

琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料的制备 及对酸性品红的吸附

张军丽 闫永康 张 宁

(黄淮学院化学与制药工程学院,驻马店 463000)

摘 要 以壳聚糖为原料,通过琥珀酸酐与活性白土、氧化石墨烯进行化学改性处理,制备琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料。利用红外光谱仪、热失重分析、扫描电镜等对该复合材料的结构、性能及形貌进行表征,并通过紫外-可见分光光度计对其吸附酸性品红的性能进行探讨。结果表明:复合材料具有比表面积较大和活性位点较多的疏松多孔的结构;在投加量为 0.1g,吸附时间为 45min,pH=6,初始浓度为 20mg/L 时,对酸性品红的吸附效果最佳,最大去除率达 99.1%。壳聚糖和石墨烯的引入改变了活性白土在水中的分散状态,对酸性品红的吸附能力得到提高,吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型。实验表明,该复合材料具有较好的重复利用性。

关键词 琥珀酰化壳聚糖,活性白土,氧化石墨烯,复合材料,酸性品红

Preparation of succinylated chitosan/graphene composite and adsorption for acid fuchsin

Zhang Junli Yan Yongkang Zhang Ning

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000)

Abstract Using chitosan as raw material, succinic anhydride, activated clay and graphene oxide were chemically modified to prepare succinylated chitosan hybrid materials. It was characterized by fourier transform infrared spectrum, thermal gravimetric analysis and scanning electron microscope. The adsorbent performance of composite for acid fuchsin was discussed by UV-visible spectrophotometer. The results showed that the structure of hybrid material had a large specific surface area and loose pores with many active sites. The best adsorption conditions were the amount of soil cast composite adsorbent 0.1g, the adsorption time 45min, pH = 6, the initial concentration of 20mg · L⁻¹. The maximum removal rate for acid fuchsin was 99.1%. The results showed that the introduction of chitosan and graphene changed the dispersion state of activated clay in water, greatly improved the adsorption capacity for acid fuchsin. The adsorption process conformed to the Langmuir model. Hybrid materials had better reusability.

Key words succinylated chitosan, activated clay, graphene oxide, composite material, acid fuchsin

目前全国印染废水每年排放量约为 70 亿 t,量大且难以降解。如何处理印染废水已迫在眉睫。在目前染料废水处理方法中,吸附法是一种廉价高效的废水处理方案^[1-2]。其中被称为“绿色处理剂”的壳聚糖及其衍生物在水处理过程中,由于所含的氨基和羟基与染料分子具有高亲和性,它们通过氢键、范德华力、静电引力等相互吸附,处理效果显著,日益引起人们的重视,已被应用于多个领域^[3];活性白土是由膨润土经硫酸活化处理后得到的,其贮量大且价格便宜^[4];氧化石墨烯片层比表面积大,且表面

有大量—OH、—C=O、烷氧基等含氧官能团,为吸附提供了便利条件,能有效地与其他有吸附性能的材料结合形成复合材料,提高吸附能力等^[5]。

壳聚糖与活性白土复合后,材料的吸附性能明显提高,这方面的研究已有不少报道,但目前大都以机械混合为主^[6-7]。本实验通过制备琥珀酰化壳聚糖复合活性白土,再将氧化石墨烯分散在其中,得到有化学键合作用的琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料。该材料具有吸附效果好、易分离的特点,克服了活性白土与壳聚糖单独使用时存在的缺点,具有分

基金项目:河南省科技发展计划项目(182102311057;132300410312);国家自然科学基金(U1204210);2017 年河南省高等教育教学改革研究与实践项目“基于产教融合的仪器分析及实验课程教学改革的研究与实践”(2017SJGLX459)

作者简介:张军丽(1975-),女,硕士,研究方向为复合材料的合成制备及应用。

散度高、吸附容量大、无污染、能再生等优点,特别是对含酸性品红的印染废水具有很好的吸附作用,显示出良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 96%),恒台县金湖甲壳制品有限公司;活性白土,信阳市阳光膨润土厂;氧化石墨烯,苏州碳丰石墨烯科技有限公司。

红外光(FT-IR)谱仪(Tensor 27),德国 Bruker 公司;热失重(TG)分析仪(Q600),美国 TA 公司;紫外-可见分光光度计(Cary100),美国安捷伦有限公司。

1.2 琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料的制备

将壳聚糖溶于 1% 的醋酸中,缓慢滴加至 20mL 溶有琥珀酸酐的丙酮溶液中,在水浴中搅拌反应 4h;加入过量的丙酮沉淀,抽滤得到固相,用丙酮洗涤后,干燥 4h 得到固体颗粒即琥珀酰化壳聚糖;将 0.5g 琥珀酰化壳聚糖、0.5g 活性白土和 0.05g 氧化石墨烯混合后,回流 5h,过滤得到固体颗粒,干燥后得到琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料(以下简称复合材料)。

1.3 吸附实验及再生实验

利用酸性品红与去离子水配制一定浓度的模拟染料废水。取 50mL 废水,向废水中加入制备的复合材料,搅拌,在 3000r/min 的离心机中离心 4min 后,对上清液测定吸光度,按式(1)计算染料去除率。

$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 、 C 为酸性品红溶液在吸附前、后的浓度,mg/L。

将吸附饱和后的复合材料离心分离,用去离子水洗涤,放入 50mL 浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液中,在 60℃ 下进行解吸,再经离心分离、烘干研磨、过 200 目筛,可重复用于染料废水的吸附。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

复合材料及其原料的 FT-IR 谱图见图 1。图中曲线(c)与曲线(a)相比较,—CH₃ 和 —CH₂ 的振动峰在 2956cm⁻¹ 和 2890cm⁻¹ 附近,发生酰化反应后,曲线(c)在此处强度比曲线(a)增强,说明在壳聚糖的分子中引入了—CH₂;1558cm⁻¹ 处强吸收峰,这是羧酸上羰基的特征振动峰,这些表明琥珀酰化反

应壳聚糖的生成。伯羟基和仲羟基的振动峰在 1030cm⁻¹ 和 1070cm⁻¹ 处,反应前后几乎无变化,而—OH 的变形振动峰 1222cm⁻¹ 处,没有发生位移,表明 C₆ 上的 OH 没有反应,主要是在 C₂—NH₂ 上进行酰化反应。曲线(d)上一强宽峰在 3453cm⁻¹ 位置,可能是石墨烯的—OH 与壳聚糖的 N—H 与 O—H 的伸缩振动产生重叠而峰变宽,壳聚糖、活性白土分子与石墨烯分子有很强的氢键作用。—CH₂ 和 —CH 对称及反对称伸缩振动峰分别在 2925cm⁻¹、1638cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动吸收峰,1108cm⁻¹ 为 Si—O 伸缩振动吸收峰^[8],1000~450cm⁻¹ 的特征峰峰为活性白土 Si—O 四面体、Al—O 八面体骨架振动,由此表明制备壳聚糖、活性白土和氧化石墨烯形成了稳定的化学结构。

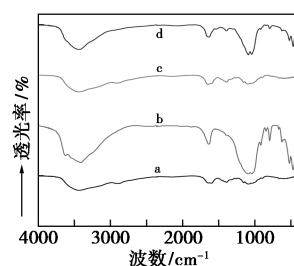


图 1 壳聚糖(a)、活性白土(b)、琥珀酰化壳聚糖(c)和复合材料(d)的 FT-IR 谱图

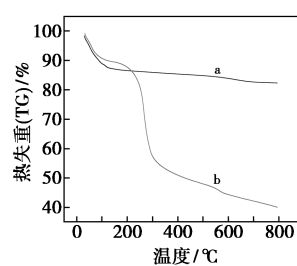


图 2 活性白土(a)与复合材料(b)的热重曲线图

2.2 热重分析

活性白土与复合材料的热失重曲线图见图 2。

如图 2 所示,在曲线(a)上,活性白土从开始升温到 95.98℃ 失去所含的结晶水,失重率为 10.41%,之后几乎没有变化。在曲线(b)中,复合材料失重在 79.70℃ 前,表明失去了所含结晶水分;在 249~288.46℃ 温度范围内出现快速失重,达 38.53%,这是由于壳聚糖氧化降解所致;在 288.46℃ 以后,复合材料的质量基本不再变化。实验结果表明,复合材料的失重率明显高于活性白土,也表明壳聚糖、石墨烯与活性白土完成了结构的复合杂化。

2.3 SEM 分析

图 3 为活性白土和复合材料的 SEM 图。

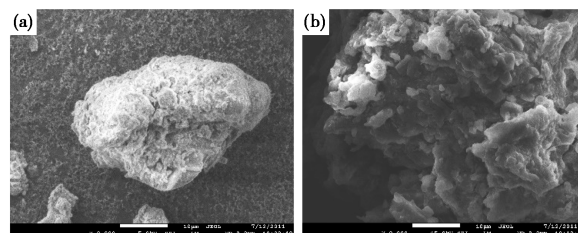


图 3 活性白土(a)和复合材料(b)的 SEM 图

由图3(a)可以看出,活性白土表面粗糙,聚集成片状晶体群,呈无定型致密堆积,边缘模糊。由图3(b)可以看出,复合材料表面呈现更多褶皱,边缘疏松多孔,比表面积增大;这是由于进行了化学反应,材料内部结构由致密变成空间较大的孔洞,从而在表面形成了交联。这样外界溶液中的染料分子更能有效地扩散进入复合材料三维网中,从而提高了吸附速率。复合材料外观形貌的改变表明壳聚糖、石墨烯与活性白土成功地发生了化学反应。

2.4 吸附条件对吸附性能的影响

2.4.1 pH对吸附性能的影响

酸性品红溶液初始浓度为5mg/L,分别移取两组50mL的酸性品红溶液,分别加入0.1g复合材料、活性白土,分别调节pH为5、6、7、8、9,在室温下振荡静置离心测吸光度,考察pH对吸附率的影响。实验结果见图4,由图可见复合材料比活性白土对酸性品红的吸附效果好。pH=6时,复合材料的吸附率最大,由于pH较低时,质子化反应发生在壳聚糖分子链和活性白土的羟基之间,吸附剂与染料分子间的静电引力得到提高;但溶液酸性过强时,酸性品红的一NH₂也发生质子化,而抑制了一SO₃H的解离,所以吸附率反而下降。同时当pH>6时,复合材料中的壳聚糖质子化的氨基减小,削弱与一SO₃H的静电引力,所以吸附率减少。因此复合材料吸附的最佳酸度宜选择为pH=6。

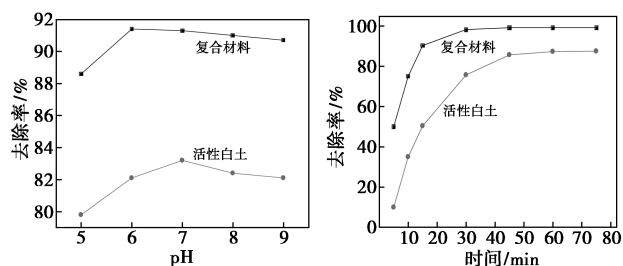


图4 pH对去除率的影响曲线图

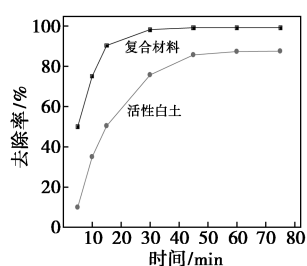


图5 吸附时间对活性白土和复合材料去除率的影响曲线图

2.4.2 吸附时间对吸附性能的影响

分别称取0.1g复合材料与活性白土,各投加20mg/L的酸性品红溶液,控制吸附时间5、10、15、30、45、60、75min,静置离心后在440nm吸收波长处通过紫外-可见分光光度计测定吸光度,实验结果如图5所示。由图5可知,复合材料对酸性品红的吸附在45min以后随着时间的延长曲线呈平滑趋势。原因是当吸附时间为45min时,复合材料对酸性品红的吸附趋于饱和,进一步的吸附就变得很困难,故

随着时间的进行,去除率趋于不变,所以复合材料的最佳吸附时间为45min。同理,由图可见,活性白土对酸性品红的最佳吸附时间为1h。

2.4.3 投加量对吸附性能的影响

在温度为25℃,pH=6.0的条件下,分别将复合材料与活性白土投入20mL浓度为20mg/L的活性红酸性品红模拟染料废水中,搅拌50min,研究投加量对去除率的影响,结果见图6。由图6可见,随着投加量的增加,复合材料对酸性品红的去除率逐渐增大;当投加量达到0.1g,去除率达到96%以上,之后去除率变化较小。这是由于随着复合材料投加量增大,参与络合的酸性品红吸附点位增加,使去除率增加。但当投加量超过0.1g后,吸附点位不能被充分利用,因而去除率变化较小。因此,选择0.1g为复合材料的最佳投加量。

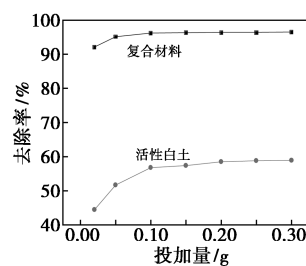


图6 复合材料和活性白土投加量对去除率的影响曲线图

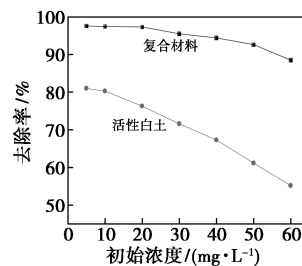


图7 复合材料和活性白土的初始浓度对去除率的影响曲线图

2.4.4 初始浓度对吸附性能的影响

用等质量的吸附剂对不同浓度的酸性品红溶液(5、10、20、30、40、50、60mg/L)进行吸附。移取不同浓度的酸性品红溶液各50mL锥形瓶中,分别加入0.1g吸附剂,在25℃下振荡2h,静置离心后测吸光度,考察复合材料与活性白土对不同浓度的酸性品红的吸附行为,结果见图7。由图7可见,随着酸性品红溶液的浓度增大,两种吸附剂对酸性品红溶液的去除率均逐渐减小。同时,还可以看出,壳聚糖与活性白土杂化后的复合材料,吸附率明显大于活性白土。这进一步说明随着壳聚糖中羟基、氨基的引入,吸附酸性品红的性能越来越好。从吸附原理分析,壳聚糖与活性白土分子发生共同吸附,多组分吸附剂比单组分的吸附容量大;另外,在具有更大比表面积的复合材料中分子活性基团能更有效地加快吸附染料分子平衡速度。

2.4.5 温度对吸附性能的影响

配制浓度为20mg/L的酸性品红溶液,分别取0.1g的复合材料、活性白土与酸性品红溶液混合于

锥形瓶中,调节 pH=6,分别在 20、25、30、35、45、55 和 65℃ 温度下恒温振荡 60min,达到吸附平衡后离心分离,测定。由图 8 可知,随着温度的升高,复合材料的去除率增大,表明对酸性品红的吸附为化学吸附;当温度为 55℃ 时,去除率达到最高,但高于 55℃ 以后,对酸性品红去除率有下降趋势。这是因为温度升高使酸性品红的迁移速率加快,同时也加剧了水分子对酸性品红的解吸。

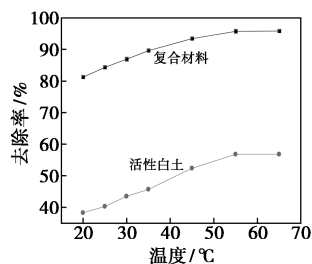


图 8 温度对去除率的影响曲线图

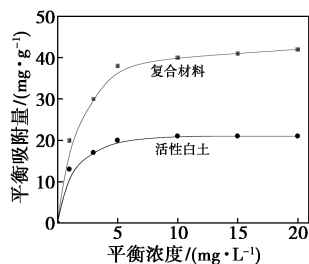


图 9 活性白土和复合材料吸附剂的吸附等温线图

图 9 为平衡吸附等温线。由图可见,随着浓度的增加,复合材料和活性白土的吸附量均不断增大,当浓度达一定值后趋于平衡。而且复合材料的饱和吸附量比活性白土的明显提高。

化学吸附通常为单层吸附,对实验数据运用 Langmuir 吸附模型拟合^[9],其 c_e/q_e 与 c_e 成线性关系,表明适用于 Langmuir 等温吸附模型,见式(2)。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{c_e}{Q_m} \quad (2)$$

式中, Q_m 是微粒表面单分子吸附层最大吸附量, mg/g; b 是 Langmuir 常数,它与吸附剂同被吸附离子间亲和力有关, b 越大,二者间的吸附能力越强; c_e 是平衡浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附量, mg/g。

Langmuir 等温线模型为理想模型,吸附为单层吸附,吸附中心作用力相同,被吸附的分子或原子之间不存在相互作用。对数据进行处理后结果(如图 10 所示)表明,复合材料对酸性品红的吸附平衡能很好的符合 Langmuir 吸附等温线,拟合的直线相关度为 0.998。

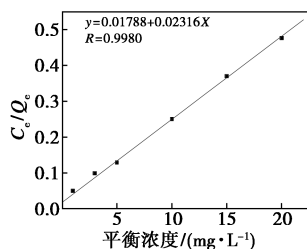


图 10 c_e/q_e 与 c_e 的线性关系图

2.4.6 吸附剂再生

吸附剂性能的重要评价指标是吸附剂吸附后能否再生重复使用。由于碱性条件与高温不利于吸附,所以选用 NaOH 溶液在温度为 60℃ 的条件下对复合材料进行脱附再生。实验发现,复合材料吸附剂经过 6 次再生后,对酸性品红的去除率仍高达 70%,表明其重复使用性能较好。

3 结论

(1) FT-IR 和热重分析表明,本实验成功地制备了琥珀酰化壳聚糖/石墨烯复合材料。

(2) 吸附酸性品红溶液的实验表明,投加量为 0.1g、吸附时间为 45min、pH=6 时,吸附效果最佳。

(3) 复合材料对酸性品红的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温线,吸附的机理以单分子层化学吸附为主。且吸附效果有很大的提高,有望应用于实际废水处理中。

参考文献

- [1] 杨武,潘薇,郭昊.壳聚糖和乙二胺改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备及其对酸性品红的吸附特性[J].西北师范大学学报(自然科学版),2016,52(3):78-83.
- [2] 黄征青,丁彦雄,杨天齐.含壳聚糖季铵盐磁性微球的制备及对甲基橙的吸附效果研究[J].化工新型材料,2018,46(2):209-212.
- [3] 林越呈,王宏鹏,龚金炎,等.改性壳聚糖微球制备及其对阴离子染料的吸附行为研究[J].高校化学工程学报,2017,31(2):470-477.
- [4] 高晓薇,韦藤幼,潘远凤,等.活性白土的化学改性及其作用机理研究[J].广西大学学报(自然科学版),2010,114(03):410-414,418.
- [5] 贺琼,祁秀秀,赵欢迎,等.氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附铜离子应用研究[J].化工新型材料,2016,44(10):141-143.
- [6] Bakiya Lakshmi K. Adsorption of copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite[J]. International Journal of Environmental Sciences, 2012, 914(55):665-673.
- [7] B Vlad-oroș, G Preda B. Equilibrium and kinetics studies regarding the adsorption of copper (II) ions by various types of chitosan beads[J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2013, 139(5):917-927.
- [8] 张昕,徐启杰,韩春雨,等.活性白土/壳聚糖复合物对苯系污染物的吸附行为研究[J].化工新型材料,2017,45(2):104-106.
- [9] 马娟娟,卓宁泽,陆嘉伟,等.壳聚糖插层蒙脱土复合材料吸附酸性染料的动力学和热力学研究[J].离子交换与吸附,2011,27(2):129-136.

收稿日期:2018-04-16

修稿日期:2018-06-29