

丝瓜络的化学改性及其对铜离子吸附性能研究

章聚宝, 孙艳美* (喀什大学化学与环境科学学院, 新疆喀什 844000)

摘要 以丝瓜络为基础原料,经皂化和柠檬酸化后制备成化学改性的丝瓜络生物吸附剂,研究其对 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明,在 pH 为 6.0、 Cu^{2+} 初始质量浓度为 50 mg/L、吸附时间为 2 h 的条件下,该生物吸附剂对 Cu^{2+} 吸附率最高,为 76.4%。吸附过程遵循准二级动力学模型,符合 Langmuir 方程。

关键词 丝瓜络;化学改性;吸附性能; Cu^{2+}

中图分类号 X 703 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)01-0073-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.01.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Chemical Modification of Loofah Sponge and Its Adsorption Properties for Cu (II)

ZHANG Ju-bao, SUN Yan-mei (College of Chemical and Environmental Sciences, Kashgar University, Kashi, Xinjiang 844000)

Abstract Based on luffa sponge original material, after saponification and citration, a chemically modified loofah biosorbent was prepared. The adsorption characteristic of copper ions was studied. The result showed that under the condition of pH 6.0, Cu (II) initial mass concentration of 50 mg/L and adsorption time was 2 h, the maximum adsorption rate was 76.4%. The adsorption process followed quasi-secondary kinetic model and was consistent with the Langmuir equation.

Key words Luffa sponge; Chemical modification; Adsorption properties; Cu (II)

重金属污染对生态环境和人类健康的影响日益严重^[1]。目前有多种技术方法可用于去除水溶液中的重金属离子,常用的方法包括化学沉淀法、反渗透法、离子交换法和生物吸附法等^[2],其中吸附法由于简单、经济有效而被广泛采用。然而,商业上应用活性炭是非常昂贵的。一些农业废弃物已被用作离子吸附剂,如麦麸、锯屑、稻壳等。天然农业废弃物本身吸附能力较低,难以满足工业应用,通过对其改性可以提高其离子吸附能力^[3]。

丝瓜络是丝瓜果实中的维管束,主要由纤维素、半纤维素及木质素组成^[4]。它具有独特的多孔性物理结构和优良的机械强度。要提高对丝瓜络中纤维素的利用率,就必须对半纤维素和木质素进行处理,破坏其物理、化学结构,研究其对金属离子的吸附能力^[5]。该试验以丝瓜络为基本,通过对其化学改性,得到一种经皂化和柠檬酸化处理的丝瓜络吸附剂,初步探索柠檬酸丝瓜络对金属元素的吸附能力及吸附动力学特性,分析 pH、温度等因素对其吸附能力的影响及吸附动力学模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料 试验用干燥丝瓜络购于四川成都,自来水清洗后晾干、粉碎; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、NaOH、无水乙醇均为分析纯试剂。

1.2 试验仪器 Z-5000-原子吸收分光光度计,日本日立公司生产;光学显微镜,深圳市科视威光学仪器有限公司;分析天平,盐城双杰电子科技有限公司;恒温培养箱,江苏富奇恒温设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A型),上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 丝瓜络预处理和化学改性 将丝瓜络剪成小块,用蒸馏水洗净后在 50 °C 烘箱中烘干,用粉碎机粉碎后过筛。皂化丝瓜络的制备:称取粉碎的丝瓜络 50 g,用浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液 100 mL 和 1% Triton x-100 溶液 2 滴混合浸没共沸 2 h,在共沸期间不断加入水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤产物若干次,直至洗涤液 pH 为 7,再放入异丙醇溶液中在常温下浸泡改性处理 12 h,抽滤后在 75 °C 烘箱干燥,得到皂化丝瓜络^[6]。

柠檬酸丝瓜络的制备:在具塞的三角瓶中,加入 20 g 柠檬酸和 100 mL 蒸馏水混匀,加入 20 g 皂化丝瓜络,加塞,于 70 °C 下,搅拌下回流 2 h,然后升温至 110 °C 反应 2 h,冷却后,用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在 75 °C 烘箱中干燥,得到柠檬酸丝瓜络^[5]。

模拟溶液的配制:称取 2.439 g 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用 250 mL 容量瓶定容后,取 5 mL 稀释 50 倍后,得到 50 mg/L Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 模拟溶液^[7]。

1.4 吸附试验 以 Cu^{2+} 模拟溶液为对象,在 250 mL 锥形瓶中加入改性丝瓜络 2.5 g,常温下在 100 r/min 的恒温振荡培养箱中振荡吸附 12 h。控制温度 25 °C,抽滤后原子吸收分光光度计测滤液中 Cu^{2+} 平衡浓度,计算吸附率。用下式计算吸附量^[8]:

$$q = (c_0 - c_e) V / m$$

式中, q 为改性丝瓜络 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量(mg/L); c_0 和 c_e 分别表示 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的初始浓度和最终浓度(mg/L), V 表示溶液体积(L), m 表示所用生物吸附剂的质量(g)。

2 结果与分析

2.1 对比试验 对比试验结果显示,化学改性前后的丝瓜络所对应的吸光度分别为 0.000 1 和 -0.000 7。说明化学改性后的柠檬酸吸附性能明显提高。

2.2 pH 影响试验 由图 1 可知,改性丝瓜络对溶液中 Cu^{2+} 的吸附能力与溶液 pH 密切相关, Cu^{2+} 溶液浓度为 50 mg/L、

基金项目 喀什大学校内课题(182627)。

作者简介 章聚宝(1989—),男,甘肃庆阳人,助教,硕士,从事天然产物提取分离及活性鉴定研究。*通信作者,助教,硕士,从事天然产物活性筛选研究。

收稿日期 2019-05-31

pH 为 3.0 时吸附率最低,随着 pH 的增加而增加。最大的吸附率 (48.6%) 出现在 pH 为 6 时,以后随着 pH 的继续增大,吸附容量降低。最低的吸附率出现在 pH 为 3.0。这可能是因为阳离子的竞争吸附,从而使吸附率较低^[9]。

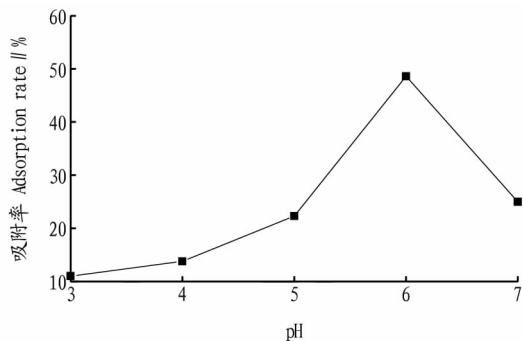


图1 pH对Cu²⁺吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on Cu²⁺ adsorption

2.3 浓度影响试验 从 25 °C 下 Cu²⁺ 初始浓度在 10~130 mg/L

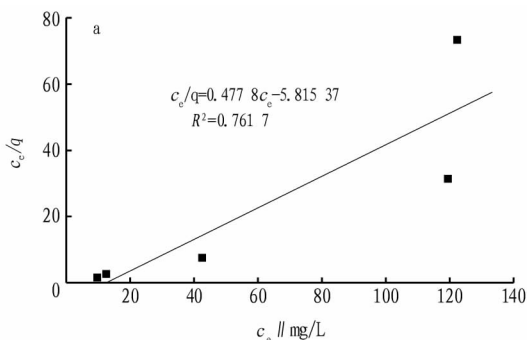


图3 Langmuir方程(a)和Freundlich方程(b)模拟结果

Fig. 3 Simulation results of Langmuir equation (a) and Freundlich equation (b)

2.4 温度影响试验 从图4可以看出,温度对吸附率影响很大,吸附率随着温度的升高而增大。最大吸附率 (76.4%) 出现在温度值为 55 °C 时。图5为丝瓜络吸附试验 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的线性关系,由图可求得吸附反应的吉布斯自由能、焓变和熵变;由线性方程的斜率和截距即可计算出相应的吸附反应焓变和熵变^[10]。由图可以求得:焓变 $\Delta H = -2957.8217$, 熵变 $\Delta S = -0.5$, 吉布斯自由能 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2957.8217 - 298.15 \times (-0.5) = -2808.75$, 即 $\Delta G < 0$, 说明反应以不可逆方式自发进行。

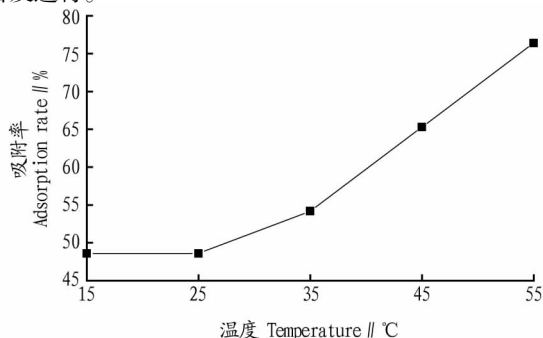


图4 温度对Cu²⁺吸附率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on Cu²⁺ adsorption rate

的吸附等温线(图2)可以看出,吸附量随溶液中 Cu²⁺ 浓度的增加先增加后减小。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图2的数据进行模拟,结果发现(图3),用 Langmuir 方程模拟的结果较好。

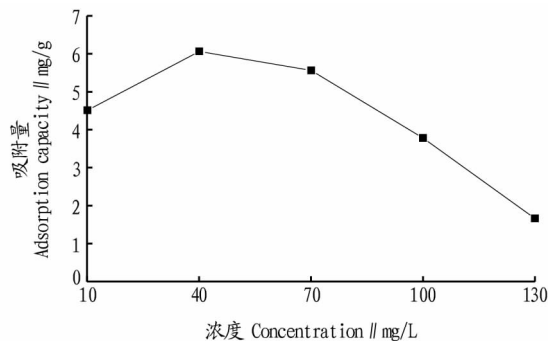
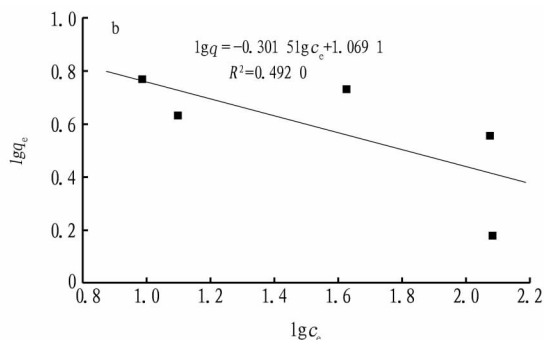


图2 Cu²⁺初始浓度对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration of Cu²⁺ on adsorption capacity



2.5 时间影响试验 由图6可知,吸附反应最终达到吸附平衡(约120 min)。试验结果可以很好地用准二级动力学方程进行模拟,相关系数为0.9797(图7)。表明吸附过程遵循准二级反应机理,吸附速率被化学吸附所控制^[11]。

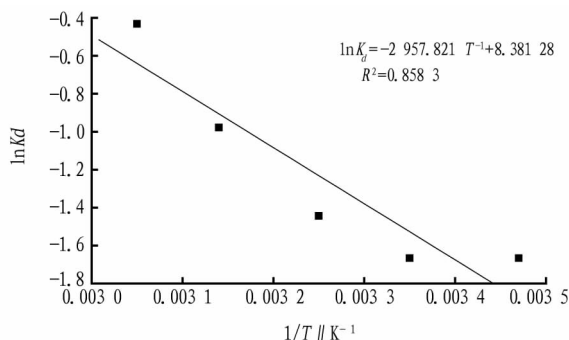


图5 丝瓜络吸附试验 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的线性关系

Fig. 5 Linear relationship between $\ln K_d$ and $1/T$ of loofah sponge adsorption test

4 结论

丝瓜络皂化和柠檬酸化处理增加了铜离子的接触能力。溶液 pH、温度和吸附时间都是影响生物吸附剂吸附能力的重要因素。在 pH 为 6.0 时,吸附量最大。Cu²⁺ 在生物

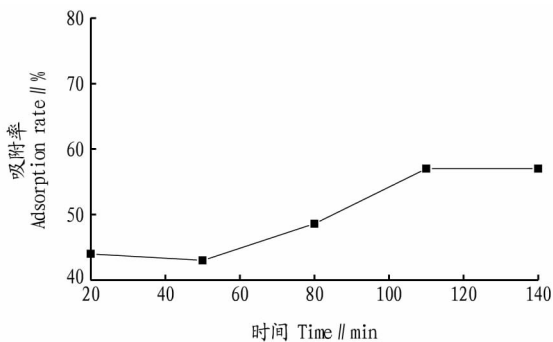
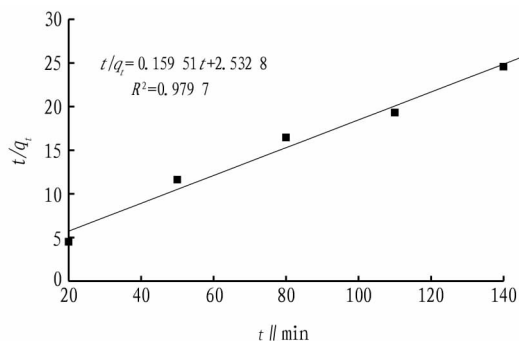
图6 吸附时间对 Cu^{2+} 吸附率的影响Fig. 6 Effect of adsorption time on Cu^{2+} adsorption rate

图7 Lagergren 准二级吸附动力学方程模拟结果

Fig. 7 Simulation results of Lagergren quasi-secondary adsorption kinetic equation

(上接第 38 页)

有足够的开发应用价值。同时世界最高的北盘江大桥距离茶园较近,建议由相关部门把茶园与世界最高桥的相结合,按古茶园保护措施进行合理开发利用。

参考文献

- [1] 马建强,姚明哲,陈亮. 茶树种质资源研究进展[J]. 茶叶科学, 2015, 35(1): 11-16.
- [2] 陈兴琰. 茶树原产地——云南[M]. 昆明: 云南人民出版社, 1994: 30-38.
- [3] 湖南农学院. 茶树育种学[M]. 北京: 农业出版社, 1981: 38-47.
- [4] 俞永明. 茶树良种[M]. 金盾出版社, 2005: 9-143.
- [5] 刘本英,宋维希,孙雪梅,等. 云南茶树种质资源的研究进展及发展重点[J]. 植物遗传资源学报, 2012, 13(4): 529-534.
- [6] 唐一春,杨盛美,季鹏章,等. 云南野生茶树资源的多样性、利用价值及其保护研究[J]. 西南农业学报, 2009, 22(2): 518-521.
- [7] 虞富连. 中国古茶树[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2015: 159-162.
- [8] 段志芬,马玲,李友勇,等. 云南野生茶树资源儿茶素多样性分析[J]. 西南农业学报, 2017, 30(4): 722-727.
- [9] 季鹏章,汪云刚,蒋会兵,等. 云南大理茶资源遗传多样性的 AFLP 分析[J]. 茶叶科学, 2009, 29(5): 329-335.
- [10] ZHAO D W, YANG J B, YANG S X, et al. Genetic diversity and domestication origin of tea plant *Camellia taliensis* (Theaceae) as revealed by microsatellite markers[J]. BMC Plant Biology, 2014, 14(1): 1-12.
- [11] 周萌,李友勇,孙雪梅,等. 基于 EST-SSR 分子标记对香竹箬茶树的遗传多样性分析[J]. 西南农业学报, 2016, 29(2): 231-239.
- [12] 郭燕,刘声传,曹雨,等. 基于 SSR 标记贵州古茶树资源的遗传多样性

吸附剂上的吸附约在 2 h 达到平衡。吸附动力学可以用准二级动力学方程可以较好的描述。吸附等温线结果表明,该生物吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附用方程 Langmuir 拟合效果较好。改性后丝瓜络吸附铜离子的能力增强,将为含重金属铜离子的污水处理提供一种新的生物吸附剂。

参考文献

- [1] 罗学刚. 生物质基重金属吸附材料的制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [2] 滕艳华,李宏燕,陆曼,等. 改性丝瓜络对铜离子吸附的研究[J]. 化工新型材料, 2015(2): 126-128.
- [3] 宋娟娟. 农业有机废物吸附废水中 Cr(VI)、 Cu^{2+} 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [4] 李慧芝,许崇娟,庄海燕,等. 柠檬酸丝瓜络制备方法及应用: CN 201110276244. 9[P]. 2012-05-02.
- [5] 毛金浩,刘引峰,杨红,等. 丝瓜络的化学改性及其对金属离子的吸附[J]. 水处理技术, 2008, 34(7): 46-50.
- [6] 冯宁川,郭学益,梁莎,等. 橘子皮化学改性及其对 Cu(II) 离子的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): 148-154.
- [7] 邓烁,姜彬慧,刘日辉,等. 改性玉米芯法吸附水中 Zn^{2+} 的研究[J]. 环境保护前沿, 2013(3): 138-143.
- [8] 夏璐,胡伊旭,张博涵. 螯合木屑黄原酸盐对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附平衡与动力学研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(18): 5255-5259.
- [9] 徐化方,徐彭,龚碧凯. 原子吸收分光光度计操作规程探析[J]. 科技情报开发与经济, 2011, 21(2): 182-184.
- [10] 李楠,吕美,齐森,等. 改性玉米芯吸附污水中重金属的研究[J]. 粮食加工, 2014(5): 61-63.
- [11] ZHU Z F, WANG M. Effects of starch maleation and sulfosuccination on the adhesion of starch to cotton and polyester fibers[J]. Journal of adhesion science and technology, 2014, 28(10): 935-949.

分析及指纹图谱构建[J]. 西南农业学报, 2016, 29(3): 491-497.

- [13] 王平盛,虞富连. 中国野生大茶树的地理分布、多样性及其利用价值[J]. 茶叶科学, 2002, 22(2): 105-108.
- [14] 陈亮,杨亚军,虞富连,等. 茶树种质资源描述规范和数据标准[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [15] 陈亮,吕波,虞富连,等. 植物新品种特异性、一致性和稳定性测试指南茶树: NY/T 2422—2013[S]. 北京: 中国农业出版社, 2013.
- [16] 陈亮,阿波斯托利季斯·泽诺,陈宗懋. 世界茶树育种: 成就、挑战与前景[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2012: 186-193.
- [17] CHEN L, YAO M Z, WANG X C, et al. Tea genetic resources in China[J]. International journal of tea science, 2012, 8(2): 55-64.
- [18] 刘本英,宋维希,孙雪梅,等. 云南茶树种质资源的整理整合及共享利用[J]. 西南农业学报, 2011, 24(2): 805-812.
- [19] 马玲,蒋会兵,何青元,等. 云南文山州古茶树资源调查和分析[J]. 西南农业学报, 2017, 30(8): 1732-1738.
- [20] 马玲,杨方慧,蒋红旗,等. 云南省勐海县野生大茶树表型多样性分析[J]. 西南农业学报, 2018, 31(2): 253-258.
- [21] 曹雨,乔大河,赵华富,等. 25 份贵州镇宁野生茶树种质资源的表型及生化组分多样性分析[J]. 中国农学通报, 2018, 34(14): 81-88.
- [22] 秦磊,王云龙,梁涤,等. 云南景洪与昌宁茶树木材构造特征比较[J]. 西南林业大学学报, 2019, 39(3): 172-175.
- [23] 陈红伟,汪云刚,陈勇,等. 云南红花茶树资源调查简报[J]. 热带农业科学, 2015, 35(7): 51-53.
- [24] 何祖普. 以云南省为谈例我国古茶树和古茶园的法律保护机制[J]. 福建茶叶, 2016(4): 280-281.
- [25] 李江龙. 景洪市古茶树保护现状及对策[J]. 绿色科技, 2015(4): 147-148.