

多孔碳酸钙的制备及对阿莫西林的吸附性能

周绿山^{1,2} 孙莹香¹ 李 杰¹ 宋志文¹ 余雪梅¹ 安海霞¹ 王 欣¹ 肖 娜¹

(1.四川文理学院化学化工学院,达州 635000;

2.国家城市污水处理及资源化工程技术研究中心川东分中心,达州 635000)

摘 要 以鸡蛋壳为钙源,硬脂酸钠为模板剂,采用直接沉淀及高温焙烧技术制备了多孔碳酸钙球形微粒,并对制得的多孔碳酸钙球形微粒进行了表征。研究了优化条件下制备得到的多孔碳酸钙对阿莫西林的吸附性能。结果表明,在 400℃焙烧 60min 所得产品的平均孔径为 16.20nm,比表面积为 114.87m²/g;在 25mL 0.1g/L 阿莫西林溶液,多孔碳酸钙用量为 0.1g,反应温度为室温,反应时间为 60min 条件下,多孔碳酸钙对阿莫西林的平均吸附量为 4.45mg/g,吸附为介孔吸附,具有较佳的吸附效果。

关键词 多孔碳酸钙,模板法,阿莫西林,吸附

Fabrication of porous calcium carbonate and its adsorption application in amoxicillin

Zhou Lvshan^{1,2} Sun Yingxiang¹ Li Jie¹ Song Zhiwen¹ Yu Xuemei¹ An Haixia¹
Wang Xin¹ Xiao Na¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering,Sichuan University of Arts and Science,
Dazhou 635000;2.National Engineering Research Center for Municipal Wastewater
Treatment and Reuse (East Sichuan Sub-center),Dazhou 635000)

Abstract Porous spherical calcium carbonate microparticles were successfully prepared by direct precipitation and high temperature roasting technologies,used eggshell as the calcium source,and sodium stearate as the template agent.The adsorption properties of porous calcium carbonate were studied using 0.1g as-prepared CaCO₃ in 25mL 0.1g/L amoxicillin solution for reacting 60min at room temperature.The results showed that CaCO₃ prepared at 400℃ for calcining 60min exhibited the excellent performance for amoxicillin adsorption with a adsorption capacity of 4.45mg/g.The average pore size of as-prepared CaCO₃ was 16.20nm and its specific surface area was 114.87m²/g.In addition,the results indicated that the adsorption of porous calcium carbonate was mesoporous adsorption.

Key words porous calcium carbonate,template method,amoxicillin,adsorption

碳酸钙是一种安全、环保、绿色的无机化工产品,在大自然中主要以石灰石、大理石和白垩等形式广泛存在,有方解石、文石、球霰石 3 种无水结晶形态^[1]。多孔碳酸钙是近十几年发展起来的一种新型多功能材料,因其比表面积大、生物相容性好和无毒等优点而被广泛应用于药物载体^[2-6]、生物陶瓷^[7-8]、生物微胶囊^[9-11]、生物传感器^[12]、骨修复^[13]和仿生矿化^[14-16]等高新科技领域,同时也在造纸^[17]、油墨^[18]和化妆品^[19]等领域被广泛使用。多孔碳酸钙的应用主要取决于其结构与晶型,因此研

究其制备方法机理成为多孔碳酸钙发展的热点。模板法^[20-23]成为制备多孔碳酸钙的主流方法,主要是以表面活性剂、高聚物和天然植物成分等作为模板剂。同时,随着研究的推进,共沉淀法^[24]、乳状液膜法^[25]和溶剂/水热法^[26]等多种方法相继被研发出来,极大丰富了其制备方法。

我国是抗生素产品生产和消费大国,每年都要产生大量的抗生素废水,而此类废水具有生物毒性强和难降解特点,一旦流入环境中,则会造成生态破坏,危及生存安全。因此,做好抗生素废水的处理与

基金项目:四川省教育厅项目(16ZB0361);四川文理学院大学生科研项目(X2017Z010,X2017Z011);大学生创新创业训练计划项目(S201910644003)

作者简介:周绿山(1987-),男,硕士,讲师,研究方向为环境化工。

利用成为各大药品生产企业的重点工作。抗生素废水常见的处理方法包括混凝法、吸附法、生物膜法和高级氧化法等。在这众多的方法中,吸附法以在除去污染物的过程中不产生毒性更大或更难降解的污染物的优势而被高度关注。但此方法同时也存在吸附后的固体难处理,因而成为新的污染源。2014年,Yamanaka等^[27-28]分别报道了多孔碳酸钙应用于处理甲醛蒸汽和刚果红溶液,结果显示单位质量的多孔碳酸钙吸附量极好。在此启发下,将多孔碳酸钙应用于处理抗生素废水应该会有不错的效果,同时因碳酸钙易与酸反应而使得处理后的碳酸钙不会成为新的污染源。本研究以鸡蛋壳为钙源,制备多孔碳酸钙,并用于吸附阿莫西林溶液研究,探讨碳酸钙对阿莫西林的吸附量。通过此项研究,以期达到固废资源化,为抗生素废水处理提供新工艺的目标。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

鸡蛋壳,市场收集;碳酸钠、硬脂酸钠、盐酸,均为分析纯,成都科龙化工有限公司;阿莫西林标准品(99.13%),阿拉丁化学试剂有限公司;阿莫西林胶囊,石药集团中诺药业(石家庄)有限公司。

高速多功能粉碎机(HCP-100型),华晨有限公司;磁力搅拌器(JB-3型),江苏澳华有限公司;X射线多晶粉末衍射仪(XRD,D8-Advance型),德国布鲁克公司;高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM,ZEISS-SUPRA55型),德国蔡氏公司;比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800TP型),北京金埃谱科技有限公司。

1.2 样品的制备

将收集的鸡蛋壳洗净、去膜、干燥,采用高速多功能粉碎机(HCP-100型,华晨有限公司)研磨成粉末,置于洁净干燥的试剂瓶内备用。取5g预处理好的鸡蛋壳粉于500mL烧杯中,加入适量的稀盐酸(1+5,1体积盐酸与5体积蒸馏水混合,下同)将其完全溶解,所得溶液陈放10min后抽滤得滤液,并用少量稀盐酸(1+5)和蒸馏水分别洗涤滤渣,洗涤液与滤液混合。然后,在混合液中加入1mL 10g/L的硬脂酸钠、碳酸钠(鸡蛋壳粉:碳酸钠的质量配合比为1:1.1,下同)在室温条件下反应60min,所得沉淀经抽滤、洗涤、干燥、煅烧(分别为400℃煅烧60min、600℃煅烧60min),即制得多孔碳酸钙球形

微粒(以下简称多孔碳酸钙)。

1.3 样品的测试

采用X射线多晶粉末衍射仪(XRD,D8-Advance型,德国布鲁克公司)对样品进行物相分析,Cu靶,K α 1射线,工作电压为40kV、工作电流为40mA,扫描角度范围10~90°,步长0.05°,每步0.1s。采用高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM,ZEISS-SUPRA55型,德国蔡氏公司)观察粉体的微观形貌结构及颗粒大小。采用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800TP型,北京金埃谱科技有限公司)静态容量法测定样品的比表面积、孔容积、孔径等,以氦气作载气,氮气作吸附气测定吸附-脱附等温线,由吸附数据通过多点线性拟合求得BET比表面积,由吸附等温线确定孔结构,采用公式 $4V/A$ (V 为孔容积, A 为吸附BET比表面积)计算样品的平均孔径。

吸附性能测定。准确称取0.100g碳酸钙产品置于含有25mL 0.1g/L的阿莫西林溶液的100mL的烧杯中,室温条件下采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)以200~300r/min的搅拌速度吸附处理60min,处理后的溶液立即采用高速离心机(CR22G型,日本日立公司)离心分离,滤液陈放20min后取10mL清液进行化学需氧量(COD)分析。采用COD值代入阿莫西林溶液标准曲线求出对应的浓度,并计算碳酸钙对阿莫西林的吸附量,计算公式见式(1)。

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_1) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, Γ 为多孔碳酸钙对阿莫西林的吸附量,mg/g; c_0 、 c_1 分别为阿莫西林溶液处理前后的浓度,g/L; V 为待测阿莫西林溶液体积,mL; m 为碳酸钙质量,g。

1.4 阿莫西林溶液标准曲线的建立

将阿莫西林标准品试剂溶于水配制一系列的标标准溶液,分别为0mg/L、5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L,采用高锰酸钾法测出对应COD,以阿莫西林溶液浓度为横坐标,对应的COD值为纵坐标绘图,其拟合所得标准曲线为 $y = 668.91x + 5.1268$, $R^2 = 0.9928$ 。

2 结果与讨论

2.1 多孔碳酸钙吸附性能分析

在25mL 0.1g/L阿莫西林溶液,多孔碳酸钙用

量为 0.1g,反应温度为室温,反应时间为 60min 条件下,多孔碳酸钙对阿莫西林的吸附量见表 1。从表 1 可知,多孔碳酸钙大部分产品是白色的,部分产品出现偏灰,原因可能是在加热过程中由于升温速率过快,产品受热不均匀,造成局部过热而致模板剂炭化引起;从吸附量来看,颜色为白色的样品吸附量要高于浅灰色的。在 25mL 0.1g/L 阿莫西林溶液,多孔碳酸钙用量为 0.1g,反应温度为室温,反应时间为 60min 条件下,所制得的多孔碳酸钙对阿莫西林的平均吸附量为 4.45mg/g。

表 1 多孔碳酸钙对阿莫西林的吸附量^①

编号	1	2	3	4	5
多孔碳酸钙颜色	白色	白色	白色	浅灰色	白色
吸附量/(mg·g ⁻¹)	4.47	4.42	4.51	4.38	4.45

注:①400℃煅烧 60min 条件下,制得的多孔碳酸钙。

2.2 SEM 分析

煅烧条件不同碳酸钙的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,采用硬脂酸钠作为模板剂,可制得类似球形的碳酸钙微粒,微粒是由众多纳米级的碳酸钙晶粒组成,呈多孔状,分散程度较好,粒径 0.5~2.5μm。从图 1(b)可以看出,按优化条件制备的碳酸钙在 400℃煅烧 60min 后,多孔碳酸钙的颗粒开始发生聚集,部分颗粒表面开始变得平滑,逐渐形成一层薄膜覆盖在微粒表面。从图 1(c)可以看出,在煅烧温度达到 600℃条件下,碳酸钙微粒失去了球形形状,大部分和周围相邻的碳酸钙微粒聚集,形成形状各异的微粒,同时表面也变得相对光滑,微孔个数减少,孔径变大,部分微粒表面出现鳞片状黏附物,这可能是碳酸钙晶型转化过程与硬脂酸钠

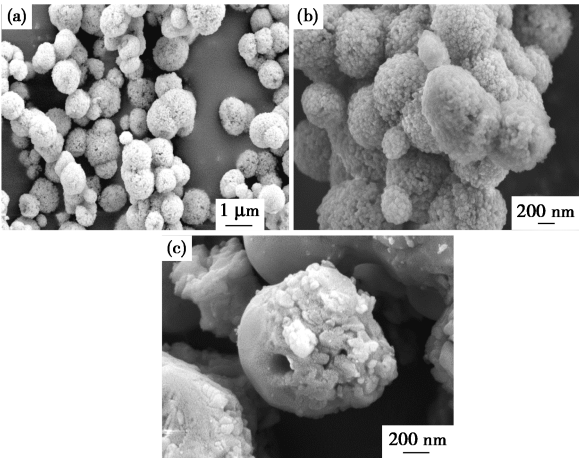


图 1 煅烧条件不同的碳酸钙 SEM 图
[(a)未煅烧;(b)400℃煅烧;(c)600℃煅烧]

作用的产物,煅烧后形成的碳酸钙微粒是一种中空结构。

2.3 XRD 分析

未煅烧碳酸钙的 XRD 图见图 2。从图可以看出,通过与标准谱图进行对比发现,未煅烧的碳酸钙样品与球霏石晶型的碳酸钙相当吻合,但由于硬脂酸钠的存在,造成有许多小毛峰生成。

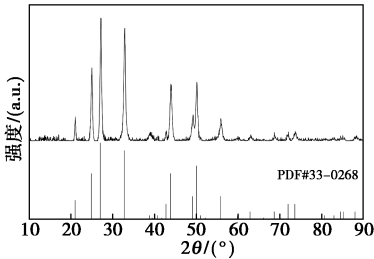


图 2 未煅烧碳酸钙的 XRD 谱图

在 400℃煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,在 400℃煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙由较纯的球霏石晶型向方解石晶型转化,毛峰也越来越少,对样品进行煅烧处理时,温度对样品的影响较大。

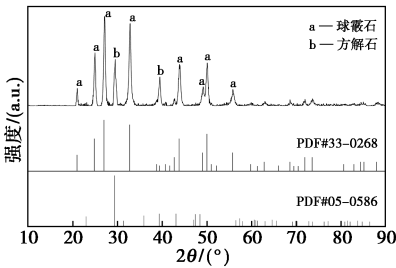


图 3 400℃煅烧多孔碳酸钙的 XRD 谱图

在 600℃煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,在 600℃煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙则完全转化成稳定的方解石晶型。

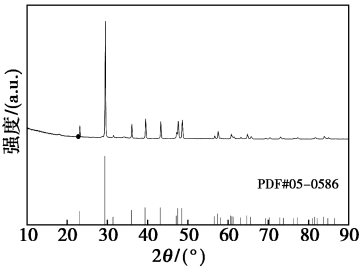


图 4 600℃煅烧多孔碳酸钙的 XRD 谱图

2.4 孔径与 BET 分析

在 400℃煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙的孔径分布图见图 5。从图可以看出,在 400℃煅烧

60min 条件下,多孔碳酸钙的孔径大致分布在 2~25nm 之间,平均孔径为 16.20nm,比表面积为 $114.87\text{m}^2/\text{g}$ 。

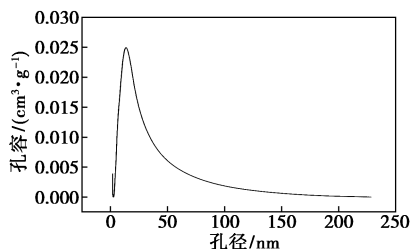


图 5 多孔碳酸钙的孔径分布图

2.5 N₂ 吸附/脱附等温线分析

在 400℃ 煅烧 60min 条件下,多孔碳酸钙的 N₂ 吸附/脱附等温线图见图 6。从图可以看出,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的物理吸附等温线分类,多孔碳酸钙的吸附/脱附等温线符合其 IV 型等温线类型,为介孔吸附^[29]。

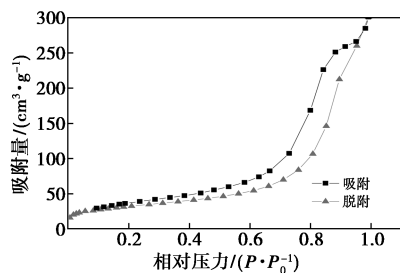


图 6 多孔碳酸钙的 N₂ 吸附/脱附等温线图

3 结论

采用硬脂酸钠作为模板剂,以鸡蛋壳为钙源,成功制得多孔球形碳酸钙微粒,属球霏石晶型。在对样品加热条件下,碳酸钙晶型逐渐由球霏石向方解石转化,最终形成稳定的方解石晶型,同时结构也发生了变化。在 400℃ 煅烧 60min 条件下,制得的多孔球形碳酸钙的孔径分布在 2~25nm 之间,平均孔径为 16.20nm,比表面积为 $114.87\text{m}^2/\text{g}$ 。在 25mL 0.1g/L 阿莫西林溶液,多孔碳酸钙用量为 0.1g,反应温度为室温,反应时间为 60min 条件下,制得的多孔碳酸钙对阿莫西林的平均吸附量为 4.45mg/g。采用鸡蛋壳制备多孔碳酸钙并用于对阿莫西林吸附是可行的,具有很大的经济价值,对环境保护和固废资源化有很大的启示与推动作用。

参考文献

[1] 陈彰旭,辛梅华,李明春,等.模板法合成碳酸钙研究进展[J].

化工进展,2014,33(10):2687-2692.

- [2] Wang C Y, Liu H G, Gao Q X, et al. Alginate-calcium carbonate porous microparticle hybrid hydrogels with versatile drug loading capabilities and variable mechanical strengths[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71: 476-480.
- [3] Kurapati R, Raichur A M. Composite cyclodextrin-calcium carbonate porous microparticles and modified multilayer capsules: novel carriers for encapsulation of hydrophobic drugs[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013(1): 3175-3184.
- [4] Zhang Y R, Ma P, Wang Y, et al. Biocompatibility of porous spherical calcium carbonate microparticles on hela cells[J]. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2(1): 25-31.
- [5] Haruta S, Hanafusa T, Fukase H, et al. An effective absorption behavior of insulin for diabetic treatment following intranasal delivery using porous spherical calcium carbonate in monkeys and healthy human volunteers[J]. Diabetes Technology & Therapeutics, 2003, 5(1): 1-9.
- [6] Preisig D, Haid D, Varum F J O, et al. Drug loading into porous calcium carbonate microparticles by solvent evaporation[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2014, 87: 548-558.
- [7] 熊亮,谭金海,方芙蓉,等.多孔碳酸钙陶瓷修复骨缺损的生物力学评价[J].武汉大学学报(医学版),2008,29(1):13-16.
- [8] He F P, Ren W W, Tian X M, et al. Comparative study on in vivo response of porous calcium carbonate composite ceramic and biphasic calcium phosphate ceramic[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 64: 117-123.
- [9] Volodkin D V, Larionova N I, Sukhorukov G B. Protein encapsulation via porous CaCO₃ microparticles templating[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5): 1962-1972.
- [10] Fujii A, Maruyama T, Ohmukai Y, et al. Cross-linked DNA capsules templated on porous calcium carbonate microparticles[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochem Eng Aspects), 2010, 356: 126-133.
- [11] He G G, He Z C. To prepared fluorescent chitosan capsules by in situ polyelectrolyte coacervation on poly (methacrylic acid)-doped porous calcium carbonate microparticles[J]. Polymer Bulletin, 2012, 69: 263-271.
- [12] Gong J M, Liu T, Song D D, et al. One-step fabrication of three-dimensional porous calcium carbonate-chitosan composite film as the immobilization matrix of acetylcholinesterase and its biosensing on pesticide[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 1873-1876.
- [13] Zhong Q W, Li W H, Su X P, et al. Degradation pattern of porous CaCO₃ and hydroxyapatite microspheres in vitro and in vivo for potential application in bone tissue engineering[J]. Colloids and Surfaces B (Biointerfaces), 2016, 143: 56-63.

- [14] Kim S J, Park C B. Mussel-inspired transformation of CaCO_3 to be minerals[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(25): 6628-6634.
 - [15] Dey A, With G D, Sommedijk N A. In situ techniques in biomimetic mineralization studies of calcium carbonate [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(2): 397-409.
 - [16] Wei Q R, Lu J, Ai H, et al. Novel method for the fabrication of multiscale structure collagen/hydroxyapatite-microsphere composites based on CaCO_3 microparticle templates[J]. *Materials Letters*, 2012, 80: 91-94.
 - [17] 林赛君. 碳酸钙在造纸工业中的应用与控制[J]. *造纸科学与技术*, 2007, 26(2): 44-47.
 - [18] 郁平, 虞文良, 房鼎业. 多孔性超细碳酸钙粉体制备研究[J]. *化学世界*, 2006, 47(12): 720-725.
 - [19] 赵丽娜, 孔治国, 王继库. 碳酸钙中空微球的制备及机理[J]. *化工学报*, 2012, 63(6): 1976-1981.
 - [20] 张腾龙, 庞艺川, 冯杰. 多孔碳酸钙微粒的简易制备及其形貌控制[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(2): 377-381.
 - [21] Yue L H, Zheng Y F, Jin D L. Spherical porous framework of calcium carbonate prepared in the presence of precursor PS-PAA as template[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113: 538-541.
 - [22] Wang C Y, He C Y, Tong Z. Combination of adsorption by porous CaCO_3 microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2006, 308: 160-167.
 - [23] 余岚, 杨秀清, 马晓明, 等. 高分子基质作用下多孔碳酸钙的仿生合成[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(10): 1312-1316.
 - [24] Trushina D B, Sulyanov S N, Bukreeva T V, et al. Size control and structure features of spherical calcium carbonate particles [J]. *Crystallography Reports*, 2015, 60(4): 570-577.
 - [25] 杨辉, 李欢. 多孔超细碳酸钙微球的制备[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 31(5): 111-115.
 - [26] Zhao Z X, Zhang L, Dai H X, et al. Surfactant-assisted solvent or hydrothermal fabrication and characterization of high-surface-area porous calcium carbonate with multiple morphologies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 138: 191-199.
 - [27] Yamanaka S, Oiso T, Kurahashi Y, et al. Scalable and template-free production of mesoporous calcium carbonate and its potential to formaldehyde adsorbent[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16: 2266-2273.
 - [28] Chong K Y, Chia C H, Zakaria S, et al. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of congo red from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 2156-2161.
 - [29] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169-3183.

(上接第 224 页)

- [11] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [12] Xia N N, Xiong X M, Wang J, et al. A seawater triggered dynamic coordinate bond and its application for underwater self-healing and reclaiming of lipophilic polymer[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(4): 2736-2742.
- [13] Xia N N, Rong M Z, Zhang M Q. Stabilization of catechol-boronic ester bonds for underwater self-healing and recycling of lipophilic bulk polymer in wider pH range[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14122-14131.
- [14] Sun P, Wang J, Yao X, et al. Facile preparation of mussel-inspired polyurethane hydrogel and its rapid curing behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12495-12504.
- [15] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5854): 1026-1029.
- [16] 李珍妮, 邓字巍, 仿贻贝黏附性多巴胺的研究与应用进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(1): 185-190.
- [17] 朱常才, 杨琨, 张亭亭, 等. 碳纳米管对天然橡胶的补强机理研究[J]. *弹性体*, 2016, 26(6): 1-6.
- [18] Verma P, Saini P, Malik R S, et al. Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder[J]. *Carbon*, 2015, 89: 308-317.
- [19] Holten-Andersen N, Israelachvili J N. pH-induced metal-ligand and cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2011, 108(7): 2651-2655.
- [20] Niels Holten-Andersen M J H H. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(7): 2651-2655.