

N-烷基化壳聚糖吸附苯酚的研究

李贵林¹, 李海虹², 樊老子²

(1. 连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001; 2. 淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港 222005)

摘要:水杨醛与壳聚糖在酸性条件下反应生成 Schiff 碱, 再用 NaBH_4 还原制备了 N-烷基化壳聚糖, 对改性产物的结构用红外光谱法进行了表征, 用紫外光谱法研究了它对苯酚的吸附性能。考察了 pH 值、时间、酚浓度、吸附剂质量因素对吸附性能的影响。结果表明, 经水杨醛改性后的壳聚糖对苯酚具有更良好的吸附性能; 吸附符合 Freundlich 吸附等温方程和 Langmuir 吸附等温方程; 吸附动力学符合 Lagergren 二级吸附速率方程。

关键词:壳聚糖; 水杨醛; 苯酚; 吸附

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2012)02-0052-04

低浓度酚能使蛋白变性, 高浓度能使蛋白沉淀。对皮肤、粘膜有强烈的腐蚀作用, 也可抑制中枢神经系统或损害肝、肾功^[1]。国内外已经有用活性炭吸附对氯苯酚的研究^[2], 用离子交换树脂^[3]以及用天然沸石^[4]吸附苯酚的研究。而壳聚糖(CTS)分子无毒、环保, 具有广阔的应用前景, 虽然已广泛用于含重金属离子的工业废水的处理, 但用于含酚废水处理的报道较少。本文研究得出壳聚糖经过与水杨醛改性后吸附苯酚时, 吸附能力比壳聚糖提高了许多。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

壳聚糖; 水杨醛; 苯酚; 冰乙酸; 氢氧化钠; 无水乙醇; 硼氢化钠; 以上试剂均为分析纯试剂。

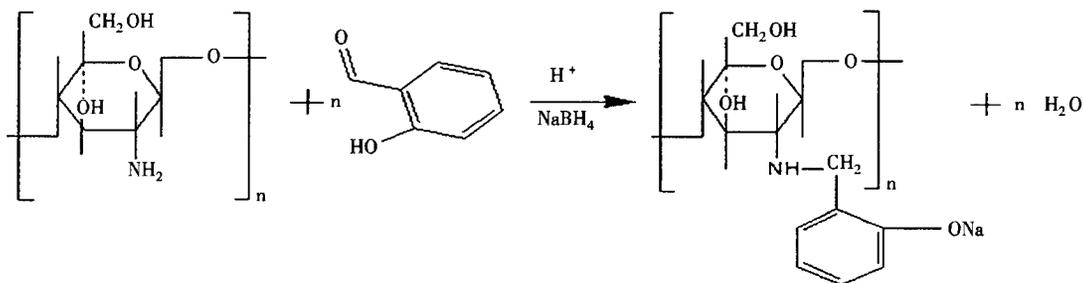
WGH-30/6 红外分光光度计; UV-2550 紫外可见分光光度计; HY-2 调速多用振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 改性壳聚糖的合成^[5]:

配置体积分数为 2% 的醋酸溶液 200 mL, 称取 3.2 g 壳聚糖溶入其中, 搅拌溶解至溶液均匀, 此时溶液呈清亮粘稠状, 静置过夜。加入理论量 2.5 倍的水杨醛, 80 °C 搅拌反应 6 h。用 NaOH 溶液调节 pH, 缓慢加入醛量 1.5 倍的体积分数为 10% NaBH_4 水溶液, 继续搅拌 2~3 h, 调节 pH 值至 9~10, 静置, 抽滤, 用水和乙醇洗涤, 索氏提取 48 h 以上, 45 °C 真空干燥至恒重, 得到细颗粒状的 N-烷基化水杨醛改性壳聚糖产物。

水杨醛与壳聚糖改性反应式如下所示:



收稿日期: 2011-03-28

作者简介: 李贵林(1973-), 男, 黑龙江五常人, 工程师, 主要研究方向为化工环保。

通讯作者: 李海虹(1973-), 女, 江苏连云港人, 讲师, 硕士, 主要研究方向为天然高分子化合物应用。

1.2.2 苯酚溶液紫外光谱标准曲线的绘制:

准确配置 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚贮备液,用移液管精密量取贮备液于容量瓶中,再准确配置 0、10、20、30、40、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚溶液,分别用紫外分光光度计在 269 nm 处测定其吸光度。以浓度为横坐标,吸光值为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.3 改性壳聚糖对苯酚溶液的吸附研究

称取 0.1 g 改性壳聚糖于试管中,加入某浓度的苯酚溶液 20 mL,放在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡器上振荡,过滤,滤液用紫外分光光度计测其吸光度,根据标准曲线计算其浓度。

考察振荡时间、溶液 pH、苯酚溶液初始浓度以及改性壳聚糖的用量对吸附性能的影响。

1.2.4 吸附量或吸附率的计算^[6]

$$Q = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

式中, C_0 和 C_e 分别为苯酚吸附前后的质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液的体积 (mL), m 为改性壳聚糖的质量 (g), Q 为吸附率 (%), Q_e 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 改性产物的红外分析谱图

壳聚糖分子在 3442.0 cm^{-1} 处 O-H, N-H 因氢键作用而伸缩振动, 1421.0 cm^{-1} 为 N-H 峰, 1079.0 cm^{-1} 为 C-O 伸缩振动。

图 1 为水杨醛改性壳聚糖的红外光谱图。图 1 中 1630 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动, 1070 cm^{-1} 为 C-O 伸缩振动减弱, 750 cm^{-1} 为只含 4 个氢的水杨醛基团的骨架吸收峰,说明水杨醛与壳聚糖的改性反应成功。

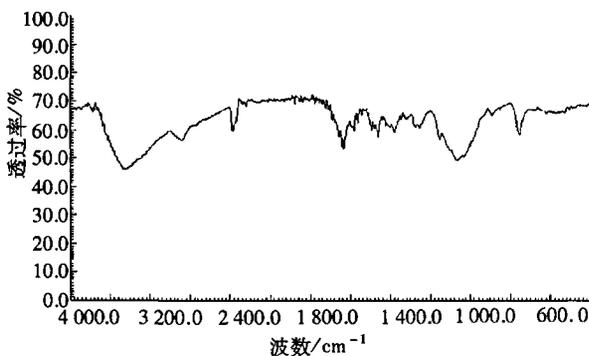


图 1 改性壳聚糖的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of modified chitosan

2.2 改性壳聚糖对苯酚溶液的吸附研究

2.2.1 苯酚溶液的紫外光谱标准曲线方程

吸光度 A - 质量浓度 C 的线性方程式经测定为: $A = 0.0997C - 0.0096$, $R_2 = 0.9995$ 。

2.2.2 改性壳聚糖对苯酚溶液的吸附随着时间变化的情况

室温条件下,苯酚浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,振荡时间对吸附性能的影响如图 2。振荡时间的长短对改性壳聚糖吸附苯酚的影响不大,随着时间的加大,对苯酚的吸附量还略有降低。改性壳聚糖在 10 min 的吸附量就能达到 $7.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,延长时间,吸附量基本稳定在 $7.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。由此可见,水杨醛改性壳聚糖对苯酚的吸附在很短的时间就能达到平衡。

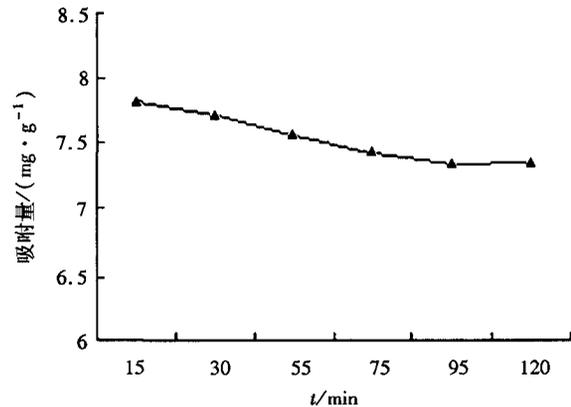


图 2 时间对改性壳聚糖吸附量的影响

Fig.2 Effect of time on the modified chitosan's adsorption capacity

2.2.3 改性壳聚糖的吸附动力学^[7]

为了进一步研究改性壳聚糖的吸附动力学特征,采用 Lagergren 二级吸附速率方程对图 2 数据进行回归处理。

基于固体吸附量的二级吸附速率方程的直线形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中 k_2 为二级吸附速率常数,以 t/q_t 对 t 作图。由图可知改性壳聚糖的吸附过程符合二级动力学模型。 $y = 0.1378x - 0.2165$, $R_2 = 0.9999$ 。改性壳聚糖对苯酚溶液的吸附符合二级吸附动力学方程。

2.2.4 苯酚初始浓度对吸附性能的影响

室温条件下, $\text{pH} = 4$, 振荡时间为 10 min 时,苯酚的质量浓度对吸附性能的影响见图 3,可见,随着酚浓度的增大,吸附量近似线性增加。

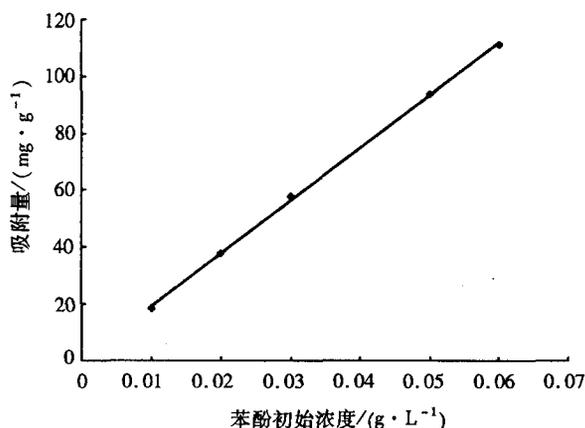


图 3 苯酚初始浓度对吸附的影响
Fig. 3 Effect of phenol's initial concentration on adsorption

2.2.5 改性壳聚糖的吸附等温线

在 20 ℃ 即为 293 K 时进行吸附等温线的研究:

由 Freundlich 吸附等温线方程 $\lg Q_e = \lg k + 1/n \lg C_e$, 式中, k, n 为 Freundlich 常数, C_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 对改性壳聚糖吸附苯酚进行吸附等温线拟合。

Freundlich 模型为多分子层不均匀吸附模式^[8], 结果表明, 吸附量随浓度的变化符合 Freundlich 等温方程, $\lg Q_e = 0.775 2 + 0.799 5 \lg C_e$, $R_2 = 0.978 5$, 其中 k 值为 5.959, n 值为 1.251, k 为吸附能力的量度, k 值越大, 吸附能力越好。 n 描述了等温线的变化趋势, n 为 0.1 ~ 0.5, 吸附容易进行; $n > 1$ 时为优惠吸附; $n > 2$ 吸附较困难。结果表明, 苯酚在改性壳聚糖上的吸附为优惠吸附。

由 Langmuir 吸附等温式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)$$

式中 C_e 为平衡时溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q^0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为与吸附能和吸附热有关的常数。 Q^0 愈大, 表明改性壳聚糖对酚的吸附能力愈强。 b 表示吸附强度, b 值越大, 改性壳聚糖吸附能力也越强。

得到直线方程 $y = 0.432 2x - 0.003$, $R^2 = 0.991 6$, 经过计算得到 Q^0 值为 333, b 为 0.006 9。由此可得, 吸附量随浓度的变化也符合 Langmuir

等温方程。而 Langmuir 吸附等温方程式是根据单分子层吸附模型建立的, R^2 大于 Freundlich 模型的, 说明改性壳聚糖对酚的吸附更应该是单分子层吸附^[9]。

2.2.6 pH 对吸附的影响

室温条件下, 苯酚浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 振荡时间为 10 min, pH 对吸附性能的影响见图 4。可见, 水杨醛改性壳聚糖在酸性条件比碱性条件下吸附能力强, 随着 pH 增加, 吸附能力降低。其原因可能是苯酚在碱性条件下已成为带负电荷的酚氧负离子, 影响吸附。

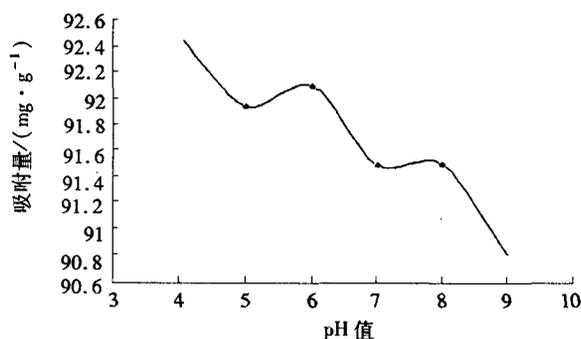


图 4 pH 对吸附的影响
Fig. 4 Effect of pH on adsorption

2.2.7 改性壳聚糖用量对吸附的影响

室温条件下, pH = 4, 振荡时间为 10 min 时, 苯酚的质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 20 mL 溶液中, 分别加入不同量的改性 CTS, 所得结果如图 5。由图 5 可知, 当改性壳聚糖量达到 0.4 g 以上时, 吸附率接近 100%。

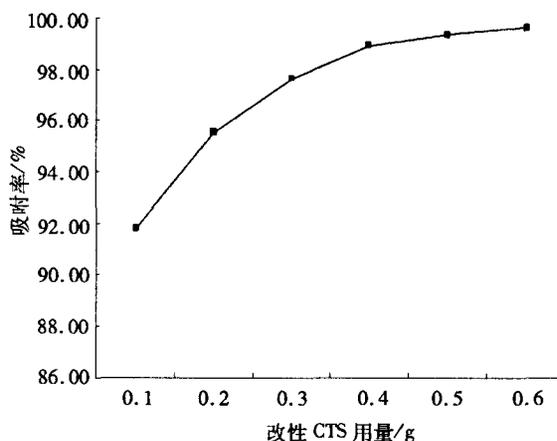


图 5 改性壳聚糖用量对吸附的影响
Fig. 5 Effect of the mass of modified chitosan on adsorption

2.2.8 改性壳聚糖与壳聚糖的吸附性能比较

取 0.1 g 改性 CTS 衍生物于试管中,加入 20 mL 质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液,在 $\text{pH} = 4.0$ 振荡吸附 10 min,过滤后测定;另取 0.1 g CTS,加入相同量的酚溶液,在 $\text{pH} = 5$,振荡吸附为 3 h 时。得到壳聚糖的吸附量为 $77.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,改性壳聚糖的吸附量为 $111.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,实验结果表明:通过化学改性提高了壳聚糖对苯酚的吸附性能。

3 结论

通过实验制备 N-烷基化壳聚糖,考察了振

荡时间、溶液 pH 值、酚初始浓度以及吸附剂用量等吸附条件对苯酚吸附性能的影响。结果表明,苯酚浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,15 min 就能达到吸附平衡;酸性条件下时吸附效果好,随着 pH 增加,吸附能力降低;改性壳聚糖对苯酚的吸附量随着苯酚初始浓度增加而增加,近似线性增加;随着改性壳聚糖用量的增加,对苯酚的吸附率逐渐增大,改性 CTS 用量在 0.4 g 以上时,吸附率接近 100%;改性后的壳聚糖与未改性的相比,对苯酚溶液的吸附效果增强。

参考文献:

- [1] Huang Yun, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng. Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141: 1-8.
- [2] Ewa Lorenc - Grabowska, Grazyna Gryglewicz, Jacek Machnikowski. p - Chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(14): 4480-4487.
- [3] Michelle Caetano, César Valderrama, Adriana Farran, et al. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 338(2): 402-409.
- [4] Rushdi I Yousef, Bassam EI - Eswed. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334(1-3): 92-99.
- [5] 辛梅华, 谢英, 李明春, 等. 庚醛改性壳聚糖的制备及其对酚类化合物的吸附性能[J]. 应用化学, 2008, 25(1): 77-80.
- [6] 孙新枝, 苏中兴. 改性壳聚糖的制备及其对金属离子的吸附性能[J]. 化学研究, 2005, 16(1): 29-31.
- [7] Ho Y S, McKay G. Pseudo - second order model for sorption process[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451-465.
- [8] 周珊, 胡泽友, 颜伟, 等. 竹炭对溶液中对硝基苯酚的吸附性能[J]. 林业科学, 2008, 44(4): 110-114.
- [9] 吴唯, 薛扬, 徐嘉凉, 等. 层析聚酰胺树脂对茶多酚的吸附热力学和吸附动力学研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(7): 42-45.

N - Alkylated Chitosan's Adsorption Property to Phenol

LI Gui-lin¹, LI Hai-hong², FAN Lao-zi²

(1. Lianyungang Environment Monitoring Center, Lianyungang Jiangsu 222001, China;
2. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang Jiangsu 222005, China)

Abstract: Schiff base was prepared by salicylaldehyde and chitosan under acidic conditions, and then N-alkylated chitosan was prepared by adding NaBH_4 which was used as a reducing agent. The structure of modified chitosan was illustrated by FT-IR. Adsorption of phenol to modified chitosan was investigated by UV. The effects of pH, time, concentration of phenol and mass of sorbent on adsorption property were investigated. The result shows that the modified chitosan has better adsorption property than chitosan. Adsorption property fits well with the Freundlich isotherm adsorption equation and the Langmuir isotherm adsorption equation. Adsorption kinetics fits well with the second-order dynamic model.

Keywords: chitosan; salicylaldehyde; phenol; adsorption

(责任编辑:沈建新)