

羧甲基化沙柳木粉的制备及其吸附性能研究

扈佳琪 王 丽*

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院,呼和浩特 010018)

摘 要 以沙柳木粉为原料,采用无水乙醇、氢氧化钠、氯乙酸对沙柳木粉改性,制备羧甲基化沙柳木粉(CMS)。研究氢氧化钠浓度、羧甲基化反应时间和反应温度等制备条件对 CMS 吸附铅离子(Pb^{2+})的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和 X 射线衍射(XRD)等表征手段对 CMS 的微观结构进行分析。研究结果表明:在氢氧化钠浓度为 15%,羧甲基化反应时间为 2h,反应温度为 60℃条件下,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 71.55mg/g。改性后的沙柳木粉表面变得疏松,呈现多孔的网状结构,沙柳木粉被羧甲基化了。

关键词 沙柳,羧甲基化,吸附,表征, Pb^{2+}

Preparation and adsorption of carboxymethyl salix psammophila powder

Hu Jiaqi Wang Li

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University,
Hohhot 010018)

Abstract The carboxymethyl salix psammophila powder(CMS) was prepared by salix psammophila as raw material, anhydrous ethanol, sodium hydroxide and chloroacetic acid as the reaction reagent. The effects of preparation conditions such as sodium hydroxide concentration, carboxymethylation reaction time and temperature on the adsorption properties of CMS for lead ion (Pb^{2+}) were studied. The microstructure of CMS was characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier infrared spectrometer (FT-IR) and X-ray diffractometer (XRD). The results showed: the adsorption capacity of CMS reached a maximum of 71.55mg/g as the concentration of sodium hydroxide was 15%, the reaction time was 2h and temperature was 60℃. The characterization results showed that the powder was carboxymethylated by $-\text{CH}_2\text{COOH}$, and the surface of CMS became loose and showed a porous network structure.

Key words salix psammophila, carboxymethylation, adsorption, characterization, Pb^{2+}

土地重金属污染将严重降低耕地和农产品的品质,并对环境造成严重的破坏^[1]。在电池制造业、印刷业及玻璃制造业等生产过程中都会产生大量的含铅(Pb)废水^[2],Pb 即使在很低浓度时也会对神经系统、生殖系统、肝脏及大脑等产生非常严重的危害^[3-5]。因此,Pb 污染必须引起我们的重视。常见的水中重金属处理方法有化学沉淀法、铁氧体法和植物富集法等^[6],其中利用天然生物质材料作为吸附剂处理含重金属溶液即生物质吸附法受到越来越多的关注。天然生物质吸附剂来源较广、成本低廉、吸附速度快和吸附量大^[7-9]。生物质吸附剂主要包括活性炭类、黏土类、工业废物类和农业废料类等,

其中树叶、果皮、树皮和木屑等材料因含有大量的活性官能团,在废水处理中已取得一些研究进展。

沙柳,属杨柳科柳属植物,在我国内蒙古局部地区广泛分布。沙柳富含纤维素、半纤维素和木质素,沙柳木粉中纤维素含量为 36.95%,综合纤维素含量为 71.92%,木质素含量为 24.77%,并含有大量以羟基为代表的活性成分^[10]。多年来,林木生物质资源及其化学品的开发利用成为科研人员的研究热点^[11]。羧甲基化反应是醚化技术的一种,许多科研人员将多糖如纤维素^[12]、淀粉^[13]和壳聚糖^[14]等通过羧甲基化反应制备了其衍生物。张东北等^[15]对杉木木粉羧甲基化产物及其高吸水性树脂特性进行

基金项目:内蒙古自然科学基金(2016MS0210);内蒙古农业大学优秀青年科学基金(2014XYQ-12)

作者简介:扈佳琪(1992-),男,硕士,主要研究方向为水环境污染物的处理。

联系人:王丽(1978-),女,博士,教授,主要从事生物质吸附材料的制备、结构及性能研究。

了研究,研究表明,杉木木粉羧甲基化后,纤维素和半纤维素中引入了大量的羧甲基。闫永海^[16]对棉织物和粘胶纤维进行羧甲基化改性,用改性后的棉织物粘胶纤维进行重金属离子性能研究,证明改性材料具有很好的吸附和解吸能力。赵鹏等^[17]对倒卵叶五加多糖的羧甲基化工艺及抗氧化性进行了研究,结果表明,羧甲基化倒卵叶五加多糖的取代度达到 0.557,优化条件下得到羧甲基化倒卵叶五加多糖的抗氧化性有了明显的改善。Wang 等^[18]制备了不同羧甲基取代度和分子量的羧甲基化淀粉,将这些羧甲基化淀粉用作绿色防垢剂,用来抑制碳酸钙的形成和生长,同时研究了羧甲基取代度和分子量对阻垢性能的影响,结果表明羧甲基化淀粉取代度的提高和分子量的降低能够抑制碳酸钙晶体的形成,并提高阻垢效率。本研究以沙柳木粉为原料,以无水乙醇、氢氧化钠和氯乙酸为反应试剂,对其进行羧甲基化改性,研究羧甲基化沙柳木粉(CMS)的制备条件对其吸附铅离子(Pb^{2+})性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

沙柳(刨花粉碎过 200 目筛,干燥至绝干备用),内蒙古鄂尔多斯新街治沙站;氢氧化钠、冰乙酸,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;一氯乙酸(分析纯),天津市北联精细化学品开发有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;硝酸铅(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;六次甲基四胺(分析纯),天津市盛奥化学试剂有限公司。

高速多功能粉碎机(RHP-400 型),浙江省永康市金穗机械制造有限公司;水浴恒温振荡器(SHA-C 型),金坛市荣华仪器制造有限公司;离心机(H2050R 型),长沙湘仪离心机仪器有限公司;双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;pH 计(STARTER 3100 型),奥豪斯仪器(上海)有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海善志仪器设备有限公司。傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Tensor 27 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜,(SEM, 6701 型),日本 JSM 公司;X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型),日本岛津公司。

1.2 CMS 的制备

采用高速多功能粉碎机(RHP-400 型,浙江省

永康市金穗机械制造有限公司)将沙柳刨花粉碎,过 200 目筛子,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海善志仪器设备有限公司)烘干得到绝干状态的沙柳木粉。称取 2.0g 沙柳木粉在氢氧化钠溶液(浓度分别为 5%、10%、15%、20%、30%)中浸泡 12h,过滤抽干后移入三口烧瓶中,加入 20mL 无水乙醇并搅拌均匀,将 2.0g 氯乙酸分 3 次加入三口烧瓶中,在室温条件下反应 30min 后,在一定温度下(分别为 30℃、45℃、60℃、75℃、90℃)反应一定时间(分别为 0.5h、1h、2h、4h、6h、8h、10h),反应结束后过滤抽干,将产物溶于 10mL 蒸馏水中,与蒸馏水 1:1(体积配合比)混合,醋酸将其 pH 调至 7.0 后,倒入 100mL 无水乙醇中,在布氏漏斗中浸泡 15min 后抽滤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海善志仪器设备有限公司)85℃真空干燥 2h 后,采用研钵研磨成粉体,即得到 CMS。

1.3 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Tensor 27 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,KBr 压片处理。采用扫描电子显微镜,(SEM, 6701 型,日本 JSM 公司)对样品的形貌进行观察,样品做喷金处理。采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型,日本岛津公司)对样品进行测试。

采用双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型,北京普析通用仪器有限责任公司)测试样品吸附后溶液中 Pb^{2+} 的浓度,配置浓度为 900mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,移取 50mL Pb^{2+} 溶液于锥形瓶中,用适量的缓冲溶液将 Pb^{2+} 溶液调节到一定的 pH,加入 CMS 吸附 Pb^{2+} 达到饱和,采用离心机(H2050R 型,长沙湘仪离心机仪器有限公司)6000r/5min,将吸附剂和 Pb^{2+} 溶液分离。

吸附量(Q_e)计算见式(1)。

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

式中, Q_e 为吸附量,mg/g; C_e 为吸附后溶液中剩余 Pb^{2+} 的浓度,mg/L; C_0 为 Pb^{2+} 溶液的初始浓度,mg/L; M 为吸附剂的用量,g; V 为 Pb^{2+} 溶液的体积,L。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对 CMS 吸附性能的影响

2.1.1 氢氧化钠溶液浓度对吸附的影响

在羧甲基化反应时间为 2h,反应温度为 60℃条件下,氢氧化钠浓度对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响见

图 1。从图可以看出,随着氢氧化钠浓度的增大,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量呈现先升高后下降的态势,在氢氧化钠浓度为 15% 条件下,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 71.55mg/g。这是因为羧甲基化反应是在一定的碱性条件下进行的,但碱性过高时又会中和一定的氯乙酸,不利于羧甲基化反应^[19]。

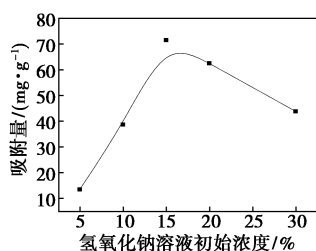


图 1 氢氧化钠浓度对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响

2.1.2 反应时间对吸附的影响

在氢氧化钠浓度为 15%, 反应温度为 60℃ 条件下,羧甲基化反应时间对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响见图 2。从图可以看出,随着羧甲基化反应时间的增加,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量呈现先增大后略有下降的态势,在羧甲基化反应时间为 2h 条件下,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 71.55mg/g。这可能是因为在短时间内氯乙酸无法和沙柳木粉完成充分的取代反应,但是反应时间过长容易引发副反应(氯乙酸与水的中和以及水解反应),导致羧甲基化程度减小^[20],减弱了 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附。

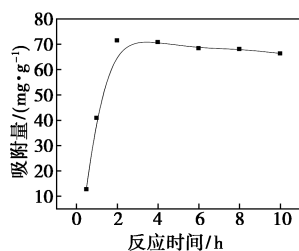


图 2 反应时间对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响

2.1.3 反应温度对吸附的影响

在氢氧化钠浓度为 15%, 羧甲基化反应时间为 2h 条件下,反应温度对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响见图 3。从图可以看出,随着反应温度的升高,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量呈先升高后下降的态势,在反应温度为 60℃ 条件下,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量最大达到 71.55mg/g。这可能是随着反应温度的升高,羧甲基化反应速率加快,羧甲基化程度增大,但温度超过 60℃ 以后,氯乙酸的水解也加快,氯乙酸利用率降低,不利于羧甲基化反应进行^[21]。

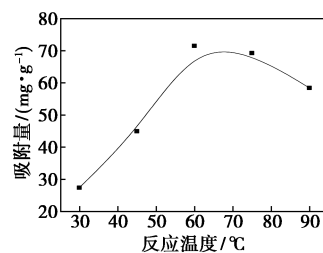


图 3 反应温度对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响

2.2 SEM 分析

沙柳木粉(a)和 CMS(b)的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,沙柳木粉的表面比较平滑致密;从图 4(b)可以看出,经过羧甲基化改性之后的 CMS 表面疏松多孔,这种改性之后疏松多孔的表面结构有利于对 Pb^{2+} 的吸附。

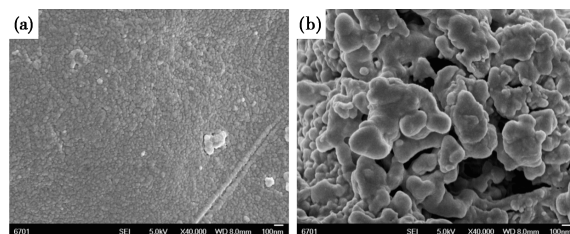


图 4 沙柳木粉(a)和 CMS(b)的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

沙柳木粉和 CMS 的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出,沙柳木粉在 3300cm⁻¹ 处是—OH 伸缩振动吸收峰,在 2900cm⁻¹ 处是—CH₂—伸缩振动吸收峰,在 1623cm⁻¹ 处是羧基的特征吸收峰,在 1535cm⁻¹ 和 1490cm⁻¹ 处是 C=O 的特征吸收峰,在 1390cm⁻¹ 处是 CH₂—OH 的伸缩振动峰,在 1190cm⁻¹ 处是 C—O—C 的伸缩振动峰;CMS 在 3300cm⁻¹、2900cm⁻¹、1490cm⁻¹ 及 1190cm⁻¹ 处的特征吸收峰显著增强,在 1715cm⁻¹ 处新出现了一CO—的特征吸收峰,在 1623cm⁻¹、1535cm⁻¹ 及 1390cm⁻¹ 处的特征吸收峰也有所增强,并分别向高波数 1633cm⁻¹、1560cm⁻¹ 及 1402cm⁻¹ 处移动。由此,可以说明沙柳木粉已被羧甲基化了^[22]。

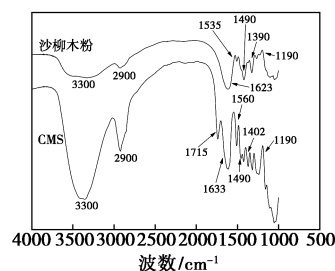


图 5 沙柳木粉和 CMS 的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

沙柳木粉和 CMS 的 XRD 谱图见图 6。从图可以看出,CMS 在 $2\theta=14.99^\circ$ 和 24.38° 附近的反射峰显著降低,在 $2\theta=26.58^\circ$ 的反射峰强度变强,在 $2\theta=29.86^\circ$ 的反射峰消失,说明沙柳木粉经羧甲基化改性后破坏了它的晶体结构,且 $2\theta=21.99^\circ$ 附近反射峰的形状变宽,这和陈明凤^[23]报道的纤维素的去结晶化结果一致。结果表明:羧甲基化改性的 CMS 结晶度降低,提高了 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附性能。

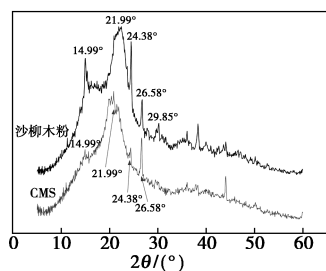


图 6 沙柳木粉和 CMS 的 XRD 谱图

3 结论

以沙柳木粉为原料,采用无水乙醇、氢氧化钠、氯乙酸对沙柳木粉改性,成功制得 CMS。研究结果表明:(1)制备条件对 CMS 吸附 Pb^{2+} 的影响:CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量随着氢氧化钠浓度增大、羧甲基化反应时间的增加和反应温度升高,均呈先升高后降低的态势,在氢氧化钠浓度为 15%,羧甲基化反应时间 2h,反应温度 60°C 条件下,CMS 对 Pb^{2+} 的吸附量为 71.55mg/g ;(2)羧甲基化后的沙柳木粉形成了疏松多孔的网状结构,沙柳木粉羧甲基化后,其结构引进了大量的羧甲基,羧甲基化反应破坏了沙柳木粉的晶体结构,导致 CMS 的结晶度降低,提高了 CMS 对 Pb^{2+} 的吸附性能。

参考文献

[1] 中国工程院,环境保护部.中国环境宏观战略研究[M].北京:中国环境科学出版社,2011,12-98.

[2] Wang L, Zhang J P, Wang A Q. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite composite[J]. Desalination, 2011, 266(1/3):33-39.

[3] Huang J H, Liu Y F, Wang X G. Selective sorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay[J]. J Hazard Mater, 2008, 160(2/3):382-387.

[4] Xue A, Zhou S, Zhao Y, et al. Adsorption of reactive dyes from

aqueous solution by silylated attapulgite[J]. Appl Clay Sci, 2010, 48(4):638-640.

[5] Zou X H, Pan J M, Ou H X, et al. Sorptive removal of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ from aqueous solution by chitosan/attapulgite composite: equilibrium, thermodynamics and kinetics [J]. Chem Eng J, 2011, 167(1):112-121.

[6] 黄海涛,梁延鹏,魏彩春,等.水体重金属污染现状及其治理技术[J].轻工科技,2009,5(5):99-100.

[7] 李增新,薛淑云.廉价吸附剂处理重金属离子废水的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(1):6-11.

[8] 周殷,胡长伟,李鹤,等.柚子皮吸附剂的物化特性研究[J].环境科学与技术,2010,33(11):87-91.

[9] 陈瑛,金叶飞,王秀琴,等.水葫芦各部位富集能力的研究[J].环境保护科学,2004,30(123):31-35.

[10] 黄明星.沙柳制备微晶纤维素的工艺研究[D].郑州:郑州大学,2014.

[11] 陈强,黄萍,罗彦卿,等.林木生物质化学品的开发利用研究进展[J].生物质化学工程,2012,46(6):40-46.

[12] Zhou H Y, Cao P P, Li J B, et al. Preparation and release kinetics of carboxymethyl chitosan/cellulose acetate microspheres as drug delivery system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(26):26-32.

[13] Szychaj T, Wilpiszewska K, Zdanowicz M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: synthesis, characterization and application[J]. Starch Stärke, 2013, 65(1/2):22-33.

[14] Narayanan D, Jayakumar R, Chennazhi K P. Versatile carboxymethyl chitin and chitosan nanomaterials: a review[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine & Nanobiotechnology, 2014, 6(6):574-598.

[15] 张东北,汪和木,赵忠北,等.杉木木粉羧甲基化产物及其高吸水树脂特性的研究[J].浙江林业科技,2010,30(4):1-5.

[16] 闫永海.棉织物羧甲基化改性工艺研究[D].青岛:青岛大学,2013.

[17] 赵鹏,张婷婷,宋道,等.倒卵叶五加多糖的羧甲基化工艺及抗氧化性[J].化工进展,2015,34(1):219-223.

[18] Wang Yawen, Li Aimin, Yang Hu. Effects of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its scale inhibition[J]. Desalination, 2017, 408:60-69.

[19] 朱昌玲,史劲松,孙达峰,等.羧甲基壳聚糖的制备及其在保鲜中的应用[J].南京野生植物研究院,2010,29(3):7-11.

[20] 王格慧,宋湛谦.多胺型整合棉纤维的制备与吸附性能研究[J].林产化学与工业,2000,20(2):9-12.

[21] 朱昌玲,史劲松,孙达峰,等.羧甲基壳聚糖的制备及其在保鲜中的应用[J].中国野生植物资源,2010,29(3):41-45.

[22] 张楠楠,朱平.羧甲基化改性纤维素医用敷料的制备与性能研究[D].武汉:武汉纺织大学,2013.

[23] 陈明凤.纤维素的去结晶[D].广州:华南理工大学,2011.

收稿日期:2017-06-28

修稿日期:2018-08-20