

表面活性剂改性巴旦木壳 对阴阳离子染料的吸附研究

楚刚辉* 阿依古扎力汗·麦麦提

(新疆特色药食用植物资源化学实验室,喀什大学化学与环境科学学院,喀什 844006)

摘 要 采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在超声条件下制备了改性巴旦木壳,并对其用于阴阳离子染料的吸附进行了研究。以苋菜红为研究对象,考察了 pH、吸附时间、离子强度和染料初始浓度对吸附效果的影响。结果表明,超声 30min 就可以实现 CTAB 改性巴旦木壳的制备,其对 4 种阴阳离子染料均具有良好的脱色效果,但对阴离子染料的脱色结果更好。以苋菜红为模型,显示改性巴旦木壳在中性或弱碱性条件下振荡吸附 10min 即可实现对苋菜红具有良好的脱色效果,离子强度对吸附有一定影响。吸附等温线研究表明,该吸附适配于 Langmuir 等温吸附模型,改性巴旦木壳对苋菜红的最大吸附量为 13.7mg/g,并且,甲醇可以将改性巴旦木壳上吸附的苋菜红完全洗脱。鉴于 CTAB 改性巴旦木壳的简便制备方法及对阴阳离子染料良好的脱色性能,可推荐用于废水中阴阳离子染料的去除。

关键词 十六烷基三甲基溴化铵,改性,巴旦木壳,苋菜红,吸附

Study on adsorption of anionic and cationic dyes on surfactant modified badam shell

Chu Ganghui Ayiguzhalihan Mamat

(Xinjiang Laboratory of Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of
Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar 844006)

Abstract Modified badam shell was prepared on ultrasonic wave by surfactant-cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), and its adsorption capability for anionic and cationic dyes was studied. Amaranth was selected as researched model, the effects of pH, adsorption time, ionic strength and its original concentration were also investigated. The results showed that the modified badam shell can be prepared by ultrasonic wave of 30 min, and its adsorption efficiency was all obvious for 4 types of anionic and cationic dyes, especially for anionic dye. Amaranth was used as a model of an anionic dye, and its adsorption capacity on modified badam shell was very obvious with vibration of 10 minutes at neutral or weak base condition. Nevertheless, the adsorption was affected definitely by ionic strength. The results of adsorption isotherm showed that the adsorption can be described by Langmuir model with a maximum adsorption of 13.7 mg/g for amaranth. In addition, amaranth on modified badam shell can be eluted absolutely by methanol. Due to the facile synthesis process and decolorization performance, the modified badam shell could be recommended as an adsorbent for the removal of anionic and cationic dyes.

Key words cetyl trimethylammonium bromide, modification, badam shell, amaranth, adsorption

染料在食品、纺织、造纸等行业存在着广泛的应用,产生了大量的染料废水,这些废水中的染料具有成分结构复杂、高稳定性、抗氧化和不易生物降解等特点^[1],是难以治理的工业废水之一。若染料废水不经处理直接大量排放到水环境中,会破坏水生

物环境,甚至还威胁到人类的健康。染料废水即使浓度小至 1mg/L,也会降低水的透光能力,以致对水生生物的光合作用造成影响^[2]。研究发现,一些染料及其代谢产物可能具有一定的毒性和致癌、致突变的特性,严重影响到了人类的健康^[3-5]。目前与

絮凝^[6]、氧化^[7]、膜分离^[8]等处理染料废水的方法相比,吸附法因为具有操作简单、良好的处理效果而被广泛研究应用,而高效廉价的吸附剂的开发则是吸附技术的关键环节^[9]。本研究以新疆坚果废弃物巴旦木壳为载体通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性制备了廉价的染料吸附材料,并把它用于阴阳离子染料的吸附研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验用巴旦木壳,取自新疆喀什,自来水清洗后晾干、粉碎;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、苋菜红、日落黄、罗丹明、甲基紫,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化钠、无水乙醇、盐酸和氢氧化钠均为分析纯试剂。

高速离心机(SF-TDL-5A型),上海菲恰尔分析仪器有限公司;多用调速振荡器(HY-2型),苏省金坛市医疗仪器厂;双频声控超声波(KQ-200VDB型),昆山市超声波仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A型),上海一恒科学仪器有限公司;电动搅拌器(JJ-1型),金坛市顺华仪器有限公司;压片机(DF-4型),天津市港东科技发展有限公司;红外光谱仪(IR-200型),美国 Thermo 公司;双光束紫外-可见分光光度计(TU-1900型),北京普析通用仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CTAB 改性巴旦木壳的制备

巴旦木壳的处理:称取 40g 粉碎后的巴旦木壳加入到带有搅拌装置的三颈瓶中,电动搅拌下加入 200mL 乙醇和 200mL 1% 的 NaOH,然后,在常温下搅拌 24h,离心,用蒸馏水洗到中性,再用乙醇洗两次,80℃干燥 12h。

参考文献^[10]的方法并作适当修订,对巴旦木壳进行表面活性剂改性。称取 2.7g CTAB 在 200mL 水中超声溶解,加入 20g 处理后的巴旦木壳,60℃超声 30min,离心,用蒸馏水洗涤 3 次,再用乙醇洗涤 2 次,在 80℃干燥 12h,即得 CTAB 改性巴旦木壳。

1.2.2 苋菜红模拟废水的吸附

以苋菜红为研究对象,在 5mL 离心管中加入 100mg 改性巴旦木壳,再加入 10mg/L 的苋菜红溶液,常温下于振荡器中振荡吸附 10min,离心,取上清液于 522nm 波长处测定吸光度,用式(1)计算苋菜红的脱色率 $D(\%)$ 。

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 和 A 分别为吸附前后苋菜红的吸光度。

静态吸附的吸附量 Q_e 计算如式(2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q_e 为改性巴旦木壳对苋菜红的吸附量,mg/g; C_0 为苋菜红初始浓度,mg/L; C_t 为苋菜红吸附后平衡浓度,mg/L; V 为苋菜红溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 改性巴旦木壳的红外光谱分析

用傅里叶变换红外光谱仪分别检测 CTAB 改性前后的巴旦木壳,样品和纯 KBr 以质量比 1:100~200 进行压片,红外光谱结果如图 1 所示。

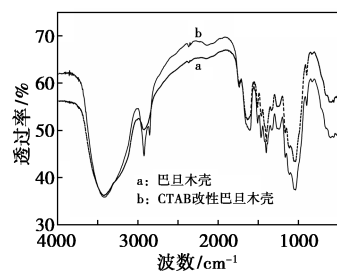


图1 改性前后巴旦木壳的红外光谱图

在图 1 中,改性巴旦木壳中出现了 2926、2856 cm^{-1} 吸收峰,较强,这分别是甲基、亚甲基的伸缩振动峰,而巴旦木壳在这些位置信号相对较弱。再从 1400、1460 cm^{-1} 峰位增强的吸收峰进一步印证了甲基、亚甲基的出现。这些吸收峰的变化表明,CTAB 的碳链已经连接到巴旦木壳表面。

2.2 改性巴旦木壳对阴阳离子染料的吸附

为了考察改性巴旦木壳对阴、阳离子染料的吸附情况,选择了 4 种阴、阳离子染料进行吸附实验。纯净水配制如下染料溶液:(a)甲基紫(5mg/L);(b)罗丹明 B(4mg/L);(c)日落黄(10mg/L);(d)苋菜红(10mg/L)。上述每种染料溶液分别取 4mL 按照 1.2.2 项的操作进行吸附实验,并把改性巴旦木壳和巴旦木壳本身的吸附结果进行对比,这 4 种染料溶液吸附前后的紫外-可见光谱图见图 2。从每一种染料吸附前、后的吸收光谱可以看出,改性巴旦木壳对这 4 种染料均具有良好的脱色作用,特别是对阴离子染料(苋菜红、日落黄)的吸附效果更好。巴旦木壳本身对阴离子染料(苋菜红、日落黄)几乎

不吸附,只对阳离子染料(甲基紫、罗丹明 B)表现出一定的吸附效果,但从 200~500nm 范围内吸附后增加的吸收峰,说明吸附后的水样中析出了巴旦木壳中的一些有机物,造成了一定的二次污染。结果表明,改性巴旦木壳对这 4 种阴、阳离子染料吸附脱色效果均较好,但更能彻底地吸附阴离子染料,而且克服了巴旦木壳本身的吸附缺陷。因此,选择以阴离子染料苋菜红为染料吸附研究模型进行改性巴旦木壳的吸附影响因素及吸附能力研究。

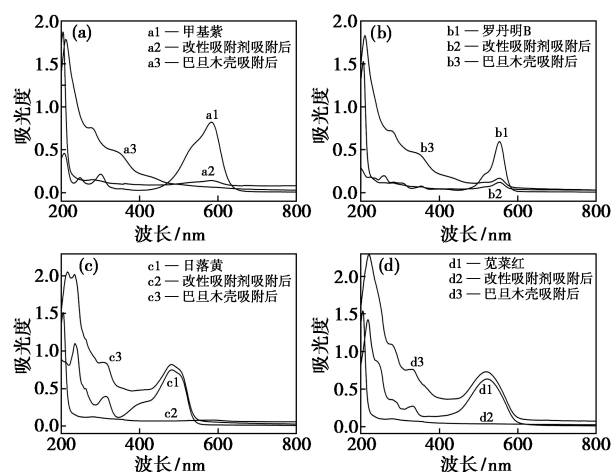


图 2 4 种染料吸附前后的紫外-可见光谱图

[(a) 甲基紫(5mg/L); (b) 罗丹明 B(4mg/L);
(c) 日落黄(10mg/L); (d) 苋菜红(10mg/L)]

2.3 改性巴旦木壳对染料吸附的影响因素分析

2.3.1 pH 对染料吸附的影响

常温下,分别将 100mg 改性巴旦木壳加入到一系列的 5mL 离心管中,分别加入 pH 为 2、4、6、7、8、10 的 10mg/L 苋菜红溶液 4.0mL,密塞,振荡吸附 10min。离心,上清液于 522nm 波长处测定吸光度,计算吸附率,结果见图 3。由图 3 可以看出, $\text{pH} < 7$ 时,吸附率随着 pH 逐渐增加, pH 在 7~8 之间的吸附率基本不变且最大, $\text{pH} > 8$ 时,吸附率又缓慢下降。因此,选择中性或弱碱性条件下进行吸附实验。

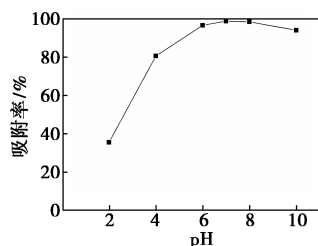


图 3 pH 对吸附的影响

2.3.2 时间对甲基蓝吸附的影响

常温下,分别将 100mg 改性巴旦木壳、纯水配

制的 10mg/L 苋菜红溶液 4.0mL 加入到一系列的 5mL 离心管中,密塞,依次振荡吸附 2、5、10、20、40、60、90、120min,检测吸附率,考察不同吸附时间对吸附率的影响,结果见图 4。由图 4 可以看出, 10min 即可达到完全吸附,故选择 10min 作为最佳吸附时间。

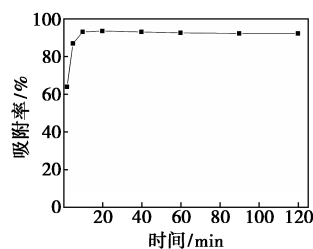


图 4 吸附时间对吸附的影响

2.3.3 离子强度对吸附能力的影响

为了考察离子强度对吸附能力的影响,以不同浓度的 NaCl 考察吸附率。分别配制含有 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mol/L NaCl 的 10mg/L 苋菜红溶液,各取 4.0mL 加入事先装有 100mg 改性巴旦木壳的一系列 5mL 离心管中,密塞,振荡吸附 10min,检测吸附率,考察不同离子强度对吸附率的影响,结果见图 5。由图 5 可以看出,离子强度的增加使苋菜红的吸附率有较大幅度的降低,对苋菜红的吸附具有明显的不利影响。

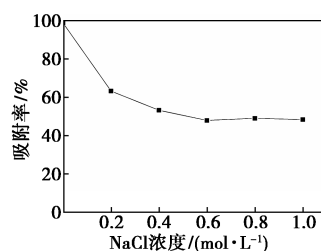


图 5 离子强度对吸附能力的影响

2.4 吸附等温实验

分别取 4.0mL 浓度为 20、50、70、100、150、200、300、400、500mg/L 的苋菜红溶液,加入事先装有 100mg 改性巴旦木壳的一系列 5mL 离心管中,密塞,放于振荡器中振荡 10min,按照 1.2.2 的方法检测吸附量 Q_e ,绘制吸附等温线。吸附等温线反映的是所研究的吸附剂与被吸附物之间的相互作用机理。

通过绘制吸附量 Q_e 对初始浓度 C_0 的关系曲线,得到吸附等温线,结果见图 6。由图可以看出,随着初始浓度的增加,吸附量也随之增加,当初始浓度为 400mg/L 以上时吸附量基本达到饱和。然后

考察吸附是否附和 Langmuir 等温吸附模型^[11], 通过绘制 C_t/Q_e 对 C_t 的关系曲线, 见图 6 次级图, 显示具有良好的线性关系 ($y = 0.073x + 0.494$, $r = 0.9968$), 说明该吸附作用适配于 Langmuir 等温吸附, 由此线性方程的斜率可得到苋菜红的最大吸附量为 13.70 mg/g 。

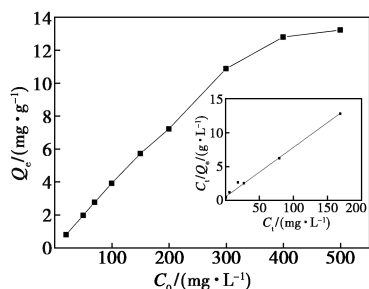


图6 苋菜红的吸附等温线图
(小图为局部放大图)

2.5 洗脱方法研究

为了便于染料的再回收, 考察了 CTAB 改性巴旦木壳吸附苋菜红染料后的洗脱方法。以 1.2.2 的方法进行苋菜红的吸附实验, 倾析法分离出吸附后上清液, 将吸附苋菜红后的改性巴旦木壳尝试采用甲醇洗脱。将 4 mL 甲醇加入到上述含有吸附实验后的改性巴旦木壳的 5 mL 离心管中, 密塞, 振荡吸附 10 min , 离心, 洗脱上清液的紫外-可见光谱分析结果见图 7。可以看出, 甲醇可以将改性巴旦木壳上吸附的苋菜红完全洗脱下来。

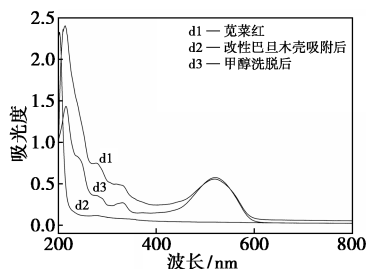


图7 甲醇洗脱上清液紫外-可见光谱图

3 结论

通过超声法实现了 CTAB 对巴旦木壳的改性, 并将其作为吸附剂用于阴、阳离子染料的吸附研究。研究发现, 改性巴旦木壳对阴、阳离子染料(甲基紫、罗丹明 B、苋菜红和日落黄)均具有良好的吸附效果, 尤其对阴离子染料(苋菜红、日落黄)的吸附效果更好, 而且克服了巴旦木壳本身的吸附缺陷。以苋

菜红为研究对象, 考察了 pH、离子强度、吸附时间对改性巴旦木壳的吸附能力的影响, 发现在中性或弱碱性条件下, 常温振荡吸附 10 min , 即可实现对苋菜红的良好吸附, 但离子强度对吸附有一定干扰。通过绘制吸附等温线, 得出改性巴旦木壳对苋菜红的最大吸附量为 13.7 mg/g , 甲醇可以实现将改性巴旦木壳上吸附的苋菜红完全洗脱。结果表明, CTAB 改性巴旦木壳可以作为一种有效的染料吸附剂, 推荐用于染色废水的处理。

参考文献

- [1] Culp S J, Blankenship L R, Kuserwitt D F, et al. Toxicity and meta-bolism of malachite green and leucomalachite green during short-term feeding to Fischer 344 rats and B6C3F1 mice [J]. Chem Biol Interact, 1999, 122(3): 153-170.
- [2] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 70-80.
- [3] Chen K C, Wu J Y, Huang C C, et al. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 101(3): 241-52.
- [4] 刘厚田, 杜晓明. 藻菌系统降解偶氮染料的机理研究 [J]. 环境科学学报, 1993, 13(3): 332-338.
- [5] 冯翔, 廖银章, 李旭东, 等. 印染废水生物处理技术的进展 [J]. 印染, 2006, 32(15): 48-51.
- [6] 张秀菊, 郑少杰, 林志丹, 等. 聚丙烯酰胺-锂藻土复合水凝胶吸附处理模拟印染废水 [J]. 化工环保, 2012(4): 283-286.
- [7] Malik P K, Saha S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen-peroxide using ferrous ion as catalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2003(3): 241-250.
- [8] Ciardelli G, Corsi L, Marucci M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry [J]. Resources Conservation Recycling, 2000, 31(2): 189-197.
- [9] 梁琼, 汤斌斌, 杨胜祥, 等. 改性山核桃外果皮炭对碱性染料的吸附特性研究 [J]. 工业水处理, 2016, 36(2): 51-54.
- [10] Huang J, Liu Y, Jin Q, et al. Adsorption studies of a water soluble dye, reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 541-8.
- [11] 楚刚辉. 4-十二烷基苯胺改性 SiO_2 多孔吸附剂的合成及用于阴阳离子染料的去除研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 164-166.

收稿日期: 2017-04-29

修稿日期: 2017-06-12