

降解壳聚糖/明胶复合微球的制备 及其对活性染料吸附性能研究

陈朝晖 王则臻 杨 超

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 以降解壳聚糖、明胶为原料,戊二醛等试剂为交联剂,采用反相悬浮交联法制备出一系列具有高效吸附解吸功能的球形复合吸附材料降解壳聚糖/明胶复合微球,通过扫描电子显微镜,研究了原料种类以及搅拌速度对微球粒径与形貌的影响,将其用于活性染料印染废水处理中,研究了吸附温度、吸附时间、降解壳聚糖的用量及吸附液 pH 的大小对活性染料吸附性能的影响。结果表明:制得的降解壳聚糖/明胶复合微球的球粒径小,形态圆整,在温度为 30℃、吸附时间为 40min、溶液 pH=4、微球制备时降解壳聚糖用量为 0.4g、降解壳聚糖:明胶质量配合比为 1:1 条件下,降解壳聚糖/明胶复合微球对活性黑 WM 的吸附容量达到 137.25mg/g,并具有较好的循环使用价值。

关键词 降解壳聚糖,微球,活性染料,吸附

Study on the preparation of degraded chitosan/gelatin microsphere and its adsorbing for reactive dye

Chen Zhaohui Wang Zezhen Yang Chao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract The degraded chitosan/gelatin composite microspheres with high adsorption-desorption function were prepared by the inverse suspension cross-linking reaction. The degraded chitosan and gelatin were used as raw materials and glutaraldehyde used as crosslinking agent. Scanning electron microscope (SEM) was used to study the effects of raw materials and stirring rate on the size and surface morphology of particle. The degraded chitosan/gelatin microspheres were used for treating waste water of reactive dyes. The adsorption influencing factor such as pH value, adsorption temperature, adsorption time and the adsorption content of microspheres were studied. The results showed that the prepared degradable chitosan/gelatin composite microspheres had small particle size and round shape. The adsorption capacity for reactive black WM reached 137.25mg/g when the temperature 30℃, the adsorption time 40min, pH 4, the degraded chitosan was 0.4g in prepared microspheres, and the ratio of degraded chitosan to gelatin was 1:1. The microspheres had good recycling value.

Key words degraded chitosan, microsphere, reactive dye, adsorption

亚麻织物对人体有良好的保健作用,能很好的隔离化学、辐射和粉尘等污染,在市场上受到了越来越多消费者的青睐。活性染料是亚麻织物染色过程中使用量最大的染料,由于上染率相对较低,生产中会产生大量的含染料废水,且造成染料的浪费,因此需要制备一种具有较高的吸附和解吸印染废水中活性染料的吸附材料。壳聚糖在自然界中储量丰富,是自然界中产量第二大多糖^[1-2]。近年来,以壳聚糖为原料制备废水处理剂的研究成为热点。黄剑明

等^[3]采用壳聚糖与活性炭进行混合处理,然后絮凝印染工业废水中的有色物质,达到脱色的目的。田澍等^[4]把壳聚糖季铵盐与聚合氧化铝进行混合处理,生成一种新的复合絮凝剂,实现了脱色率与浊度去除率相统一。而 Wang 等^[5-7]采用壳聚糖改性后将其作为造纸、食品等工业废水的净化剂。Donia 等^[8]发现具有磁性的化学改性壳聚糖可以回收溶液中的金离子(Au^{3+})和银离子(Ag^{+})。Fabris 等^[9]发现在对水的净化过程中壳聚糖絮凝剂比无机絮凝

基金项目:黑尼江省教育厅科学技术研究项目(12531777)

作者简介:陈朝晖(1970-),女,硕士,副教授,主要从事亚麻织物染整助剂研究。

剂用量要少的多。明胶无毒、环保,作为非常重要的天然生物高分子材料之一,已被广泛应用于食品、医药及化工领域^[10],Wan 等^[11-12]以明胶、壳聚糖等原料制备壳聚糖/明胶复合微球,该复合微球具有良好的对阴离子型染料的吸附与解吸功能^[13]。降解壳聚糖比壳聚糖的水溶性更佳,更能够表现出其阳离子表面活性剂的特性,本研究采用降解壳聚糖/明胶复合微球对印染废水中活性染料进行吸附,探究了制备、吸附条件对吸附效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

活性黑 WM,上海万得化工有限公司;壳聚糖(脱乙酰度>90%),国药集团化学试剂有限公司;降解壳聚糖(脱乙酰度>90%,聚合度 $n=8\sim 16$),实验室自制;明胶,青岛四方区化学试剂厂;戊二醛、液体石蜡,天津市凯通化学试剂有限公司;司班 80,上海大众制药厂。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),北京普析通用仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4300 型),日本 HITACHI 公司。

1.2 降解壳聚糖/明胶复合微球的制备

称取 0.4g 一定粘均分子量的降解壳聚糖溶解于 15mL 水中,称取明胶 1.8g 溶解于 8mL 水中,2 种溶液混合采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 20min 完全溶解后,加入 5.4g 司班 80 与 138mL 的液体石蜡混合均匀的油相溶液,在 50℃ 以一定的搅拌速率乳化 20min。乳化结束后,降温至 15℃ 冰水浴,加入 0.15mL 戊二醛,进行交联反应,3h 反应结束后,产物采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)3000r/min 离心 10min 后,将上层清液去掉,得到淡黄色固体,用含有 20% 异丙醇和 80% 丙酮混合溶液洗去淡黄色固体所吸附的液体石蜡,然后进行减压抽滤,得到的滤渣即为降解壳聚糖/明胶复合微球,收集产物采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)进行烘干,即制得降解壳聚糖/明胶复合微球(以下简称复合微球)。

1.3 样品的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型,北京普析通用仪器有限公司)对样品进行测试,KBr 压片,测定波长在 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 0.30 cm^{-1} 。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4300 型,日本 HITACHI 公司)对样品的形貌及粒径进行观察。

1.4 对染料吸附容量的测定

称取一定量复合微球吸附剂和一定体积的活性染料水溶液加入到有塞锥形瓶中,采用水浴恒温振荡器(THZ-82J 型,金坛市杰瑞尔电器有限公司)在一定振荡速率吸附一定时间,抽滤后取滤液测定染料吸光度,依据染料浓度与吸附量的关系公式(1),计算吸附容量。

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为吸附容量,mg/g; C_0 为染料初始浓度,mg/L; C_t 为 t 吸附时间的染料浓度,mg/L; m 为降解壳聚糖/明胶复合微球吸附剂的用量,g; V 为染料溶液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

复合微球的 SEM 图见图 1。从图可以看出,降解壳聚糖/明胶复合微球的粒径较小为 5 μm ,成球性相对较好,球体相对均匀,且复合微球表面比较光滑、圆整,色泽均匀,流动性好。

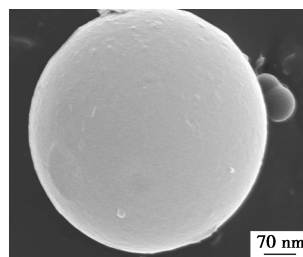


图 1 复合微球的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

明胶、降解壳聚糖和复合微球的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,降解壳聚糖的 O—H 及 N—H 伸缩振动吸收峰在 3423 cm^{-1} 处,糖苷键 C—O—C 伸缩振动吸收峰在 1093 cm^{-1} 处,在 1597 cm^{-1} 处为 N—H 弯曲振动吸收峰,复合微球在 1549 cm^{-1} 及 1449 cm^{-1} 处是明胶的较强特征吸收峰,同时 1597 cm^{-1} 处 N—H 弯曲振动吸收峰消失,在

1655 cm^{-1} 处形成非常强而尖的戊二醛与氨基反应形成的 Schiff 碱($-\text{C}=\text{N}-$)吸收峰。

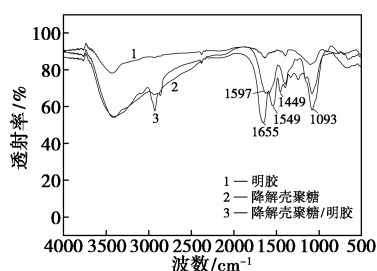


图 2 明胶、降解壳聚糖和复合微球的 FT-IR 谱图

2.3 对活性黑 WM 的吸附性能分析

2.3.1 不同吸附时间对吸附容量的影响

在 100mL 80mg/L 活性黑 WM 溶液中加入 0.05g 的复合微球(降解壳聚糖不同用量,降解壳聚糖与明胶的质量配合比为 1:1,下同),温度为 30℃,pH=4 条件下,不同吸附时间下复合微球对活性黑 WM 的吸附容量见图 3。从图可以看出,在吸附时间为 60min 内,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量呈快速增长态势,在吸附时间为 40min 条件下,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量达到 137.25mg/g,从 60min 至 120min,复合微球对活性染料 WM 的吸附容量呈缓慢增长态势,吸附速率明显变缓。综合考虑成本、效果等因素,吸附时间为 40min 较合适。

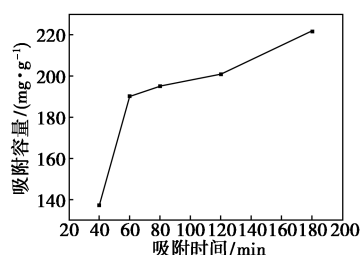


图 3 不同吸附时间下复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图

2.3.2 吸附温度不同对吸附性能的影响

在 100mL 80mg/L 活性黑 WM 溶液中加入 0.05g 的复合微球,pH=4,吸附时间为 40min 条件下,不同吸附温度下复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图见图 4。从图可以看出,随着吸附温度的升高,复合微球吸附活性黑 WM 的吸附容量呈逐步升高态势,在 30℃ 条件下,复合微球吸附活性黑 WM 的吸附容量达到 137.25mg/g,30℃ 以后至 70℃,吸附容量上升相对缓慢,70℃ 以后至 90℃,吸附容量呈快速增长态势,考虑到在处理染料废水能源消耗

状况,此类染料废水处理宜在染料废水排放初期,因此温度在 30℃ 较合适。

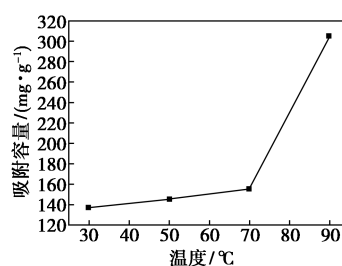


图 4 不同吸附温度下复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图

2.3.3 降解壳聚糖用量不同对吸附性能的影响

在 100mL 80mg/L 活性黑 WM 溶液中加入 0.05g 复合微球,温度为 30℃,pH=4,吸附 40min 条件下,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量见表 1。从表 1 可知,降解壳聚糖用量为 0.4g 条件下,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量为 137.25mg/g,随着制备复合微球时加入的降解壳聚糖用量的增加,制得的复合微球对活性黑 WM 的吸附容量呈增长态势。这是因为降解壳聚糖中的氨基是吸附阴离子活性黑 WM 的主要官能团,因此在制备复合微球的过程中提高降解壳聚糖的用量,能提高复合微球对活性黑 WM 的吸附容量。综合考虑成本等因素,降解壳聚糖用量为 0.4g 较合适。

表 1 不同降解壳聚糖用量下复合微球对活性黑 WM 的

吸附容量					
微球制备时降解壳聚糖用量/g	0.4	0.6	0.9	1.2	1.8
对活性黑 WM 的吸附容量/(mg·g ⁻¹)	137.25	167.89	206.24	244.01	276.75

2.3.4 pH 不同对吸附性能的影响

在 100mL 80mg/L 活性黑 WM 溶液中加入 0.05g 复合微球,温度为 30℃,吸附 40min,降解壳聚糖用量为 0.4g 条件下,pH 不同复合微球对活性黑 WM 的吸附容量见图 5。从图可以看出,随着 pH 逐渐提高,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量呈逐渐下降态势,在 pH=4 条件下,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量为 137.25mg/g,在 pH 超过 4 条件下,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量呈迅速下降态势。虽然 pH 越低,复合微球对活性黑 WM 的吸附容量越高,但是由于复合微球在强酸

条件下会发生水解反应,不利于复合微球的稳定而影响复合微球的重复使用次数,因此综合考虑 pH=4 较合适。

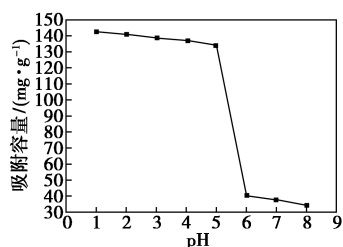


图 5 pH 不同复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图

2.4 复合微球的重复使用分析

在 100mL 80mg/L 活性黑 WM 溶液中加入 0.05g 复合微球,温度为 30℃,吸附 40min,降解壳聚糖用量为 0.4g, pH=4 条件下,使用次数不同复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图见图 6。从图可以看出,复合微球重复使用 7 次后,对活性黑 WM 的吸附容量从第 1 次的 137.25mg/g 下降到 95.74mg/g,吸附容量的下降率为 30.24%,因此复合微球具有良好的解吸性能,并能够多次重复使用。

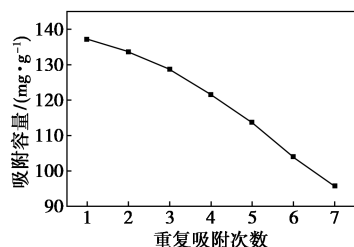


图 6 使用次数不同复合微球对活性黑 WM 的吸附容量图

3 结论

以降解壳聚糖、明胶为原料,戊二醛等试剂为交联剂,采用反相悬浮交联法成功制得降解壳聚糖/明胶复合微球。研究表明:(1)制得的降解壳聚糖/明胶复合微球的粒径小,形态圆整,色泽均匀,流动性好;(2)在活性黑 WM 溶液为 100mL 80mg/L,降解壳聚糖/明胶复合微球用量为 0.05g(降解壳聚糖用量为 0.4g,降解壳聚糖与明胶的质量配合比为 1:1),温度为 30℃,吸附时间为 40min, pH=4 条件

下,制得的降解壳聚糖/明胶复合微球对活性黑 WM 的吸附容量达到 137.25mg/g,具有较好的吸附性能;(3)降解壳聚糖/明胶复合微球对活性黑 WM 重复吸附 7 次后,吸附容量达到 95.74mg/g,具有较好的循环使用价值。

参考文献

- [1] Fan M, Hu Q, Shen K. Preparation and structure of chitosan soluble in wide pH range[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(1): 66-71.
- [2] De Alvarenga E S, Pereira De Oliveira C, Roberto Bellato C. An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(4): 1155-1160.
- [3] 黄剑明,叶挺进,陈忻,等.壳聚糖包裹活性炭/稀土对印染废水的处理研究[J].环境科学与技术, 2010, 33(1): 362-366.
- [4] 田澍,顾学芳,石健.复合絮凝剂 PCDAC 在印染废水处理中的应用[J].印染, 2008(22): 29-31, 48.
- [5] Wang J P, Chen Y Z, Yuan S J, et al. Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based occulant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment[J]. Water Research, 2009(43): 5267-5275.
- [6] 程建华.壳聚糖接枝高分子絮凝剂制备及处理造纸废水研究[J].广东化工, 2009, 36(8): 146-147.
- [7] 董海丽,任晓燕.磁性壳聚糖微球对大豆乳清废水中蛋白质的吸附作用[J].食品科学, 2007, 28(7): 205-207.
- [8] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of Au³⁺ and Ag⁺ on a chemically modified chitosan with magnetic properties[J]. Hydrometallurgy, 2007(87): 197-206.
- [9] Fabris R, Chow C W, Drikas M. Evaluation of chitosan as a natural coagulant for drinking water treatment[J]. Water Science and Technology, 2010, 61(8): 2119-2128.
- [10] 郭允,杨硕晔.明胶的应用研究进展[J].河南职工医学院学报, 2013, 25(2): 228-230.
- [11] Wan Ngh W, Teong L, Hanafiah M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1446-1456.
- [12] 贺宝元,王学川,薛海燕.壳聚糖/明胶复合微球的制备及其阴离子染料脱色性能研究[J].印染助剂, 2014, 31(11): 11-14.
- [13] 贺宝元,仇旭东,薛海燕.吸附型活性染料净洗剂的制备与应用[J].印染, 2016(16): 19-22, 45.

收稿日期: 2017-08-24

修稿日期: 2018-09-06