

文章编号: 1000-5862(2012)03-0307-06

交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附研究

丁立稳, 乔支卫, 汤建萍*

(江西师范大学化学与化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 以木薯淀粉为原料, 通过逆向悬浮聚合法合成交联木薯淀粉微球(CCSM), 研究了合成的交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附行为, 利用红外光谱仪、X-射线衍射和热分析仪对木薯淀粉微球及其吸附产物进行了表征, 研究其吸附机理. 实验结果表明: CCSM 主要通过物理吸附、配位吸附方式来吸附 Fe^{3+} ; 在 pH 值为 4 时交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 吸附效果最好; 在给定研究浓度范围内, CCSM 对 Fe^{3+} 的吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温方程.

关键词: 木薯淀粉微球; Fe^{3+} ; 吸附; 吸附等温方程

中图分类号: TS 236.9

文献标志码: A

0 引言

淀粉微球是淀粉的一种人造衍生物, 具有可生物降解、无毒、储存稳定等优点, 由于其具有较大的比表面积和孔容积、适度的膨胀度和大量活性基团, 因而表现出很好的吸附特性, 已经作为药物载体、金属离子吸附剂在医药、环保等领域获得应用^[1-3].

木薯淀粉是工业上主要的淀粉原料之一, 是一种来源丰富的天然高分子材料, 具有很好的生物活性和相容性, 广泛应用于制备酒精、饲料、胶黏剂等产品^[4-5]. 通过对木薯淀粉进行改性, 可制备价廉、高效的功能性高分子吸附剂, 用于药物载体、废水处理、重金属富集回收等方面. 目前研究得较多的是以可溶性淀粉为原料制备淀粉微球^[6-8], 本文以价格低廉的支链结构较多的木薯淀粉为原料, 以 MBA 为交联剂, 采用逆向悬浮聚合法合成交联木薯淀粉微球(CCSM), 研究微球对金属离子 Fe^{3+} 的吸附, 通过红外光谱、X-射线衍射和热重分析等方法研究交联淀粉微球吸附 Fe^{3+} 前后结构和形态变化, 并从静态吸附行为和吸附等温线等角度研究其对 Fe^{3+} 的吸附机理.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

木薯淀粉购自广西梧州食品有限公司, 环己

烷、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、亚硫酸氢钠、吐温-60、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、硫酸铁铵均为分析纯试剂, 实验用水为去离子水.

高倍显微镜, 标准筛, JJ-1 型精密增力电动搅拌机(常州国华仪器有限公司), Centrifuge Model0406-1 型高速离心机(上海医疗仪器公司), Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); PerkinElmer AAnalyst200 型原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), D8 Advance 多晶 X-衍射仪(德国 Bruker 公司), UEGA3 扫描电镜(捷克 Tescan 公司).

1.2 交联木薯淀粉微球的制备

油相: 在 250 mL 三口烧瓶中加入 120 mL 环己烷和 0.6 g 吐温-60, 在 50 °C 加热搅拌, 分散剂完全溶解, 待用.

水相: 称取 2.4 g 木薯淀粉, 在 80 °C 条件下用 30 mL 充分溶解, 配置成木薯淀粉溶液, 然后降温到 60 °C, 待用.

乳化分散: 在 50 °C 下, 将木薯淀粉溶液分多次加入到油相中, 以 3 000 r/min 的搅拌速度乳化分散至形成乳浊液.

聚合: 依次加入 0.6 g MBA 和 0.5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (引发剂), 保持 3 000 r/min 的搅拌速度, 分散. 升温到 65 °C, 加入 0.5 g NaHSO_3 , 以 3 000 r/min 速度搅拌, 反应 2 h.

后处理: 聚合完成后, 停止搅拌, 静置, 离心,

收稿日期: 2011-06-17

基金项目: 江西省教育厅科技课题(JXJG-10-2-15)资助项目.

作者简介: 汤建萍 (1975-), 男, 江西丰城人, 副教授, 博士, 主要从事天然活性成分、生物高分子材料的研究.

除去上层油相, 下层交联聚合物依次用乙酸乙酯、丙酮、无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到白色粉末状的交联木薯淀粉微球.

1.3 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附行为

1.3.1 pH 值对交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附性能的影响 配置相同浓度、不同 pH 值的 Fe^{3+} 溶液. 采用静态吸附法, 准确称取 0.1 g CCSM, 置于锥形瓶中, 加入 40 mL 一定浓度的 Fe^{3+} 溶液, 在 298 K 温度下吸附饱和, 间歇震荡. 吸附完成后, 离心分离, 取适量上清液, 用 AAnalyst200 型火焰原子吸收分光光度计测定 Fe^{3+} 的平衡浓度, 根据式(1)计算平衡吸附容量 Q_e (单位为 mg/g), 探索溶液 pH 值对交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附性能的影响.

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

式中 C_0 为 Fe^{3+} 溶液初始浓度, 单位为 mg/L; C_e 为溶液平衡浓度, 单位为 mg/L; V 为溶液体积, 单位为 L; m 为 CCSM 质量, 单位为 g.

1.3.2 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程 配置一定浓度的 Fe^{3+} 溶液, 调节 pH 值到最佳吸附时的数值. 采用静态吸附法, 按前面所述方法在恒温 298 K 下用交联木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} , 震荡吸附不同时间, 考察交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程(吸附-时间关系).

1.3.3 吸附等温线 配置不同浓度的 Fe^{3+} , 并调节 pH 值到最佳吸附时的数值. 采用静态吸附法, 按前面所述方法分别在恒温 288、298 和 308 K 下用交联木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} , 震荡吸附至饱和, 作出不同温度下的吸附等温线.

1.4 表征

取木薯淀粉、木薯淀粉微球、吸附 Fe^{3+} 后的 CCSM 适量, 分别用傅里叶红外光谱仪、X-射线衍射仪和热重分析仪对三者的结构、形态、热学性能进行分析.

2 结果与讨论

2.1 分析表征

2.1.1 红外光谱分析 图 1 是木薯淀粉、木薯淀粉微球、木薯淀粉微球吸附产物的红外光谱图.

从图 1 中可以发现, 木薯淀粉和交联木薯淀粉微球分别在 $3\,399\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,417\text{ cm}^{-1}$ 处均出现—OH 伸缩振动吸收峰, 说明交联前后都有—OH 存在, 但生成木薯淀粉微球使—OH 的氢键缔合作用减弱, 故交联木薯淀粉微球的吸收峰增强, 并向高频略移; 图 1(b) 中, $1\,658\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是酰胺 I 谱带的 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\,533\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是酰胺 II 谱带的 N—H 弯曲振动吸收峰, 说明木薯淀粉与

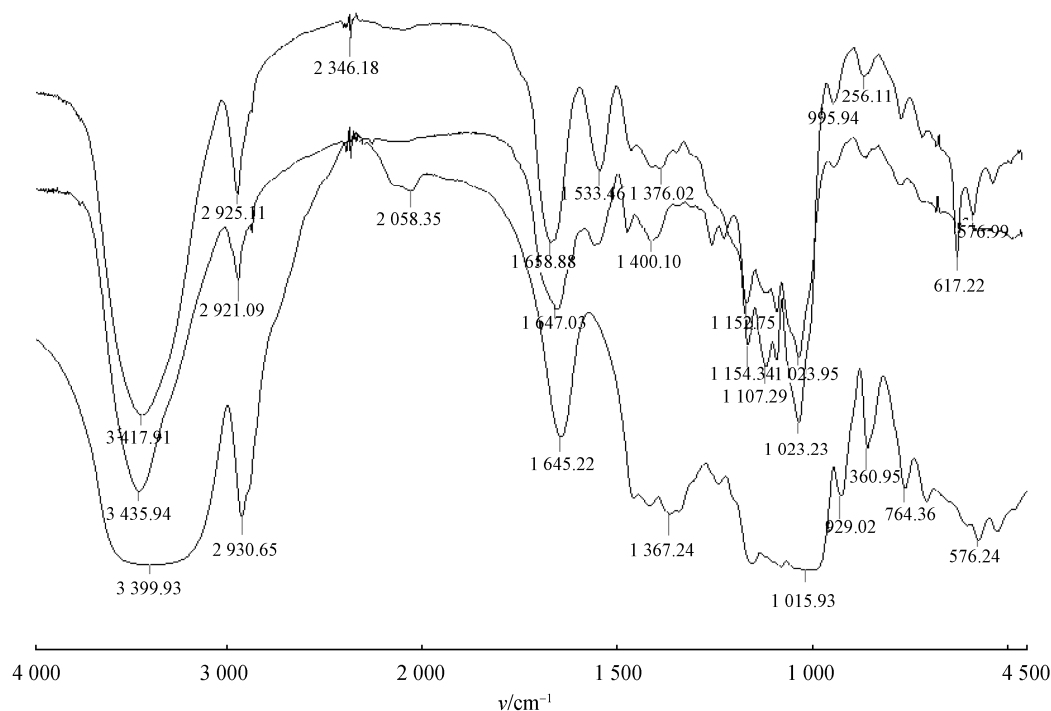


图 1 木薯淀粉(a)、交联木薯淀粉微球(b)和吸附 Fe^{3+} 产物(c)的红外光谱图

MBA 发生明显交联聚合, 交联木薯淀粉微球分子链上含有酰胺基和羟基等活性基团.

比较木薯淀粉微球和吸附产物的红外光谱图, 可以发现木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 后, 在 $3\,417\text{ cm}^{-1}$ 处 O—H 伸缩振动吸收重叠峰向高波数移至 $3\,435\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,658\text{ cm}^{-1}$ 处 C=O 伸缩振动吸收峰移至 $1\,647\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,533\text{ cm}^{-1}$ 处 N—H 弯曲振动吸收峰移至 $1\,525\text{ cm}^{-1}$ 左右, 表明淀粉微球分子的羟基、酰胺基与 Fe^{3+} 发生了配位作用^[9].

2.1.2 XRD 分析 图2、图3和图4分别是木薯淀粉、木薯淀粉微球、木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 后产物的 XRD 分析谱图.

比较图2和图3, 木薯淀粉在 16° 、 18° 、 25° 附近存在明显的特征衍射峰, 而合成的交联木薯淀粉微球在 16° 和 25° 的特征衍射峰基本消失、 18° 的特征衍射峰有所降低, 并且发生一定的迁移, 已基本呈现非晶态的衍射曲线特征, 这是因为聚合交联破坏了分子链的规整性, 交联的网络抑制了淀粉分子的

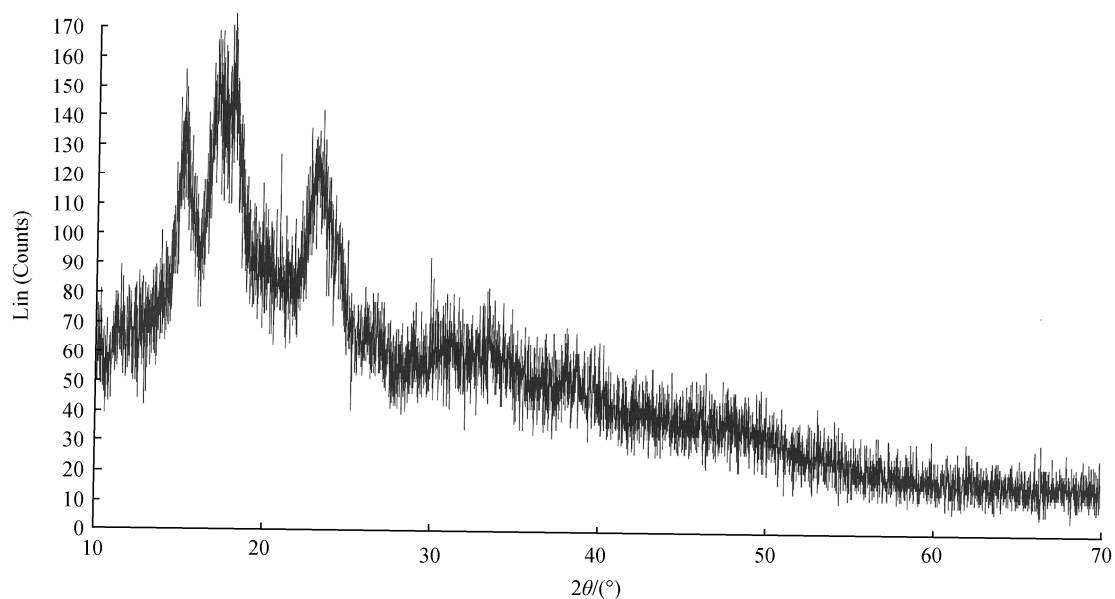


图2 木薯淀粉 XDR 谱图

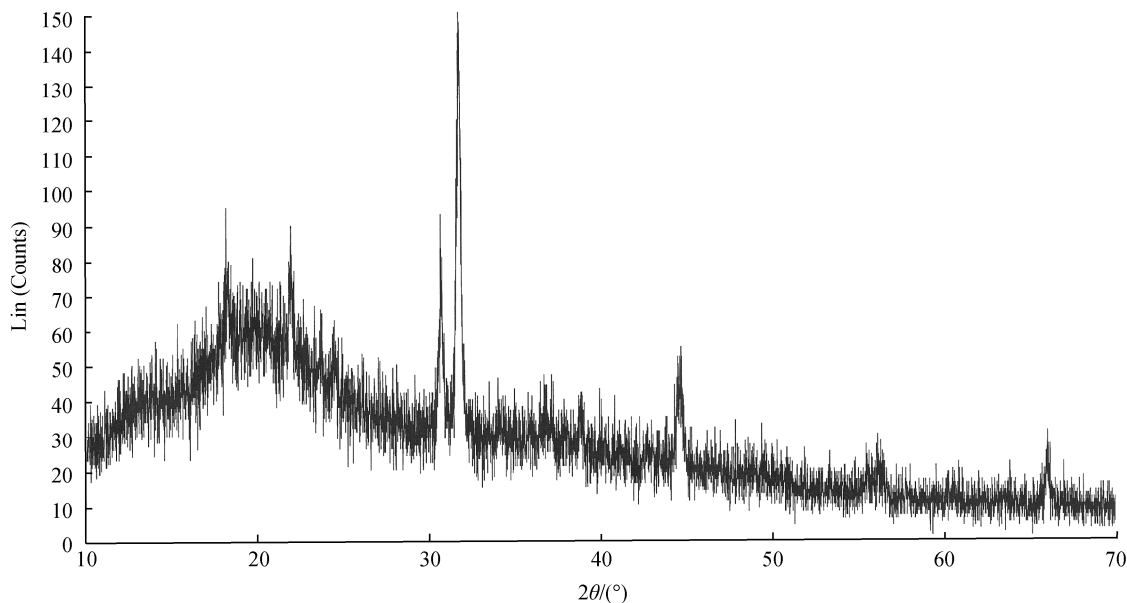
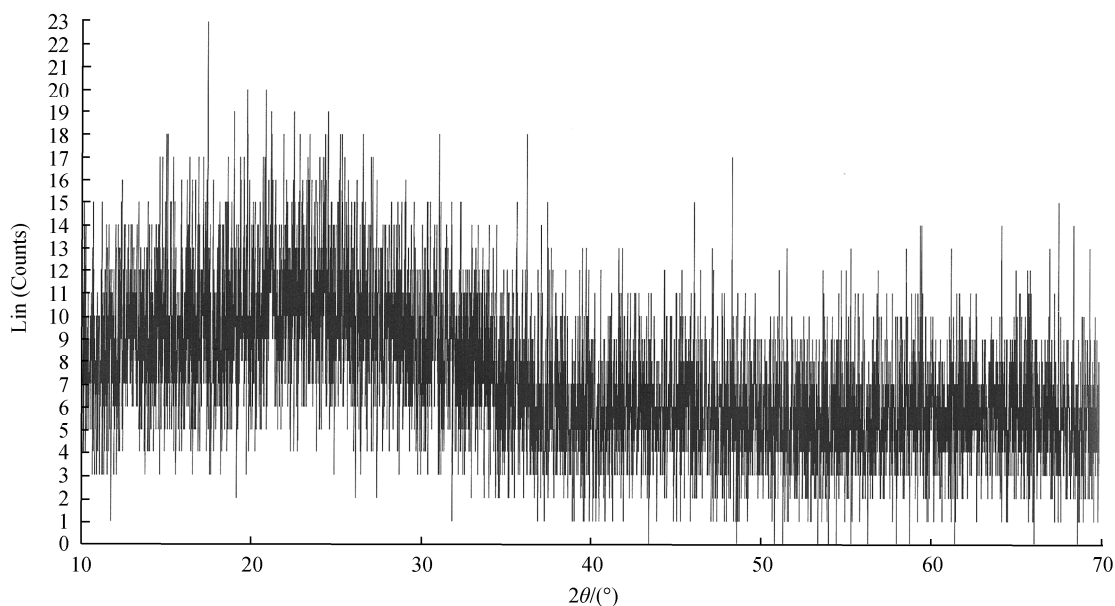


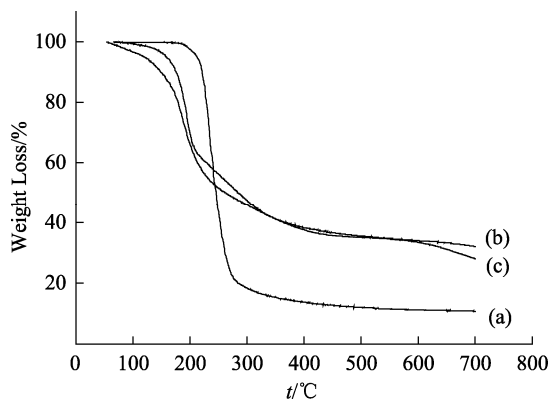
图3 木薯淀粉微球 XRD 谱图

图4 木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 产物 XRD 谱图

结晶能力, 淀粉微球的结晶度下降. 而交联木薯淀粉微球在 31° 附近有一突出的特征衍射峰, 这应是由于所交联的 MBA 带来的衍射峰.

从图 4 可以看出, 木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 后在 18° 处的特征衍射峰进一步消失, 在 31° 处的特征衍射峰基本消失, 已基本呈现非晶体系的衍射曲线, 说明微球吸附 Fe^{3+} 后降低了微球的结晶度, 可能是由于 Fe^{3+} 分子小, 容易进入微球内部, 从而阻隔了分子链运动, 降低了分子内或分子间的氢键, 破坏了分子链的规整性, 而且 Fe^{3+} 与微球内 MBA 单元上的酰胺发生一定配位, 使得 31° 处的特征衍射峰消失, 分子结晶区被破坏, 结晶度下降.

2.1.3 TG 分析 图 5 是木薯淀粉、交联木薯淀粉微球及其吸附 Fe^{3+} 产物的 TG 分析曲线.

图5 木薯淀粉(a)、交联木薯淀粉微球(b)及其吸附 Fe^{3+} 产物(c)的 TG 曲线

比较图 5 中的 3 条曲线, 可以看到在 $50\sim 150^\circ\text{C}$, 交联木薯淀粉微球及其吸附 Fe^{3+} 产物发生了分子内吸附水脱离, 脱水温度低于木薯淀粉, 表明交联木薯淀粉微球及其吸附 Fe^{3+} 后的产物中自由水较多, 键合水较少; 而且吸附 Fe^{3+} 后微球的质量损失大于微球, 表明吸附后微球中自由水更多, 其和水的结合力分子中吸附水进一步下降. 在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内, 三者均发生分子主链、交联键的断裂和葡萄糖单元的分解, 木薯淀粉的质量损失率迅速增加, 交联木薯淀粉微球及其吸附 Fe^{3+} 后的微球相对更温和; 而且吸附 Fe^{3+} 后的微球分解温度略低于交联木薯淀粉微球, 质量损失率略高于交联木薯淀粉微球, 表明吸附 Fe^{3+} 后, 破坏了微球分子间(或分子内)氢键, 导致微球主链更疏松, 更容易断裂, 使起始分解温度降低、分解失质量增大; $300\sim 700^\circ\text{C}$ 处对应的是焦炭最后热分解阶段. TG 分析显示交联后的木薯淀粉微球比木薯淀粉的起始分解温度有所降低, 最大质量损失速率和失质量减少, 说明热稳定性得到了提高.

2.2 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附行为

2.2.1 pH 值对 CCSM 吸附 Fe^{3+} 的影响 图 6 是不同 pH 值条件下木薯淀粉吸附 Fe^{3+} 的实验结果.

由图 6 可以看到, 吸附溶液的 pH 值变化对木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 有显著影响, 在 pH 值为 $3\sim 6$ 范围内有比较好的效果. 溶液 pH 值在 4 左右时, 吸附效果最好; 当溶液 pH 值 < 3 时, 吸附效果较差, 可能是溶液中高浓度的 H^+ 不利于吸附过程的完成, 存在吸附竞争或破坏 Fe^{3+} 与木薯淀粉微球的配位; 当溶

液 pH 值 > 6 时, Fe^{3+} 可能以其他配位形态, 不利于被吸附, 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 逐渐减少. 由此可见, 在弱酸性环境 (pH 值为 3.5~5.5) 条件下, 淀粉微球对 Fe^{3+} 吸附能力较好. 后续实验均在 pH 值为 4 的环境下进行.

2.2.2 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程
图 7 是交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程.

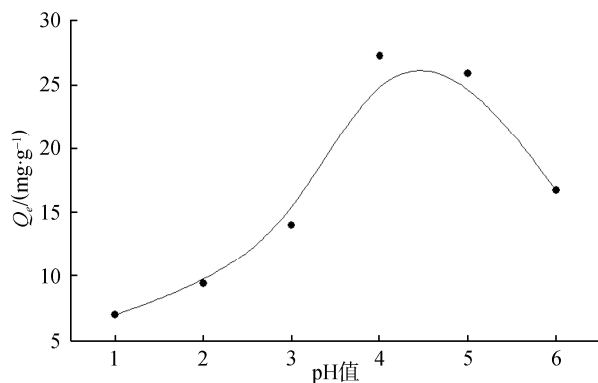


图 6 pH 对交联木薯淀粉微球吸附 Fe^{3+} 的影响

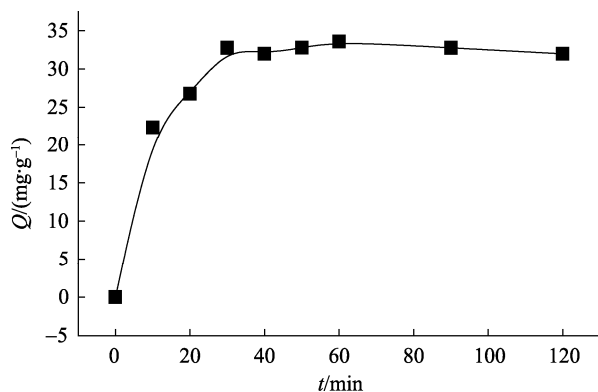


图 7 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程

从图 7 可以看到, 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附量在前 30 min 内迅速上升, 40 min 后吸附量随时间变化缓慢, 90 min 后基本没有变化, 吸附过程逐渐达到平衡. 这可能是初期吸附主要在木薯淀粉微球的外表面和部分微孔内, 在一定时间内能迅速完成; 随着吸附量的增加, 金属离子产生的斥力增强, 游离金属离子进一步深入微孔内部的阻力增大, 吸附较慢完成. 从吸附曲线的形状推断, 吸附过程与单分子物理吸附过程类似. 实验结果表明, 在吸附温度为 298 K, Fe^{3+} 初始浓度为 100 mg/L 时, 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的平衡吸附量为 30 mg/g.

2.2.3 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附等温方程
图 8 是在不同温度下 CCSM 饱和吸附不同浓度

Fe^{3+} 的吸附等温线.

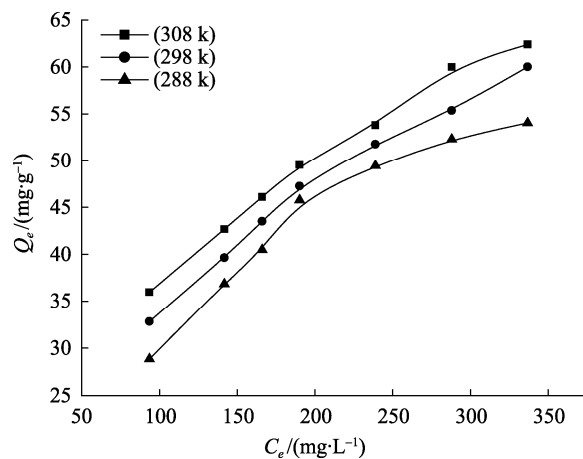


图 8 CCSM 对 Fe^{3+} 的吸附等温线

采用 Freundlich 等温吸附方程 (式 2) 对不同温度下 CCSM 对 Fe^{3+} 吸附等温线进行拟合, 拟合曲线见图 9, 拟合方程和系数见表 1.

拟合方程为

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (2)$$

式中 Q_e 为平衡吸附量, 单位为 mg/g; C_e 为平衡浓度, 单位为 mg/L, K_f , n 均为常数.

表 1 交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的 Freundlich 吸附等温拟合方程

T/K	Freundlich 吸附等温拟合方程	K_f	n	R
288	$\ln Q_e = 0.933\ 04 + 0.538\ 92 \ln C_e$	2.542	1.855 6	0.992 3
298	$\ln Q_e = 1.342\ 53 + 0.474\ 39 \ln C_e$	3.829	2.107 9	0.997 7
308	$\ln Q_e = 1.514\ 04 + 0.452\ 99 \ln C_e$	4.545	2.207 6	0.998 1

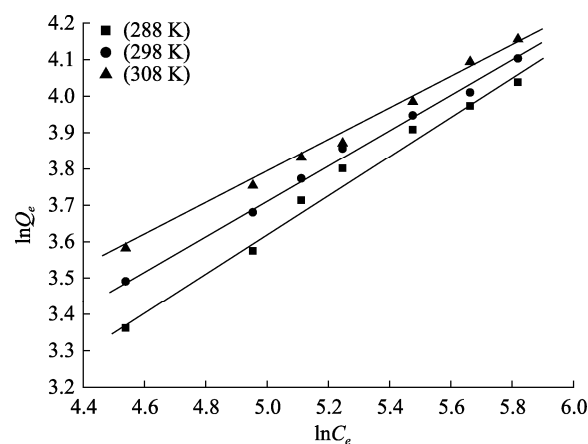


图 9 Freundlich 吸附等温拟合曲线

从表 1 的拟合参数和相关系数可以看到, 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附过程均能较好地符合 Freundlich 吸附等温线方程, 拟合方程相关性好, 表

明吸附过程是以单分子物理吸附为主的过程。而且在不同温度下 n 值都大于 1, 表明 CCSM 对 Fe^{3+} 的吸附是“优惠吸附”。

3 结论

本文研究了制备合成的交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附行为。实验结果显示:

(1)在吸附溶液 pH 值为 3.5~5.5 时, 木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 有较好的吸附, 吸附过程在 90 min 内可达到平衡。

(2)在实验研究的浓度范围内, CCSM 对 Fe^{3+} 吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附方程, 吸附过程主要为单分子物理吸附。

(3)从吸附前后交联木薯淀粉微球和吸附产物的 FTIR、XDR、TG 分析可以发现, CCSM 与被吸附的 Fe^{3+} 之间存在一定的配位吸附, 吸附后微球的结晶结构被进一步破坏。

实验合成的交联木薯淀粉微球比原木薯淀粉具有更好的比表面积和孔隙率, 力学强度更高, 可以作为良好的重金属吸附和金属催化剂载体。而且通过将木薯淀粉改性, 引入特定吸附作用的功能基团, 可制备出具有特殊结构形态的聚合产物, 进一步提高其吸附容量或获得特殊吸附能力, 将大大扩展其利用价值, 获得更好的应用前景。

4 参考文献

- [1] 王雪毓, 何小维, 黄强, 等. 淀粉微球的研究与开发进展 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30(7): 155-158.
- [2] 冀国强, 邵秀芝. 淀粉微球研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2009(8): 1-3.
- [3] Mao Shirui, Chen Jianming, Wei Zhenping, et al. Intranasal administration of melatonin starch microspheres [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 272(1/2): 37-43.
- [4] 盛国华. 木薯淀粉的物性和新加工利用技术 [J]. 淀粉与淀粉糖, 2008(4): 47.
- [5] Wang Hongqiang, Li Qingyu, Chen Meichao, et al. Preparation of B-type starch spherocrystals from cassava starches [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(2): 175-176.
- [6] 王磊, 李仲谨, 赵新法, 等. 药物载体淀粉微球的制备及表征 [J]. 精细化工, 2007, 24(1): 86-90.
- [7] 孙庆元, 于英梅, 倪长军, 等. 反相微乳法合成淀粉微球的研究 [J]. 大连轻工业学院学报, 2007, 26(1): 5-8.
- [8] Xie Caifeng, Yang Liansheng, Mo Jialin. Study on an inverse microemulsion and its application for preparing starch microspher [J]. Food Science, 2005, 26(9): 137-141.
- [9] 傅民, 陈妹. 壳聚糖对亚铁离子吸附作用的研究 [J]. 化学世界, 1998, 39(2): 78-82.

The Study on the Adsorption Performance of Fe^{3+} on Crosslinked Cassava Starch Microspheres

DING Li-wen, QIAO Zhi-wei, TANG Jian-ping*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Niangxi 330022, China)

Abstract: Crosslinked cassava starch microspheres(CCSM) were prepared by crosslinking of cassava starch and N,N' -methylene-bis-acrylamide(MBA) in inverse suspension. The static adsorption behavior of CCSM toward Fe^{3+} was investigated at different temperatures and the adsorption mechanism was discussed. The structures of CCSM before and after adsorption were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometer (XRD) and thermogravimetric analysis instrument. The adsorption results showed that the CCSM have better adsorption property towards Fe^{3+} when pH of solution is 4, and the adsorption behavior of CCSM towards Fe^{3+} is adapted to isothermal equation of Freundlich in the experimental conditions. The Fe^{3+} was adsorbed by means of physical adsorption and weakly complexation.

Key words: crosslinked cassava starch microspheres; Fe^{3+} ; adsorption; adsorption isothermal equation

(责任编辑: 刘显亮)