶解，移至 500 mL 容量瓶中定容，得到 250 mg/L 的甲基橙溶液（母液）。再将母液稀释得到 20 mg/L 的甲基橙溶液。

取 0.3 g 不同 DES 改性的茶叶渣样品，加入到 80 mL 不同浓度的甲基橙溶液中，调节 pH 至 2.0，在室温（25 ℃）下搅拌 3 h；对吸附后悬浮液进行离心分离，之后用紫外可见分光光度计在 465 nm 下测定滤液吸光度，通过绘制标准曲线得到吸附后甲基橙浓度，计算改性茶叶渣对甲基橙的吸附量 q。

$$q=\frac{(\rho_0-\rho)V}{m}。\tag{1}$$

式中：ρ_0—溶液中甲基橙初始质量浓度，mg/L；ρ—吸附后滤液中甲基橙质量浓度，mg/L；V—溶液体积，L；m—改性茶叶渣质量，g。

1.2.4　等温吸附

配制初始质量浓度分别为 5～150 mg/L 的甲基橙溶液，在 25 ℃下于集热式磁力搅拌器上搅拌 3 h，进行等温吸附试验，采用 Langmuir、Freundlich 两种等温吸附模型进行拟合。

Langmuir 吸附等温模型的方程[9]如下：

$$q_e=\frac{k_L q_m}{1+k_L\rho_e};\tag{2}$$

式中：q_e—甲基橙平衡吸附量，mg/g；ρ_e—吸附平衡时溶液中甲基橙质量浓度，mg/L；q_m—最大吸附量，mg/g；k_L—Langmuir 等温吸附常数，L/mg。

Freundlich 吸附等温模型的方程[9]如下：

$$q_e=k_F\rho_e^{\frac{1}{n}}。\tag{3}$$

式中：k_F—Freundlich 等温吸附常数，mg/g；n—Freundlich 等温吸附常数。

1.2.5　吸附热力学

为更进一步探究改性茶叶渣对甲基橙的吸附性能，根据不同温度下改性茶叶渣对甲基橙的吸附容量及平衡质量浓度计算吸附体系的热力学参数。

分配系数 k_D 计算公式如下[10]：

$$k_D=\frac{q_e}{\rho_e}。\tag{4}$$

式中：k_D—分配系数，L/g；q_e—平衡吸附量，mg/g；ρ_e—吸附平衡时溶液中甲基橙质量浓度，mg/L。

吸附反应的吉布斯自由能变（ΔG）、焓变（ΔH）、熵变（ΔS）与分配系数 k_D 之间的关系如下：

$$\Delta G=-RT\ln k_D,\tag{5}$$

$$\ln k_D=\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H}{RT}。\tag{6}$$

式中：R—理想气体常数，8.314 J/(mol K)；T—热力学温度，K；ΔG—吉布斯自由能变，kJ/mol；ΔH—焓变，kJ/mol；ΔS—熵变，J/(mol·K)。

2 试验结果与讨论

2.1 不同 DES 改性茶叶渣对甲基橙吸附效果的影响

取20 mg/L甲基橙溶液 80 mL，控制 pH＝2、改性茶叶渣用量0.1 g、吸附温度25 ℃，不同 DES 改性茶叶渣吸附甲基橙的动力学曲线如图 1、2 所示。

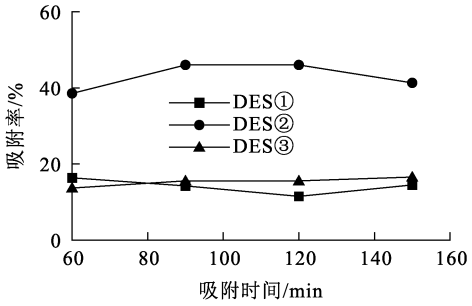


图 1 不同 DES 改性茶叶渣对甲基橙吸附率的影响

Fig. 1 Effect of different DES modified tea residues on adsorption rate of methyl orange

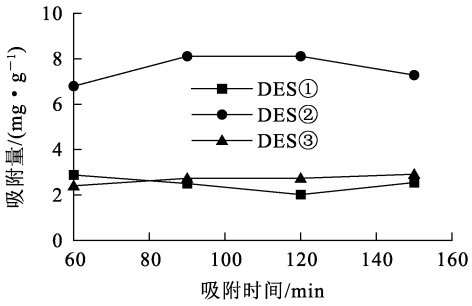


图 2 不同 DES 改性茶叶渣对甲基橙吸附量的影响

Fig. 2 Effect of different DES modified tea residues on adsorption amount of methyl orange

由图 1、2 可知：DES②改性茶叶渣对甲基橙的吸附率和吸附量均较大，对甲基橙的吸附效果优于其他 2 种 DES 改性茶叶渣；吸附 90 min 时，DES②改性茶叶渣对甲基橙的吸附率为 46%，吸附量为 8.11 mg/g。这可能是由于改性茶叶渣经过 DES 改性后，其表面性质发生显著变化，能够通过氢键、静电作用等与甲基橙分子发生相互作用；而不同 DES 的化学组成和结构差异会导致其与甲基橙分子之间的相互作用力不同，从而影响吸附效果。DES②为氯化胆碱-尿素基 DES，氯化胆碱可为茶叶渣表面引入阳离子基团，使其表面带有更多正电荷，而甲基橙属于阴离子型染料，根据静电吸引原理，改性茶叶渣与甲基橙之间会产生较强的静电作用力，从而促进甲基橙在改性茶叶渣表面的吸附[11]。以 DES②改性茶叶渣作为吸附剂进行后续试验。

2.2 pH 对甲基橙吸附效果的影响

取 20 mg/L 甲基橙溶液 80 mL，分别控制 pH＝2、4、7、8、10，在 DES②改性茶叶渣的用量 0.1 g、吸附时间 90min、吸附温度 25 ℃条件下，考察 pH 对甲基橙吸附效果的影响，结果如图 3 所示。

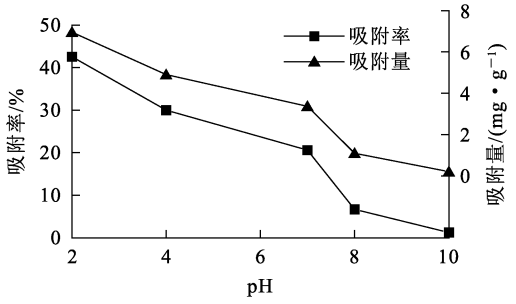


图 3 pH 对甲基橙吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption efficiency of methyl orange

由图 3 可知，随溶液 pH 升高，DES②改性茶叶渣对甲基橙的吸附率和吸附量均呈下降趋势，在 pH＝2 时效果最好，此时甲基橙吸附率为 42.58%，吸附量达 6.96 mg/g。说明 DES②改性茶叶渣在酸性条件下对甲基橙的吸附效果更好，这一结果与文献[12]研究结果一致。

2.3 DES 改性茶叶渣吸附甲基橙的等温吸附

取 20 mg/L 甲基橙溶液 80 mL，调节 pH＝2，在 DES②改性茶叶渣用量 0.1 g、吸附时间 90 min条件下，分别控制吸附温度为 25、35、55、65 ℃，得到的等温吸附曲线如图 4 所示。

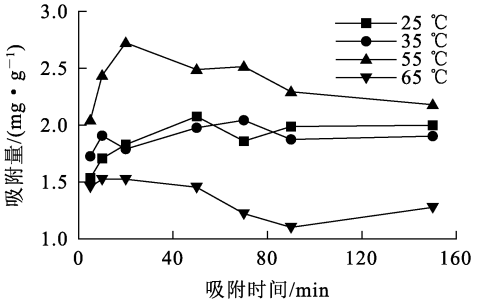


图 4 等温吸附线

Fig. 4 Isothermal adsorption line

由图 4 可知：在不同温度下，改性茶叶渣对甲基橙的吸附量均呈先增大后减小趋势，在 90 min 左右吸附达到饱和；相较而言，温度为 55 ℃时，改性茶叶渣对甲基橙的吸附效果最好。

通过吸附等温模型对试验数据进行拟合，可以推断吸附剂与吸附质之间的吸附机制，同时预测吸附剂的最大吸附容量[13]。Langmuir 吸附等温模型适用于单分子层化学吸附，假设颗粒表面均匀，吸附剂存在吸附点位平衡，吸附过程仅涉及单分子层吸附，吸附分子之间无相互作用。Freundlich吸附等温模型更适用于多层吸附或非均匀表面，假设吸附剂表面能量分布不均。利用这 2 个模型对图 4 试验数据进行非线性拟合，拟合曲线如图 5、6 所示，拟合相关参数见表 1。

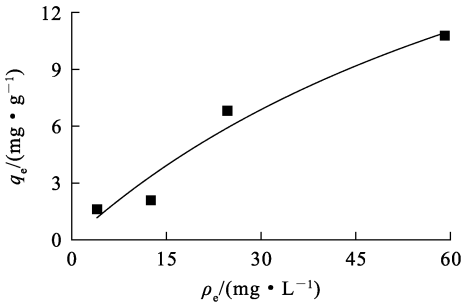


图 5　Langmuir 等温吸附拟合曲线

Fig. 5　Fitting curve of Langmuir isotherm adsorption

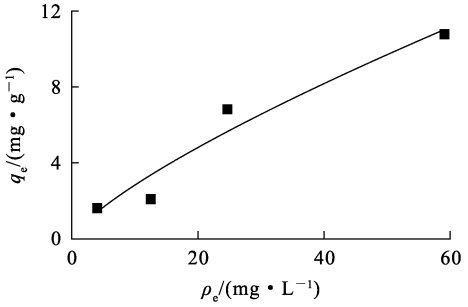


图 6　Freundlich 等温吸附拟合曲线

Fig. 6　Fitting curve of Freundlich isothermal adsorption

表 1　Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 1　Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
q_m/(mg·g^{-1})	k_L/(L·mg^{-1})	R^2	k_F/(mg·g^{-1})	$1/n$	R^2
27.83	0.011	0.929 7	0.49	0.77	0.917 5

由图 5、6 和表 1 可知：Langmuir 吸附等温模型的拟合相关系数为 0.929 7，Freundlich 吸附等温模型拟合相关系数为 0.917 5；改性茶叶渣对甲基橙的最大吸附量为 27.83 mg/g，这与温度 298 K、改性茶叶渣用量 0.3 g、甲基橙溶液初始质量浓度 150 mg/L、体积 80 mL、pH＝2、吸附时间 90 min 条件下所得实际吸附量(27.09 mg/g)较为接近，表明 Langmuir 吸附等温模型更适合描述改性茶叶渣对甲基橙的吸附过程。说明该吸附过程主要发生在茶叶渣表面的活性区位，属于单层吸附，且分子间无相互作用；$n>1$，表明对目标吸附物的吸附有利。

2.4　吸附热力学分析

为进一步探究 DES 改性茶叶渣对甲基橙的吸附行为，根据试验数据计算得到热力学参数，以此来判断吸附的自发性、吸放热效应等热力学特性，结果见表 2。

表 2　热力学参数

Table 2　Thermodynamic parameters

T/K	k_D/(L·g^{-1})	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
308	1.69	−0.099		
318	2.16	−0.94	25.85	84.25
328	2.13	−1.78		

由表 2 可知：在考察温度范围内，ΔG 均为负值，表明改性茶叶渣对甲基橙的吸附过程具有自发性；此外，ΔG 随温度升高而降低，表明温度越高对自发吸附过程越有利；ΔH 为正值，表明改性茶叶渣对甲基橙的吸附过程吸热；ΔS 为正值，也表明吸附过程中改性茶叶渣与甲基橙之间界面无序性增加，这可能是由于吸附剂表面的染料取代了更多吸附点位[14-15]所致。

2.5　DES②改性茶叶渣的表征分析

2.5.1　热重分析

对改性前的原渣和改性后的 DES②改性渣进行热重分析，结果如图 7 所示。可以看出：改性前，在升温初始阶段(室温25～100 ℃)，原渣质量损失较小，这主要是样品中吸附水等少量易挥发物质的脱除所致；在第 1 失重阶段(100～250 ℃)剩余质量百分比开始减少，说明此阶段茶叶渣中的一些不稳定成分，如部分纤维素、半纤维素等开始分解，释放出小分子物质，导致质量损失；在第 2 失重阶段(250～450 ℃)质量快速下降，质量损失 62.32%，这是因为茶叶渣中大量的有机成分，如木质素、纤维素

等发生剧烈分解和燃烧，释放出大量挥发性产物，造成显著质量损失；第 3 失重阶段（450～550 ℃）质量下降幅度较小并趋于稳定，剩余部分主要是难以分解的无机矿物质等残渣。

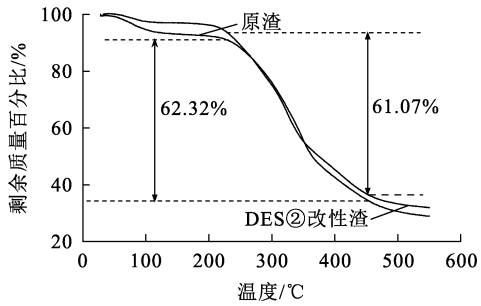


图 7 改性前、后茶叶渣的热重分析曲线

Fig. 7 TG curves of tea residue before and after modification

由图 7 还可看出：改性后，在升温初始阶段（室温 25～100 ℃），改性茶叶渣质量基本不变，接近 100%；第 1 失重阶段（100～250 ℃）质量损失程度比改性前小，说明 DES 改性在一定程度上提高了茶叶渣中部分成分的热稳定性，延缓了其分解过程；在第 2 失重阶段（250～450 ℃），质量损失 61.07%，虽然也有快速下降过程，但相比改性前的下降速度略低，且在相同温度下剩余质量百分比略高，表明改性后茶叶渣的有机成分分解过程与改性前存在差异，这可能是改性改变了茶叶渣的内部结构，成分之间的相互作用使其更耐热；第 3 失重阶段（450～550 ℃）质量趋于稳定，剩余部分为无机残渣，且最终剩余质量略高于原渣。

总体来看，DES 改性使茶叶渣的热分解过程发生了变化，在一定程度上提高了其热稳定性。

2.5.2 比表面积测试

对原渣和 DES②改性渣进行比表面积测试，得到吸附-脱附等温线，结果如图 8、9 所示。

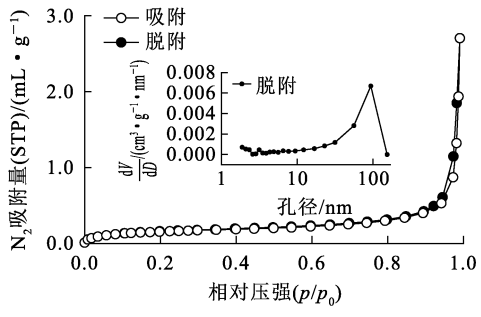


图 8 原渣的吸附-脱附曲线

Fig. 8 Adsorption-desorption curve of raw residue

由图 8 可知：在不同相对压强（p/p_0）下，吸附量变化较平缓，脱附曲线与吸附曲线在较高 p/p_0 区域呈现一定滞后，属于Ⅳ型吸附-脱附等温曲线，H2 型回滞环，表明茶叶渣具有一定介孔结构，但整体孔结构对气体吸附的响应不够强烈[16]；原渣的孔径分布图中曲线峰值不突出且分布较宽，说明孔结构不均匀，缺乏优势孔径，多种孔道并存但未形成规则有序的结构，限制了其对吸附质的有效容纳与结合。

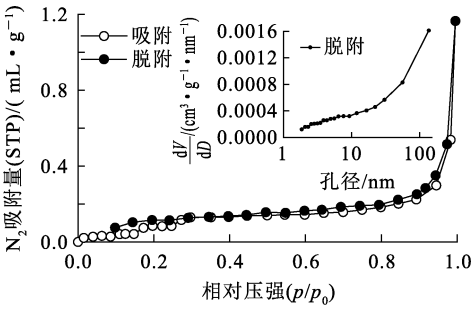


图 9 DES②改性渣的吸附-脱附曲线

Fig. 9 Adsorption-desorption curve of DES② modified tea residue

由图 9 可知：p/p_0 较大时，吸附量明显增大，脱附曲线与吸附曲线滞后更明显，揭示出更丰富的介孔结构，对气体吸附-脱附过程影响更显著，显示出改性后孔结构对物质吸附的积极作用；孔径分布图中峰值明显且集中，表明改性优化了孔结构，形成了更有序的优势孔径，这种规则的孔道结构可提供更多有效吸附位点，有利于提升对目标物的吸附性能，说明改性对孔结构的优化效果显著。

根据测试结果可得茶叶渣改性前后的比表面积、孔隙体积和孔径，结果见表 3。可以看出：DES②改性渣的比表面积比原渣更大，平均孔径和总孔体积更小。说明经改性后茶叶渣的吸附性能得到了提升。

表 3 改性前、后茶叶渣的比表面积和孔隙分析结果

Table 3 BET surface area and pore size distribution analysis resluts of tea residue before and after modification

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
原渣	0.55	29.11	0.004
DES②改性渣	0.63	8.83	0.001 4

2.5.3　XRD 分析

原渣和 DES②改性渣的 XRD 分析结果如图 10 所示。

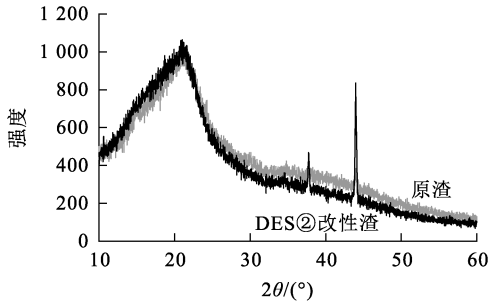


图 10　改性前、后茶叶渣 XRD 图谱

Fig. 10　XRD patterns of tea residue before and after modification

由图 10 可知，DES②改性渣与原渣相比衍射峰未发生明显改变，说明改性并未使茶叶渣的无定形结构发生改变。但经计算，DES②改性渣的结晶度从 7.13%提高至 11.18%，说明通过改性能在一定程度上去除茶叶渣中的半纤维素和木质素等物质，使其结晶度升高[17-18]。

2.5.4　红外光谱分析

原渣和 DES②改性渣的红外光谱如图 11 所示。

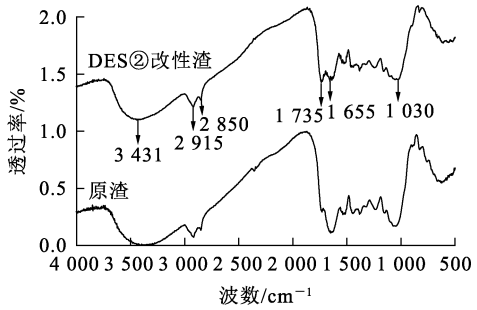


图 11　茶叶渣改性前、后的红外光谱

Fig. 11　FT-IR spectra of tea residue before and after modification

由图 11 可知：原渣和 DES②改性渣均可检测到天然纤维素的典型吸收峰，分别位于 3 431、2 915、2 850 和 1 655 cm^{-1}处，这些特征峰对应羟基伸缩振动、亚甲基的 C—H 伸缩振动及羰基伸缩振动，这些官能团的存在表明该类型吸附剂具备能通过氢键与甲基橙分子产生相互作用的能力，基于这一特性，该吸附剂在去除废水中甲基橙方面具备一定潜力，进一步验证了上述吸附试验结果；经 DES②改性处理后，3 600～3 000 cm^{-1}区间的宽峰强度显著减弱，在 1 441、1 030 cm^{-1}处出现的峰证实了脂肪族 C—N 键振动和季铵盐骨架振动的宽吸收带，这些表明在以氯化胆碱季铵化处理过程中，甲基羟基发生了功能化反应，且该反应致使纤维素结构中的大量羟基被破坏。

2.5.5　等电点分析

通过测量等电点（pH_{PZC}）可以评估吸附剂的表面电荷特性。一般而言，当溶液 pH 低于 pH_{PZC}时，吸附剂对阴离子的亲和力更强；反之则对阳离子的亲和力更强[19]。茶叶渣改性前后的初始 pH 与终点 pH 变化关系曲线如图 12 所示。

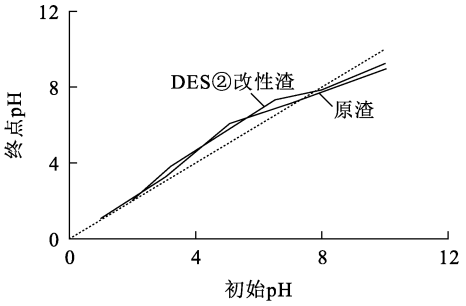


图 12　茶叶渣改性前、后等电点测试结果

Fig. 12　Isoelectric point test result of tea residue before and after modification

由图 12 可知，原渣 pH_{PZC}为 7.35，而 DES②改性渣的 pH_{PZC}升高至 7.77。这一现象可能是由于 DES②改性使得材料表面含氮官能团增多所致。在试验 pH（pH＝2）条件下，由于甲基橙主要以阴离子形式存在，而改性后吸附剂表面含有大量带正电的含氮官能团（如 NH_3^+），基于这种电荷特性，二者之间会发生静电相互作用。此外，由红外表征结果可知，茶叶渣表面含有多种含氧官能团（如—COOH 和—OH），由于质子化效应，吸附剂表面会带上正电荷，当体系 pH 低于 pH_{PZC}时，这种正电荷显著增强了吸附剂对阴离子的吸附能力，这与上述试验结果相一致。

3　结论

采用绿色溶剂 DES 对铁观音茶叶渣进行改性，考察了其对废水中甲基橙的等温吸附过程，系统探讨了其等温吸附性能、吸附热力学，以及茶叶渣改性前、后的结构特性，得到以下结论：

1)用氯化胆碱、尿素和丙二酸制备的 DES②对茶叶渣的改性效果最好。DES②改性茶叶渣对甲基橙吸附性能较高，理论最大吸附量达27.83 mg/g。

2)DES②对甲基橙的吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温模型，主要为单分子层化学吸附。吸附过程具有自发性，是吸热、固液界面分子混乱度增加的过程。

3)相较原渣，DES②改性茶叶渣热稳定性增强，比表面积增大，去除了半纤维素、木质素等成分，结晶度有所提高，且表面含有羟基等丰富的官能团，在试验考察的 pH 范围内吸附剂表面带正电荷，对甲基橙阴离子具备较好的吸附潜力。

参考文献：

[1] PATEL D,SINGH A,AMBATI S R,et al. An overview of recent advances in treatment of complex dye-containing wastewater and its techno-economic assessment[J]. Journal of Environmental Management,2024,370. DOI:10.1016/j.jenvman.2024.122804.

[2] 冯建海，韦衍学，唐光丽，等. $NiFe_2O_4$ 的改性及光催化降解甲基橙试验研究[J]. 湿法冶金，2022,41(3):248-253.
FENG Jianhai,WEI Yanxue,TANG Guangli,et al. Modification and photocatalytic degradation for methyl orange of $NiFe_2O_4$ [J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(3):248-253.

[3] 杨悦，熊川宝. g-C_3N_4 同质异型结对水中 U(Ⅵ)及甲基橙的光催化去除性能[J]. 湿法冶金，2020,39(4):345-351.
YANG Yue,XIONG Chuanbao. Photocatalytic removal of U(Ⅵ) and methyl orange in water by g-C_3N_4 heterojunction[J]. Hydrometallurgy of China,2020,39(4):345-351.

[4] LI H,JIN H,LI Z L R. Magnetic Fe_3O_4@SiO_2 study on adsorption of methyl orange on nanoparticles[J]. Scientific Reports,2024,14(1). DOI:10.1038/s41598-023-50368-x.

[5] HU Z,LU L,WENDAN C,et al. Controllable synthesis of coral-like hierarchical porous magnesium hydroxide with various surface area and pore volume for lead and cadmium ion adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,416. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125922.

[6] BABAZADEH M,ABOLGHASEMI H,ESMAEILI M,et al. Comprehensive batch and continuous methyl orange removal studies using surfactant modified chitosan-clinoptilolite composite[J]. Separation and Purification Technology,2021,267(9). DOI:10.1016/j.seppur.2021.118601.

[7] EL-ACHKAR T,GREIGE-GERGES H,FOURMENTIN S. Basics and properties of deep eutectic solvents:a review[J]. Environmental Chemistry Letters,2021,19(4):3397-3408.

[8] SCHAEFFER N,CONCEICAO J H F,MARINS M A R,et al. Non-ionic hydrophobic eutectics versatile solvents for tailored metal separation and valorisation[J]. Green Chemistry,2020,22(9):2810-2820.

[9] 刘军，李旺育. 改性微晶纤维素对废水中重金属离子的吸附性能试验研究[J]. 湿法冶金，2022,41(4):366-371.
LIU Jun,LI Wangyu. Adsorption performance of modified microcrystalline cellulose on heavy metal ions in wastewater [J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(4):366-371.

[10] 刘立华，刘会媛，翟江丽. 秸秆对染料废水中甲基橙的吸附动力学和热力学研究[J]. 南开大学学报(自然科学版)，2022,55(6):74-81.
LIU Lihua, LIU Huiyuan, ZHAI Jiangli. Research on adsorption kinetics and thermodynamics of methyl orange from dye wastewater by straw[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis,2022,55(6):74-81.

[11] YANG Z H,ASOH T A,UYAMA H. Cationic functionalization of cellulose monoliths using a urea-choline based deep eutectic solvent and their applications[J]. Polymer Degradation and Stability,2019,160:126-135.

[12] 丘关南，龚圣. 氨基化磁性还原氧化石墨烯的制备及其对甲基橙吸附研究[J]. 仲恺农业工程学院学报，2025,38(1):6-11.
QIU Guannan, GONG Sheng. Preparation of aminated magnetically reduced graphene oxide and its adsorption properties on methyl orange[J]. Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering,2025,38(1):6-11.

[13] 张涵飞，申红艳，刘有智. MG 复合材料的制备及其对甲基橙的吸附性能研究[J/OL]. 无机盐工业，1-10[2025-06-13]. https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0581.
ZHANG Hanfei,SHEN Hongyan,LIU Youzhi. Study on preparation of MG composite material and its adsorption properties for methyl orange [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025, 1-10 [2025-06-13]. https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0581.

[14] SAINI K,SAHOO A,BISWAS B,et al. Preparation and characterization of lignin-derived hard templated carbon (s):statistical optimization and methyl orange adsorption isotherm studies[J]. Bioresource Technology, 2021, 342. DOI:10.1016/j.biortech.2021.125924.

[15] 吕志坤. 酵母-环糊精聚合物制备及其吸附亚甲基蓝/甲基橙/双酚 A 的研究[D]. 南宁：广西大学，2024.

[16] 张彬. 铁氮改性生物炭活化过硫酸盐降解废水中甲基橙研究[D]. 长春：吉林建筑大学，2023.

[17] 杨源兴. 低共熔溶剂分离蔗渣组分及其利用研究[D]. 广州：华南理工大学，2022.

[18] 余嘉. 茶渣纤维素纳米晶制备表征及应用[D]. 广州：华南农业大学，2021.

[19] CARVALHO J T,MILANI P A,CONSONNI J L,et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization,and application for Cu(Ⅱ) removal from aqueous medium[J]. Environmental Science and Pollution Research,2020,28:24744-24755.

Isothermal Adsorption of Methyl Orange by Tea Residue Modified with Low Eutectic Solvent

LI Qian[1,2], JIANG Dexing[1], ZOU Xiaofang[1], WANG Jinrong[1], HONG Yuting[1]

(1. *School of Materials Science and Energy Engineering, Hubei University of Education, Wuhan* 430205, *China*;
2. *Hubei Environmental Purification Material Science and Engineering Technology Research Center, Hubei University of Education, Wuhan* 430205, *China*)

Abstract: Three different types of deep eutectic solvents (DES) were prepared and used to modify Tieguanyin tea residue. The adsorption performance of the modified tea residue for methyl orange was investigated, and its thermodynamic adsorption behavior was explored. The results show that the adsorption effect of DES② modified tea residue composed of choline chloride/urea/malonic acid on methyl orange solution is better than that of DES① modified tea residue composed of sulfoxic acid/urea/choline chloride and DES③ modified tea residue composed of choline chloride/oxalic acid. The adsorption process of methyl orange by DES② modified tea residue is more in line with the Langmuir adsorption isothermal model. The adsorption process is endothermic, spontaneous and disordered.

Key words: tea residue; deep eutectic solvent; modification; methyl orange; isothermal adsorption; thermodynamics