

文章编号: 1000-5862(2016)04-0420-04

功能性交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的 吸附行为及吸附动力学研究

丁立稳 汤建萍* 王 雷

(江西师范大学化学化工学院 江西南昌 330022)

摘要: 研究了功能性交联木薯淀粉微球(CMS)对环境中 Cr^{3+} 的吸附行为及吸附动力学. 实验以功能性交联木薯淀粉微球为吸附载体, 考察其对 Cr^{3+} 的吸附性能, 研究了溶液的 pH 值和吸附温度对吸附效果的影响, 分析吸附动力学过程, 并计算出吸附方程. 实验结果表明: 木薯淀粉微球吸附 Cr^{3+} 的最适合吸附 pH 值为 3.5, 在一定范围内, 随着吸附温度的升高, 吸附量增大; 吸附过程主要为液膜扩散为主的单分子层吸附过程.

关键词: 木薯淀粉微球; Cr^{3+} ; 吸附动力学

中图分类号: TS 236.9 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.04.18

0 引言

淀粉是一种储量丰富的天然高分子材料, 通过对其改性, 可以制备出价廉、高效的功能性高分子材料. 功能性交联淀粉微球是淀粉的一种改性衍生物, 分子结构上含羟基、酰胺基等活性基团, 微球具有适度的膨胀度以及相当大的孔容积和比表面积, 表现出很好的机械强度和优良的吸附性能^[1]. 研究显示功能性交联淀粉微球可以生物降解, 无毒, 储存稳定, 在重金属废水处理、金属离子吸附分离、药物载体材料和负载型催化剂等领域应用前景十分广阔, 而且制备原料来源广泛、价格低廉, 是一种有巨大开发潜力的新型吸附材料^[2-6].

铬是广泛存在于自然界的元素. 近年来, 皮革制造行业、电镀行业的快速无序发展, 排放出大量含铬废液, 造成了严重的环境污染, 给群众健康安全带来危害. 传统的含铬废水的处理方法主要有化学沉淀法、活性炭吸附法、离子交换法、膜分离、电解法等, 这些方法各有优缺点, 而且成本较高^[7-9]. 本文研究了以支链结构为主(50%~70%)的木薯淀粉合成的功能性交联木薯淀粉微球对重金属离子 Cr^{3+} 的吸附行为, 为更好地开发利用木薯淀粉资源提供技术支持.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

木薯淀粉 购自广西梧州食品有限责任公司; 氯化铬、过硫酸钾、亚硫酸氢钠, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 吐温-60、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、环己烷, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 水为二次蒸馏水; 其他试剂均为分析纯.

ISO-9001 型全自动电子天平, 北京赛多利斯仪器有限公司; 多功能电子恒温水浴震荡箱, 上海东星设备有限公司; Centrifuge Model 0406-1 型高速离心机, 上海医疗器械有限公司; PerkinElmer AAnalyst 200 型原子吸收光谱仪, 美国 PerkinElmer 公司; Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; S-3400N 扫描电子显微镜, 日本日立公司.

1.2 实验方法

1.2.1 交联木薯淀粉微球的合成 在 250 mL 的三口烧瓶中加入 0.6 g 吐温和 120 mL 环己烷, 控温 60 °C 加热搅拌 30 min(油相). 另取 2.4 g 木薯淀粉溶于 35 mL 蒸馏水中, 在 80 °C 中搅拌 30~60 min 至透明状(水相). 然后把木薯淀粉水相逐步加入油相中, 再加入 0.5 g MBA 和 0.6 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 高速搅拌($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)分散. 搅拌 30 min 后, 再加入 0.5 g NaHSO_3 , 搅拌($2\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)下聚合反应. 反应 2 h 后停止搅拌, 静置、高速离心. 除去上层油相; 下层依次用乙酸乙酯、丙酮和无水乙醇洗涤; 然后真空

收稿日期: 2015-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(21301078)和江西师范大学校级课题(5498)资助项目.

通信作者: 汤建萍(1975-), 男, 江西丰城人, 副教授, 博士, 主要从事天然产物开发与研究.

干燥,即得到白色的交联木薯淀粉微球产品。

1.2.2 交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附行为 在 250 mL 锥形瓶内加入 50 mL 的一定浓度的 Cr^{3+} 溶液和 0.5 g 的交联木薯淀粉微球,在恒温水浴装置中控制吸附温度在 25 $^{\circ}\text{C}$,间歇振荡吸附。每隔一定时间取一定量的溶液离心,取上层清液测定 Cr^{3+} 的浓度,按 $Q = V(C_0 - C_e)/M$ 计算出吸附量,绘制出吸附曲线。其中 M 为加入交联木薯淀粉微球的质量(g), Q 为交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为吸附溶液的体积(mL), C_0 为吸附前溶液的 Cr^{3+} 的原始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为吸附后溶液的 Cr^{3+} 的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.2.3 交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附动力学研究

1) 溶液 pH 值对交联木薯淀粉微球吸附效果的影响 取 6 个 250 mL 的锥形瓶,分别加入 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr^{3+} 溶液 50 mL 和 0.50 g 的木薯淀粉微球,再用 NaAc、HCl 分别调节 pH 值至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、5.5。把 6 个锥形瓶放入 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴装置中振荡吸附 6 h 至平衡,吸附完后测定吸附后溶液中 Cr^{3+} 的浓度,计算吸附量。

2) 吸附温度对交联木薯淀粉微球吸附效果的影响 相同条件下控制吸附温度为 15 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 进行吸附。间隔一定时间取样分析,考察吸附温度对交联木薯淀粉微球吸附效果的影响。

1.3 分析表征

使用傅里叶红外光谱仪对吸附前后的交联木薯淀粉微球进行红外光谱表征分析,通过扫描电子显微镜对交联木薯淀粉微球的微观表面形态进行扫描分析,采用原子吸收光谱仪测定溶液中 Cr^{3+} 的含量。

2 结果与讨论

2.1 木薯淀粉微球的合成

图 1 是合成的交联木薯淀粉微球的红外图谱,图 2 是交联木薯淀粉微球吸附 Cr^{3+} 后的红外图谱。

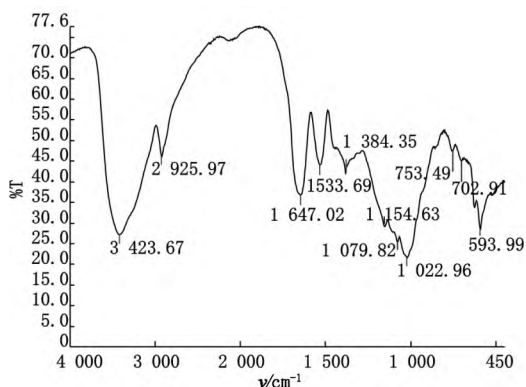


图 1 交联木薯淀粉微球的红外图谱

图 1 中木薯淀粉微球在 3 423 cm^{-1} 处出现了

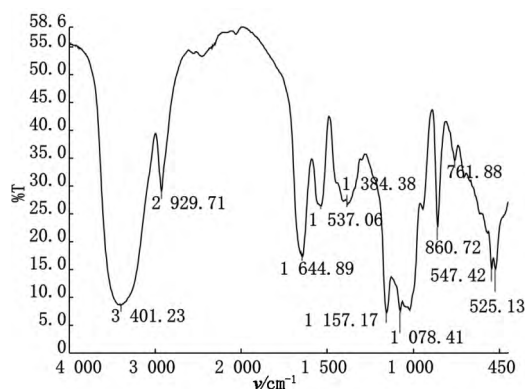


图 2 吸附 Cr^{3+} 后交联木薯淀粉微球的红外图谱

N—H、O—H 伸缩振动吸收重叠峰,1 533 cm^{-1} 处有酰胺 II 谱带的 N—H 弯曲振动吸收峰,在 1 647 cm^{-1} 处出现了酰胺 I 谱带的 C=O 伸缩振动吸收峰,表明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。图 2 中吸附 Cr^{3+} 后,交联木薯淀粉微球原先在 3 423 cm^{-1} 处的 N—H、O—H 伸缩振动吸收重叠峰和 1 647 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动吸收峰位移至 3 401 cm^{-1} 和 1 644 cm^{-1} 低波数;在 1 533 cm^{-1} 处的 N—H 弯曲振动吸收峰则位移至 1 537 cm^{-1} 高波数处,表明吸附的 Cr^{3+} 与酰胺羟基等活性基团发生螯合等相互作用。比较红外图谱可以看出交联木薯淀粉微球不仅通过物理吸附方式吸附 Cr^{3+} ,两者相互之间还发生了螯合等相互作用。

图 3 是合成的木薯淀粉微球的扫描电镜图。从图 3 可以看出合成的交联木薯淀粉微球呈球形,粒径较小(约为 10 μm)且比较均匀,表面粗糙多孔,因而具有较大的比表面积,为交联木薯淀粉微球吸附金属离子提供了良好的物理条件。

2.2 吸附曲线

图 4 是在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下交联木薯淀粉微球吸附 Cr^{3+} 的吸附曲线。

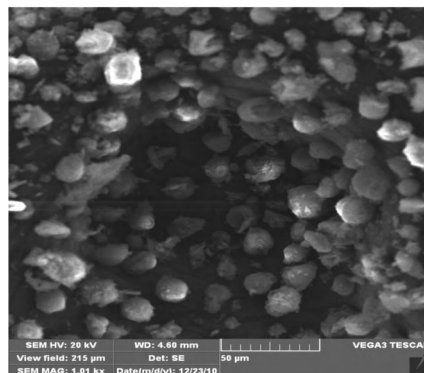


图 3 木薯淀粉微球的 SEM 图

由图 4 可知,吸附 3 h 内,交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附量增加很快,吸附 4 h 之后,吸附量基本上没有变化,吸附过程趋于平衡。交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 达到吸附饱和。依据吸附曲线基本形状分析,认为木薯淀粉微球的吸附主要是单分子层物理吸附。

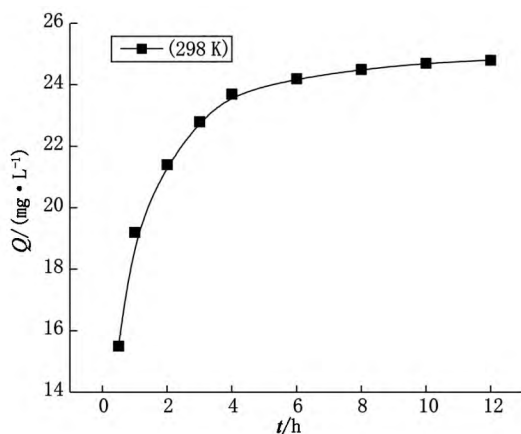


图4 25℃下交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 吸附曲线过程^[10].

2.3 溶液 pH 值对木薯淀粉微球吸附效果的影响

图5是溶液 pH 值对木薯淀粉微球吸附效果的影响曲线图.

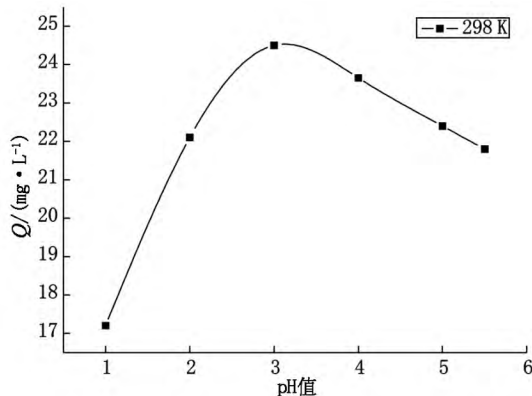


图5 pH 值对木薯淀粉微球吸附效果影响曲线图

从图5可以看出,在 pH 值为 1~3 范围内,木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附量随着 pH 值的增高而增加;当 pH 值大于 3 后,吸附量逐渐下降.在强酸性条件下,交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 吸附量比较低,这可能是因为在强酸性条件下,木薯淀粉微球分子链上—NH、—OH 活性基团受溶液中 H^+ 影响,发生质子化,不易与 Cr^{3+} 发生螯合,导致吸附量不高;当酸性减弱,—NH、—OH 活性基团处于“游离”状态,更容易与 Cr^{3+} 接触并螯合,吸附量因而增加了.

2.4 吸附温度对木薯淀粉微球吸附效果的影响

图6是相同条件下,吸附温度分别为 15℃、25℃、35℃时交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附曲线.

从图6看到,在 15℃、25℃、35℃下,交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 离子均具有较好的吸附动力学性能.3条吸附曲线的形状与单分子层吸附过程类似,吸附过程符合溶液中的物质在多孔性吸附剂上吸附的3个必要步骤^[11]:开始时吸附速率较快;随着时间的延长,吸附速率逐渐降低;吸附后期,吸附量增加缓慢,吸附过程趋于平衡.

分析认为:在吸附开始阶段,溶液中的 Cr^{3+} 浓

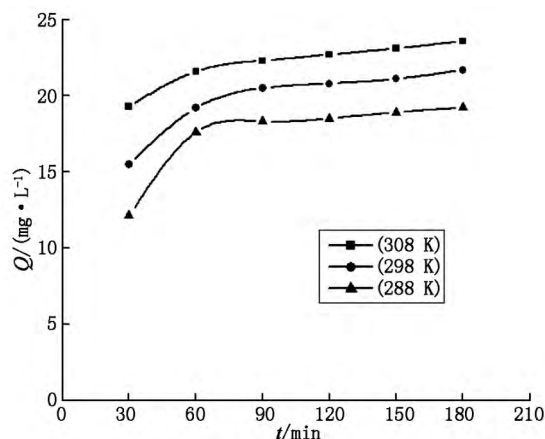


图6 不同温度下交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 吸附曲线

度高,能够较快地从溶液主体扩散并吸附在交联木薯淀粉微球颗粒的外表面和部分微孔,吸附速率快,吸附量在一定时间内快速增加,这一阶段吸附速率主要受液膜扩散影响;随着吸附的进行,溶液中 Cr^{3+} 离子的浓度逐渐减小,木薯淀粉微球的表面吸附的 Cr^{3+} 增多,金属离子间产生的斥力增强,游离的 Cr^{3+} 更难被吸附,同时表面吸附的 Cr^{3+} 则通过木薯淀粉微球上微孔向内部扩散,扩散阻力渐增,吸附速率下降,这一阶段吸附速率主要受内扩散影响;吸附后期,溶液中的 Cr^{3+} 浓度推动力越来越小,吸附量变化不大,经过一段时间后吸附已基本达到动力学平衡.从图6还可以看到,在实验温度范围内, Cr^{3+} 的饱和吸附量随温度上升而上升,升温有利于吸附.

2.5 木薯淀粉微球吸附 Cr^{3+} 的吸附速率曲线

图4显示交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附速率较快,4 h 就能基本达到吸附平衡.根据吸附理论的液膜扩散方程 $-\ln(1-F) = kt$,其中 t 为吸附时间; $F = Q_t/Q_e$, Q_t 、 Q_e 分别为吸附时间 t 和平衡时的吸附量; k 为液膜扩散系数,以 $-\ln(1-F)$ 作图4并对其拟合,得到 25℃ 的吸附速率方程(见图7).

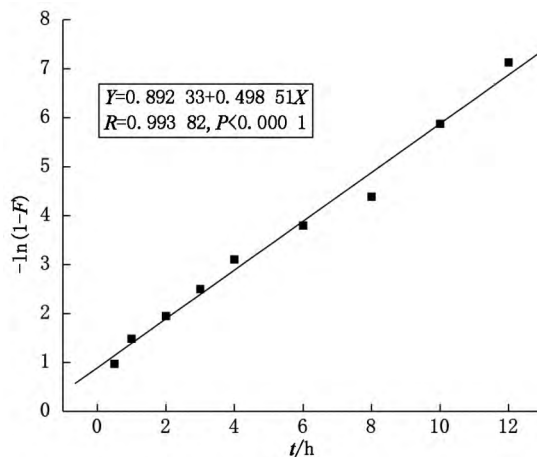


图7 25℃吸附速率方程

由图7可知,吸附过程中 $-\ln(1-F)$ 与 t 呈良好的线性关系,相关系数 $R = 0.993\ 82$.文献指出若

$-\ln(1-F)$ 与 t 呈良好的线性关系,则可认为液膜扩散过程为该吸附过程的控制步骤,液膜扩散系数 k 可视作是吸附速率常数^[12]。由图7中拟合直线的斜率可得到25℃时 Cr^{3+} 在交联木薯淀粉微球的吸附速率常数 k 为 $0.498\ 51\ \text{h}^{-1}$ 。

3 结论

实验研究了所合成的功能性交联木薯淀粉微球对水中 Cr^{3+} 的吸附行为及其吸附动力学,结果显示:1)合成的功能性交联木薯淀粉微球对水中 Cr^{3+} 具有较好的吸附效果,从红外光谱图和吸附曲线分析判断交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附过程是以单分子层吸附为主的物理吸收过程;2)实验结果显示在pH值为1~3范围内,饱和吸附量随着pH值的增高而增加,当pH值>4.0时,吸附量有所下降;在288~308 K温度范围内,升温有利于吸附过程;3)根据吸附机理对交联木薯淀粉微球对 Cr^{3+} 的吸附曲线进行拟合,获得了298 K时的吸附速率方程为 $Y=0.892\ 33+0.498\ 51X$,方程的相关系数 $R=0.993\ 82$, $P<0.000\ 1$,液膜扩散为该吸附过程的控制步骤。

实验研究表明通过对木薯淀粉改性制备出的功能性交联木薯淀粉微球,具有特殊微观结构形态、很好的比表面积和孔隙率,机械强度高,吸附性能好,可以作为重金属污染物 Cr^{3+} 的吸附载体。功能性交联木薯淀粉微球的开发将大大扩展木薯淀粉的应用价值,有助于木薯淀粉资源的利用。

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] 李艳杰,王颖,尹卓林,等.载药淀粉微球的制备及应用研究进展[J].食品研究与开发,2014,35(12):113-116.

[3] Carsten Meyer, Claus Christian Pieper, Samer Ezziddin, et al. Feasibility of temporary protective embolization of normal liver tissue using degradable starch microspheres during radioembolization of liver tumours [J]. Eur J Nucl Med Mol Imaging, 2014, 41: 231-237.

[4] 陈赞,李银辉.淀粉/二氧化硅微球对水中重金属离子的吸附性能[J].工业水处理,2015,23(6):35-38.

[5] 丁立稳,乔支卫,汤建萍.交联木薯淀粉微球对 Fe^{3+} 的吸附研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2012,36(3):307-312.

[6] He Qiuxing, Song Ping, Zhong Zhiping, et al. Preparation of magnetic gelatin-starch microspheres and adsorption performance for bovine serum albumin [J]. J Cent South Univ, 2015, 22: 1220-1226.

[7] 潘理黎,高寒,金月祥,等.合成金属离子捕捉剂用于皮革染色废水的深度除铬[J].浙江工业大学学报,2015,43(3):288-292.

[8] 谷亚威,殷世强,朱新锋,等.活性氧化镁处理含铬废水的研究[J].无机盐工业,2015,47(4):54-56.

[9] Religa P, Kowalik A, Gierycz P. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 288-292.

[10] 北川浩,铃木谦一郎.吸附的基础与设计[M].鹿政理,译.北京:化工出版社,1983:58-60.

[11] 王学杰.廉价的吸附法除去水中的 Cr(VI) [J].国外环境科学技术,1992(1):64-66.

[12] 甄捷.Boyd方程与液膜扩散机理的关系[J].哈尔滨理工大学学报,1994(4):108-110.

The Adsorption Behavior and Adsorption Kinetics of Cr^{3+} on Functional Crosslinked Cassava Starch Microspheres

DING Liwen, TANG Jianping*, WANG Lei

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

Abstract: In this paper, the adsorption behavior and adsorption kinetics performance of Cr^{3+} on the functional crosslinked cassava starch microspheres were studied. In these experiments, using cassava starch microspheres as adsorption carrier, adsorption properties of Cr^{3+} were investigated, and the effects of solution pH and adsorption temperature on the adsorption efficiency were discussed. Moreover the adsorption kinetics were studied and the adsorption equation was calculated. The results showed that the most suitable pH for the adsorption of Cr^{3+} on cassava starch microspheres was 3.5. In a certain range, with the increase of the adsorption temperature, adsorption amount increased. It indicated that the adsorption process was mainly the single-molecular-layer adsorption process dominated by liquid film diffusion.

Key words: crosslinked cassava starch microspheres; Cr^{3+} ; adsorption kinetics performance

(责任编辑:刘显亮)