

香蕉果皮酯化改性制备吸油材料

王 旭 王晓丽* 彭世涛 段泽强

(天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

摘 要 以香蕉皮为底物,冰乙酸为反应溶剂,*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)为催化剂,采用酯化改性的方法制备有良好吸附功能的环境友好吸油材料,为农业废弃物再利用的可行性提供事实依据。实验对影响酯化改性的条件进行了系统性的研究,并采取正交试验探索出材料最优的制备条件。结果表明,在固液比为 1:40、催化剂含量为 5g/mL、反应时间为 4h 和反应温度 100℃时,改性香蕉皮吸附油量可提升 4 倍以上。对酯化改性前后材料进行 SEM、FT-IR 表征,观察到改性后的材料粗糙的表面为油分子的吸附提供了合适的结合位点,乙酰基特征峰的出现说明香蕉皮成功发生了酯化反应。

关键词 废物利用,香蕉皮,酯化改性,溢油

Preparation of oil-absorbing material by esterification of banana peel

Wang Xu Wang Xiaoli Peng Shitao Duan Zeqiang

(College of Environmental Science & Safety Engineering, Tianjin University of Technology,
Tianjin 300384)

Abstract A modified banana peel had excellent sorption capacity and environmentally friendly capacity was developed by esterification modification method with waste banana peel as substrate, glacial acetic acid as modifier, *N*-bromosuccinimide as catalyst. This method provided a factual basis for the feasibility of agricultural waste recycling. The experiment systematically researched the conditions affecting the esterification modification. And more, orthogonal experiments were carried out to explore the optimal preparation conditions of the materials. The results shown that the oil adsorption capacity of the material can be increased by more than 4 times when the solid-liquid ratio was 1:40, the catalyst mass fraction was 5g/mL, the reaction time was 4h, and the reaction temperature was 100℃. Furthermore, the banana peel before and after modification were characterized by BET and FT-IR. Rougher surface and appearance of acetyl group of characteristic peak after esterification showed the feasibility of esterification modification of banana peel.

Key words waste utilization, banana peel, esterification modification, oil spill

我国是农业消费大国,但废弃物重复利用率却非常低。面对资源浪费和环境污染的双重压力,如何将废弃物物尽其用、变废为宝已经成为必须解决的生态问题^[1]。世界各地频发的溢油事故为实现废弃物资源化处理,提高废弃物价值流转提供了可行的解决示例。农业废弃物作为天然吸附材料具有资源丰富、廉价易得、可生物降解,已成为当今关注的焦点。但未改性的天然材料亲油疏水性能差,吸附过程中油水同时吸附,导致其作为吸附材料发展受到限制。因此,克服传统天然吸油材料的缺陷,开发

新型吸油材料已经成为大势所趋^[2]。Chai 等^[3]分别以乙酸酐和苯乙烯为改性剂对柚子皮进行酯化改性,使柚子皮吸油量提升了 3~4 倍;封严^[4]使用非均相自由基接枝聚合方法在以甲基丙烯酸丁酯为接枝单体,过硫酸钾为引发剂,二乙烯基苯为交联剂的环境下,研究出高效的落棉纤维吸油材料;Wang 等^[5]通过硅烷偶联化方法在木棉表面形成二氧化硅,并以十二烷基三甲氧基硅烷为改性剂进行处理,得到超疏水性木棉纤维。这些农产品和生活废物的改性在环境修复、资源节约等方面具有重大的应用

基金项目:国际合作项目“港湾突发性溢油应急及生态修复技术合作研发(2015DFA90250)”;天津市滨海新区塘沽科技发展资金项目“天津市典型河口及邻近滩涂石油污染修复技术研究(21206064)”

作者简介:王旭(1992-),男,硕士研究生,主要从事港湾突发性溢油应急研发。

联系人:王晓丽(1972-),女,博士,教授,主要从事环保与安全工程研究。

价值。

我国香蕉种植面积大,产量高^[6],但占香蕉重量 30%~40%的残渣大部分被丢弃或焚烧,污染环境的同时造成了很大的浪费。香蕉皮资源丰富,表面存在羟基和酰胺基团,为进一步进行吸附实验开发提供了理论依据^[7]。本实验以香蕉皮为载体,使用正己烷和丙酮溶液进行预处理,在 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)催化剂的作用下,使用反应溶剂冰乙酸进一步进行酯化改性,制备环保高效的吸油材料,为农业固体废弃物资源化提供新途径。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

香蕉皮,购自水果市场;丙酮(AR),天津市化学试剂供销公司;正己烷(AR),天津市博迪化工公司;冰乙酸(AR),天津市博迪化工公司;NBS(C₄H₄BrNO₂, AR),MACKLIN 上海有限公司;润滑油(黏度 120mPa·s、密度 0.793g/cm³),中国石油天然气集团有限公司。

分析天平(ME204/02 型),Mettler Toledo 集团;加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市英峪厂;恒温鼓风箱(DH-101 型),中环电子集团;扫描电子显微镜(SEM,SU3500 型),日本 Hitachi Electronics Co 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,TENSOR37 型),德国 Bruker 公司。

1.2 材料预处理

将收集到的香蕉皮,用去离子水清洗干净以去除表面杂质;碾碎,用 20 目标准筛筛选,放在 65℃ 的鼓风干燥箱中烘干 1h;然后取 10g 干燥的香蕉皮,放入烧瓶内,再将丙酮和正己烷按照 4:1(体积比)的溶液比例倒入反应烧瓶中;静置数小时使溶液充分与香蕉皮接触,以减少纤维提取物的影响;然后将预处理后的香蕉皮放在 70℃ 的干燥箱中烘干 1h,预处理完成。

1.3 香蕉果皮乙酰化

在装有冷凝管的圆底烧瓶中,分别加入 5g 上述预处理后的香蕉皮、适量冰乙酸和 NBS 催化剂;然后将圆底烧瓶放置在转速为 50r/min 的加热磁力搅拌器中均匀加热数小时;反应结束后,将试样取出并用乙醇和丙酮反复清洗,以除去未反应的乙酸及副产物,之后烘干至恒重,即得到改性香蕉皮(乙酰化香蕉皮)。

1.4 吸油性能的测定

根据 ASTM F726-12 标准测试香蕉皮的吸油能力^[8]。在 23℃ 条件下,称取适量改性香蕉皮,完全浸入在润滑油中,15min 后用过滤网取出,垂直控油 30s,称取吸油后的材料重量。吸油能力计算公式见式(1)。

$$s = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中, s 为吸油倍率,g/g; m_1 为吸油之前改性香蕉皮的质量,g; m_2 为吸油之后改性香蕉皮的质量,g。

1.5 吸油材料重复利用测试

室温下将适量的改性香蕉皮置于润滑油中;饱和和吸油后,依次经过离心转动、物理挤压清除其中的润滑油,再烘干至恒重;重复上述步骤 5 次(其中应保证在相同条件下重复 3 次,取平均值作为测试结果),并通过公式(2)计算材料失油倍率(w)。

$$w = \frac{m_4 - m_3}{m_4} \quad (2)$$

式中, w 为失油倍率,g/g; m_3 为下次香蕉皮吸油量,g; m_4 一次香蕉皮吸油量,g。

2 结果与讨论

2.1 冰乙酸用量对改性香蕉皮吸油性能的影响分析

冰乙酸对改性香蕉皮吸油性能的影响如图 1 所示,由图可见,在反应的初始阶段,冰乙酸用量与材料吸油量呈正比,并在 m (香蕉皮): V (冰乙酸)=1:40 时达到峰值。由此可知,随着冰乙酸的增加,更多的乙酰基取代了香蕉皮中的羟基,使亲水细胞聚合物减少从而使香蕉皮亲油疏水性增加^[9]。但当固液比超过 1:40 后,改性材料吸油量趋于平缓。这是因为随着改性实验的进行,过量的冰乙酸产生了乙酸副产物,从而限制了乙酰化的反应。

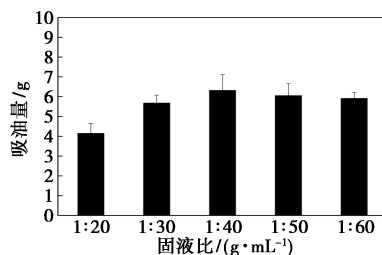


图 1 冰乙酸对改性香蕉皮吸油性能的影响

2.2 NBS 的含量对改性香蕉皮吸油性能的影响分析

NBS 的含量对改性香蕉皮吸油性能的影响如图 2 所示,由图可见,改性香蕉皮吸油量随着 NBS

含量的增加而增大。这是因为随着 NBS 含量的增长,香蕉皮中含有的木质素、半纤维素和纤维素依次优先与冰乙酸反应,提高了乙酰化的程度^[9];NBS 催化剂首先可以激活乙酰基活性,其次可以使材料表面蓬松,使乙酰基更加有效地与材料接触^[10]。吸油量在催化剂 NBS 含量为 5g/mL 时抵达峰值,之后过量的 NBS 含量开始限制材料吸油。这是由于过量的 NBS 使反应溶剂破坏了香蕉皮中的细胞结构,导致纤维素大量降解,香蕉皮质量减少,从而使吸油量出现下降的趋势。

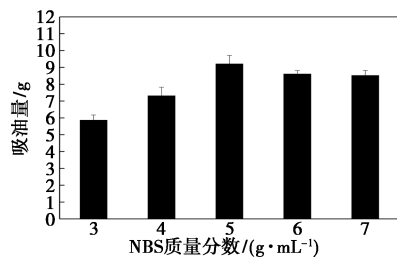


图 2 NBS 含量对改性香蕉皮吸油性能的影响

2.3 反应温度对改性香蕉皮吸油性能的影响分析

反应温度对改性香蕉皮吸油性能的影响如图 3 所示,由图可见,在一定温度下改性香蕉皮的吸油量随温度的升高呈增加趋势。这是由于香蕉皮表面的羟基中有大量的氢键,在改性过程中,温度升高导致氢键断裂,使冰乙酸中更多的羧基与材料表面接触^[11];同时,温度升高有利于增强冰乙酸活性,使酰化剂分子的布朗运动加速,增大了与材料表面的接触^[12-13]。在 110℃ 时,吸油量达到峰值。但是乙酰化反应是一个可逆的过程,反应温度过高会降低稳定性,影响乙酰化效果,从而使材料在 110℃ 后吸油量开始下降。

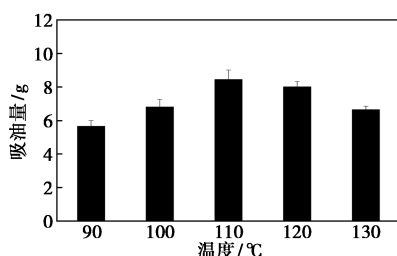


图 3 反应温度对改性香蕉皮吸油性能的影响

2.4 反应时间对改性香蕉皮吸油性能的影响分析

反应时间对香蕉皮吸油性能的影响如图 4 所示,由图可见,在反应的初始阶段,改性香蕉皮的吸油量随着反应时间的增加而增加。这是因为随着反应的进行,香蕉皮和冰乙酸的相容性增加,反应时间

越长,越有利于激活的冰乙酸扩散到香蕉皮表面^[14],从而增加香蕉皮的吸附性能。在 3.5h 时,改性材料吸油量达到最高。随后吸油量开始随着时间的增加而下降,这是因为乙酰化过程是可逆的放热反应,时间过长,酸化纤维素水解出副产物,造成冰乙酸的质量分数下降^[15],扩散到香蕉皮表面的量减小,从而使吸附性能相应下降。

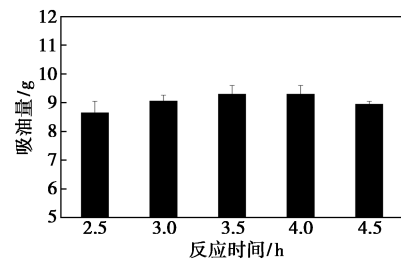


图 4 反应时间对改性香蕉皮吸油性能的影响

2.5 正交试验

根据前期因素变量数据,设计四因素三水平的正交试验方案 L₉(3⁴)。选取单因素中,材料吸油量最高点对应的改性水平及附近水平作为实验依据,以探求材料酯化改性的最优条件。正交试验方案和结果分别见表 1 和表 2。

表 1 正交试验方案

因素	固液比/ (g·mL ⁻¹)	催化剂含量/ (g·mL ⁻¹)	反应时间/ h	反应温度/ ℃
水平	1:30	4	3.0	100
	1:40	5	3.5	110
	1:50	6	4.0	120

表 2 正交试验结果

名称	固液比/ (g·mL ⁻¹)	催化剂 含量/ (g·mL ⁻¹)	反应 时间/ h	反应 温度/ ℃	吸油量/ g
1	1:30	4	3.0	100	8.4
2	1:30	5	3.5	110	7.2
3	1:30	6	4.0	120	7.4
4	2:40	4	3.5	120	9.1
5	2:40	5	4.0	100	9.6
6	2:40	6	3.0	110	9.1
7	3:50	4	4.0	110	8.2
8	3:50	5	3.0	120	9.3
9	3:50	6	3.5	100	9.0
均值 1	7.667	8.567	8.933	9.000	
均值 2	9.267	8.700	8.433	8.167	
均值 3	8.833	8.500	8.400	8.600	
极差	1.600	0.200	0.533	0.833	

从表 2 中可以得到,这 9 种不同优化水平下的测试,其中 5[#] 所对应的条件下改性材料吸油量最大,达到 9.6g,高于其他条件下的因素水平。由此可以得出,固液比 1:40、催化剂质量分数 5g/L、反应时间 4h、反应温度 100℃ 的条件为香蕉皮改性的最优条件。并且根据表 2 的正交试验极差分析结果,冰乙酸用量对改性香蕉皮饱和吸油量影响最大,其次是反应温度,然后是反应时间,最后是 NBS 的质量分数。

2.6 吸油材料重复性测试

改性香蕉皮重复吸油情况如图 5 所示,由图可见,材料第 2 次饱和吸油量比第 1 次下降了 9.3%;第 2 次至第 5 次材料吸油量变化幅度为 6.6%,下降趋势平缓。改性材料饱和吸油量下降的原因主要在于,机械挤压会使香蕉皮的孔隙结构、附着的颗粒物受到不同程度的破坏,造成塌陷和变形^[16],影响材料的吸附作用;另外,吸附润滑油后的香蕉皮表面会形成一层油膜,减少乙酰基和润滑油之间的作用,造成使饱和吸油量下降。虽然改性香蕉皮饱和吸油量有一定程度的下降,但是从饱和吸油量来看,改性香蕉皮依旧是一种新型可重复使用的材料。

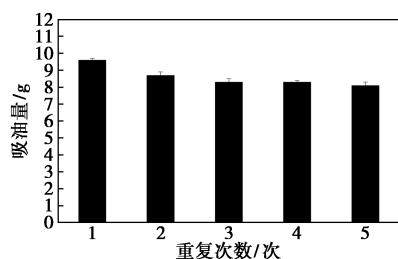


图 5 吸油材料重复性测试

2.7 FT-IR 分析

改性前后香蕉皮的 FT-IR 谱图如图 6 所示,由图可见,改性香蕉皮在 3000~3700cm⁻¹ 波数区间内伸缩振动强度平缓,表明羟基之间的组合减少,羟基官能团发生了乙酰化反应^[10],改性材料的疏水性有所提高;在 2900cm⁻¹ 处 C—H 基团与羧基相连,发

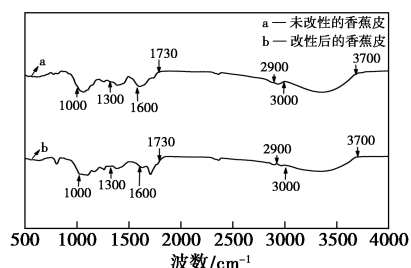


图 6 改性前后材料的 FT-IR 谱图

生对称伸缩振动^[17];在 1600~1730cm⁻¹ 处产生了强大的峰值,这是由于乙酰化过程中引入的羧基和乙酰基的 C=O 伸缩振动^[18]。在 1000~1300cm⁻¹ 区间内可以观察到羧基的 C—O 伸缩振动^[10]。实验结果表明,改性香蕉皮引入了原来不存在的亲油疏水性的乙酰基。

2.8 SEM 分析

改性前后香蕉皮的 SEM 图如图 7 所示,由图可见,香蕉皮改性前表面平滑,部分区域有褶皱;改性后可以明显观察到表面粗糙程度增加,多孔隙结构更加明显,褶皱面积大幅度增加,同时表面附着了大量不同尺寸的颗粒状物质。这些变化提高了香蕉皮的比表面积和毛细凝聚作用,使改性后的香蕉皮形成高效的“吸油管道”,从而提高其饱和吸油量。

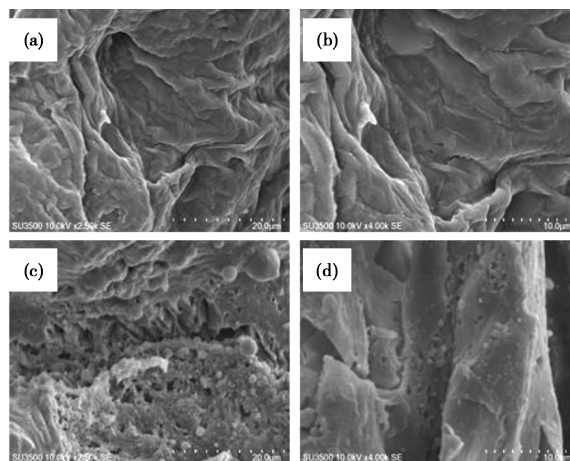


图 7 改性前后香蕉皮的 SEM 图

[(a)未改性香蕉皮(×2500);(b)未改性香蕉皮(×4000);
(c)改性香蕉皮(×2500);(d)改性香蕉皮(×4000)]

3 结论

对农业废弃物香蕉皮进行乙酰化改性,可以获得具有较强亲油疏水性的天然吸油材料。

(1)采用酯化改性的方法制备香蕉皮吸油材料,通过正交试验探索出乙酰化的最佳工业条件是: $m(\text{香蕉皮}):V(\text{冰乙酸})=1:40$,催化剂 NBS 的含量为 5g/mL,反应温度为 100℃,反应时间为 4h。

(2)香蕉皮未处理前吸收润滑油的饱和吸油量为 2.6g/g,经乙酰化处理后的香蕉皮吸油量可以达到 9.6g/g,吸油倍率明显提升。因此采用此工艺改性的材料吸油倍率高、重复性好,可以被应用到溢油处理工作领域。

(3)通过乙酰化改性的香蕉皮是良好的天然吸

附材料,既解决了农业废弃物处理问题,又为溢油事故的处理提供了新的思路。随着香蕉皮乙酰化改性研究的成熟,在提高资源化利用效率及吸附溢油等领域具有推广价值。

参考文献

- [1] 朱红光,徐宇鹏,吉进.农业废弃物资源化利用产业进化与多产业联动研究[J].中国农机学报,2018,39(4):90-94.
- [2] Maleki H.Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review [J]. Chemical Engineering Journal,2016(300):98-118.
- [3] Chai W B, Liu X Y.Pomelo peel modified with acetic anhydride and styrene as new sorbents for removal of oil pollution[J].Carbohydrate Polymers,2015(132):245-251.
- [4] 封严.甲基丙烯酸丁酯接枝改性纤维素纤维的制备与吸附性能研究[J].化工新型材料,2016,44(05):196-199.
- [5] Wang J T,Zheng Y.Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: preparation and high oil absorbency[J].Chemical Engineering Journal,2012(213):1-7.
- [6] 刘明.中国香蕉产业发展报告[N/OL].中国经济报.[2017-06-08].<http://www.ce.cn/>.
- [7] Liu C,Guo W S,Tong K L.et al.Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind In removing copper from water[J].Bioresource Technology,2012,99(119):349-354.
- [8] American Society for Testing and Materials.ASTM F726-12, Standard method for testing sorbent performance of adsorbents[S].USA & Canada:2012.
- [9] Sun X F,Song R C,Shang J X.Acetylation of rice straw with or without catalysts and Its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup[J].Journal of Agricultural And Food Chemistry,2002(50):6428-6433.
- [10] Teli M D,Sanket P.Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency[J].Carbohydrate Polymers,2013(92):328-333.
- [11] Sun X Z,Karr G S.Strawboard from vapour phase acetylation of wheat straw[J].Industrial Crops And Products,2000(11):31-41.
- [12] Augustine OI,Tuan Vu Anh Nguyen,Peter Ukotije-Ikwut,et al.Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent [J]. Environmental Chemistry, 2015 (567):1-6.
- [13] Zheng J C,Li X Y,Chai W B,et al.Sorption of oil from simulated seawater by fatty acid modified pomelo peel, Desalination and water treatment[J].Taylor & Francis,2014:1-6.
- [14] Khalil M I, Hashem. Preparation and characterization of starch acetate[J].Starch-Staerke,1995(47):394-398.
- [15] Rowell R M,Simonsen,RTillman.Acetylation balance for the acetylation of wood particles by a simplified procedure[J].Holzforschung,1990(44):263-269.
- [16] Hill C A S,Jones D,Strickland G.Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride[J].Holzforschung,1998(52):623-629.
- [17] Shang W T,Sheng Z W.Study on oil absorbency of succinic anhydride modified banana Cellulose in ionic liquid[J].Carbohydrate Polymers,2016(141):135-142.
- [18] Jayakumar R,Balaji R,Nanjundan S.Studies on copolymers of 2-(N-phthalimido) ethyl methacrylate with methyl methacrylate[J].European Polymer Journal,2000,36(8):1659-1666.

收稿日期:2018-07-29

美国高校开发三层双功能制氢催化剂

由莱斯大学和休斯敦大学开发的一种新型高效、高度活跃的双功能催化剂可将水分解成氢和氧,而不需要像铂这样昂贵的金属。该研究小组认为,这项工作提供了一种简单的策略,即从地球丰富的材料中制造出高效的电催化剂,用于整体水分离。

由莱斯大学生产、休斯敦大学测试的电解膜是一种三层结构的镍、石墨烯和三元金属磷化物(FeMnP、铁、锰和磷)。泡沫镍使薄膜有一个较大的表面,使导电石墨烯保护镍不受降解,金属磷化物也能进行反应。

石墨烯,一种原子厚度的碳,是保护底层镍的关键。在化学气相沉积(CVD)炉中的镍泡沫上形成 1 至 3 层

石墨烯,并且还通过 CVD 和单一前体将铁、锰和磷加在其上。

通过对镍泡沫和无石墨烯的磷化物进行了测试,比较了中间的镍泡沫和无石墨烯的磷化物,结果发现导电石墨烯降低了氢和氧反应的电荷转移电阻。

在氢进化反应(HER)和氧进化反应(OER)中,FeMnP 表现出高的电催化活性。利用 FeMnP/GNF 作为阳极和阴极进行整体水分离,团队在低至 1.55 V 的电池电压下实现了 10 mA/cm² 的电流密度。通过密度泛函理论(DFT)的计算表明,暴露 Fe 和 Mn 位点的切面是实现 HER 高活性的必需条件。(新型)