

改性细菌纤维素硫酸酯对 Pb(II) 吸附性能的影响

王吟, 孙凤玲, 杨一琼

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以廉价且资源丰富的细菌纤维素为原料,研究制备了改性细菌纤维素硫酸酯吸附材料,并对其进行表征分析。以典型重金属污染物 Pb(II)为去除目标,考察了不同反应时间、溶液 pH 和反应温度等对改性细菌纤维素吸附 Pb(II)的影响。结果表明:经改性后细菌纤维素的吸附性能有所增加;其对 Pb(II)的平衡吸附量随 pH 的增大而增加,随温度的增加而减小;吸附过程符合拟二级反应方程和 Langmuir 吸附等温方程。

关键词:细菌纤维素;硫酸酯;改性;吸附;重金属去除

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2016)01-0114-05

Influence on adsorption property modified bacterial cellulose sulfate to Pb(II)

WANG Yin, SUN Fengling, YANG Yiqiong

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China.)

Abstract: Taking bacterial cellulose (BC) as raw material, the paper prepared a modified bacterial cellulose sulphate adsorption material and carried out characterization analysis. It took the removal of Pb(II) which is a typical heavy metal pollutant as the target, and investigated the impact of different reaction time, pH value of solution and reaction temperature on the adsorption behavior of Pb(II). The results showed that the adsorption capacity of modified bacterial cellulose has been improved. The amount of adsorption on Pb(II) by the material increases with the increase of pH and decreases with the increase of temperature. The adsorption process fits two stage reaction equation and Langmuir equation.

Key words: bacterial cellulose; sulfate; modification; adsorption; heavy metal removal

1 研究背景

重金属污染是当今世界上最严重的环境问题之一,由于 Pb(II)在环境中无法自然降解,又对许多生命组织有较强的潜在毒性,所以一直被列为强污染物之一。根据世界卫生组织(WHO),长期暴露于 0.015ppm 的 Pb(II)下对健康的影响有头痛、烦躁、腹痛及相关的神经系统不健康症状^[1-2]。在去除水中 Pb(II)等重金属污染物的方法中,吸附法由于其去除效率高、二次污染小、操作灵活等特点而成为研究热点。吸附剂是决定吸附处理的关键因素^[3-5]。

纤维素是地球上最丰富的、可以恢复的天然资源,具有价廉、可降解并对环境不产生污染等优点。

植物纤维素主要是植物通过光合作用形成,但少数微生物也能合成纤维素,称作为生物纤维素或细菌纤维素。它由超微纤维组成的超微纤维网^[6],以纯纤维素的形式存在,具有许多独特的功能。细菌纤维素由于其特有的物理、化学和生物学特性、发酵过程的可调控性及发酵底物的多样性而被世界上公认为性能优异的新型生物材料^[7-8]。目前,对细菌纤维素的改性研究一直受到人们的重视^[9],通过合适的官能团分子在纤维表面上的化学接枝,例如形成酰胺键,可以使其成为有效的金属离子吸附剂^[10-12]。

细菌纤维素本身具有一定的吸附作用,但是由于纤维素是由 β -1,4-糖苷键组成的直链多糖,这

收稿日期:2015-03-18; 修回日期:2015-05-04

基金项目:长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF201503);上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZSLG14015)

作者简介:王吟(1986-),女,浙江嘉兴人,博士,讲师,主要从事水污染控制工程方面的研究。

通讯作者:杨一琼(1984-),女,内蒙古包头人,副教授,主要从事水处理理论与技术。

种高分子结构上有大量的羟基,使其在分子链间和分子链内部广泛形成氢键,这种羟基覆盖的结构影响了其反应活性,因此直接利用纤维素作为吸附剂,吸附容量小,选择性低。为了提高其吸附能力,需要对纤维素结构进行改性。一般可以通过对其改性引入氨基、羧基等对吸附有利的基团来提高其吸附性能。当前对细菌纤维素改性与表面修饰主要有两种方法,一种是在其发酵过程中加入试剂,另一种是得到细菌纤维素凝胶后再进行化学处理。

本研究以木醋杆菌细菌纤维素为原料,以硫酸和异戊醇为改性药剂,通过酯化反应制备了改性细菌纤维素硫酸酯。借助 BET 比表面仪、扫描电镜 (SEM)、电子能谱 (EDS)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD) 等现代分析测试手段对改性细菌纤维素的物理结构和表面化学性能进行了表征,并探讨了改性前后对 Pb(II) 的吸附性能,以期治理我国重金属离子污染水体提供参考。

2 材料与方法

2.1 主要仪器与试剂

实验仪器及设备:DHG-9620A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)、DJY-II 恒温调速回转式摇床(上海杜科自动化设备有限公司)、TAS-990AFG 原子吸收光谱仪(北京普析通用)、FE20 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海耀裕仪器设备有限公司)、ME204E 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

化学试剂:氢氧化钠、硝酸、硝酸铅、环氧氯丙烷、异戊醇、硫酸、丙酮、无水乙醇均为分析纯。

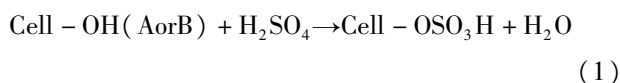
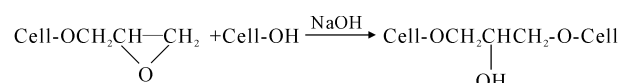
细菌纤维素:实验用细菌纤维素来自于实验室自制。用镊子取出细菌纤维素,用蒸馏水多次冲洗后,浸入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,于 80℃ 保温 1h,除去残存的菌体和培养基,用去离子水反复冲洗至中性,于 60℃~80℃ 干燥至恒重,冷却后于气流粉碎机中粉碎,80 目过筛,得到的粉末细菌纤维素置于干燥器中备用,标记为 BC。

2.2 细菌纤维素硫酸酯的制备

准确称取 10 g 细菌纤维素粉末,置于装有回流冷凝管和搅拌器的烧瓶中,再加入 60 mL 环氧氯丙烷和 125 mL 2 mol/L NaOH 溶液,将混合物加热回流 1 h,过滤,以丙酮和水交叉洗涤至中性,60℃ 干燥得交联细菌纤维素。将混合物置于烧瓶中,加入 50 mL 硫酸和 60 mL 异戊醇溶液,在室温下反应 1 h,将

产物稀释,过滤,水洗,碱洗,烘干滤渣,得淡黄色产品,标记为 SE-BC。

合成中发生的反应式如下:



2.3 样品的表征

利用 PhilipXL30-ESEM 扫描电镜(荷兰 Philip 公司)观察样品的微观形貌;采用 KBr 压片法在 Nicolet iS10 智能傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司)上测定材料的红外光谱;采用 D8 Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker)测定材料表面晶型。

2.4 吸附实验

称取 Pb(NO₃)₂ 固体 0.8114 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,得到 500.0 mg/L 的 Pb(II) 储备液。实验中采用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.1 mol/L HNO₃ 溶液调节使用液的 pH 值。

量取一定浓度的 Pb(II) 溶液 50 mL 置于 100 mL 的碘量瓶中,并调节溶液的 pH 值,用天平准确称取 0.05 g 吸附剂(改性细菌纤维素)加入装有 Pb(II) 溶液的碘量瓶中。将碘量瓶加塞后放入恒温调速回转式摇床中,调节温度为 25℃,摇速为 150 r/min,振荡吸 24 h 后取出过滤,将滤液用 2% HNO₃ 溶液稀释一定倍数后,用 TAS-990AFG 原子吸收光谱仪(AA)测定吸附前后溶液中的 Pb(II) 的含量。

根据反应前后溶液中 Pb(II) 的浓度差和吸附剂投加量,计算吸附剂对 Pb(II) 的单位吸附量和去除率,平衡吸附量计算公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为溶质的起始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡后溶质的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W 为污泥基细菌纤维素质量,g。

3 实验结果与讨论

3.1 改性细菌纤维素硫酸酯的表征

3.1.1 SEM 分析 图 1 为改性前后细菌纤维素的 SEM 扫描电镜图。由图 1 可见,空白细菌纤维素仅经过碱化处理,具有细微网状结构,纤维素直径在 10~200 nm 左右。改性细菌纤维素由于化学药剂的引入改变了其结构,细菌纤维素本身的 β -1,4-糖苷键断链产生短链的纤维素,而其表面的部分基

团也被硫酸酯单体所取代。因此经改性后的 SE - BC 表面形貌由原来的纤维网状结构变成了丰富的孔隙结构,孔径变小,孔容相应增大。孔隙是决定吸附性能的一个重要因素,这一改变可能有利于其吸附能力的提高。

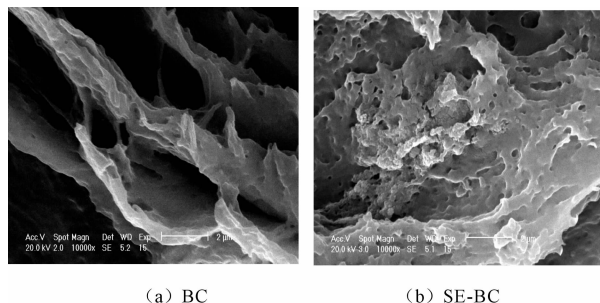


图1 改性前后细菌纤维素的 SEM 扫描电镜图

3.1.2 FT-IR 分析 改性细菌纤维素的 FT-IR 图如图 2 所示。

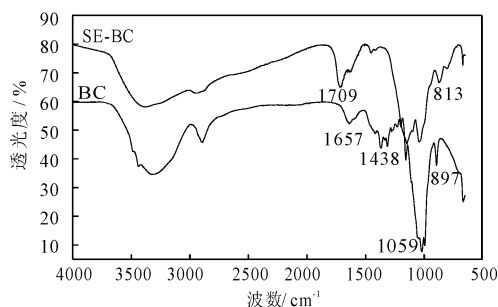


图2 改性前后细菌纤维素的 FT-IR 傅里叶红外光谱图

根据图 2 的红外光谱可以看出,在 897 和 1 059 cm^{-1} 处的吸收峰是有由糖苷键 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动引起^[13],是纤维素分子的特征峰。1 500 ~ 2 000 cm^{-1} 之间的吸收峰是由纤维素 4 端的半缩醛基引起的。1657 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动引起的,其深度与纤维素结晶度有关。3 375 ~ 3 410 cm^{-1} 是由羟基的伸缩振动引起。2 870 和 1 438 cm^{-1} 处的峰则分别是由 $\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的弯曲振动引起。

对于 SE - BC (硫酸改性) 来说,813 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,代表 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动,这表明交联细菌纤维素经过硫酸酯化修饰后,表面有硫酸酯基生成,1709 cm^{-1} 处的特征峰则为 $\text{C}=\text{N}$ 引起。改性细菌纤维素对比 BC 相应处峰强可以发现其强度明显变弱,这可能是由于各元素附着在纤维表面,减弱了纤维素分子对红外吸收的灵敏度。

3.1.3 XRD 分析 改性前后细菌纤维素的 XRD 图如图 3 所示。

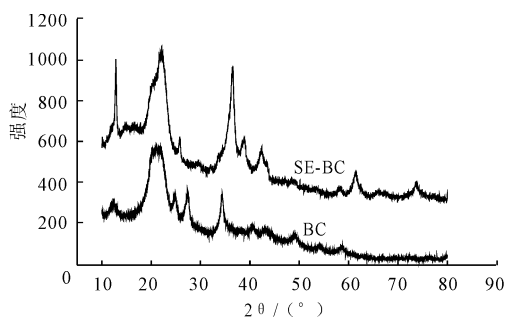


图3 不同细菌纤维素的 XRD 图

X-射线衍射可以检测该物质的晶体结构。由图 3 可知,BC 在 2θ 为 12.258、20.162 和 21.130 处有细菌纤维素的特征峰,是典型的纤维素 II 晶体,比 I 晶体更稳定。由文献[14]可知,未经处理的细菌纤维素应是 I 晶体,可能是由于在用浓 NaOH 溶液进行预处理时改变了其内部结构,导致其从原来的 I 晶型转变成结构更为稳定的 II 晶型。SE - BC 的特征峰($2\theta = 12.205, 20.485, 21.184$)和 BC 相比有所偏移,其中,SE - BC 仍是纤维素 II 晶体,保持稳定的晶体结构。

3.2 改性细菌纤维素硫酸酯对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能

3.2.1 溶液 pH 值对改性细菌纤维素吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响 溶液 pH 值对改性细菌纤维素吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响如图 4 所示。

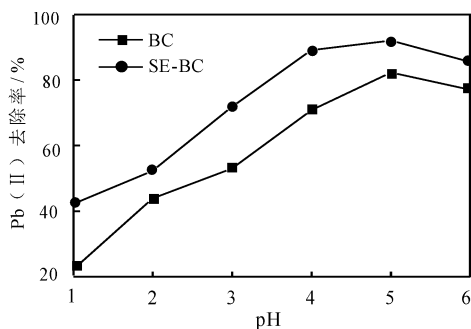


图4 溶液 pH 值对改性细菌纤维素吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响

pH 值是影响重金属离子吸附的重要因素之一^[15]。由图 4 可知,当 pH 小于 2.0 时,BC 和 SE - BC 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附效率并不是很高,这是由于当 pH 值较低时,溶液中存在的大量 H^+ 使吸附剂表面呈正电性,由于斥力作用阻碍了 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子对吸附剂的靠近,所以吸附量较低^[16]。而随着 pH 的上升,两种纤维素对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量也逐渐增加。随着 pH 值从 1.0 增加至 6.0,SE - BC 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 逐渐形成金属络合物,因此其吸附能力也相应增加。对于未经改性的 BC 来说,该系统仍显示出一定的吸

附效率,这可能是由于在纤维素表面带负电荷的羧酸基团和带正电荷的 Pb(II)离子之间的电荷吸引力所致。当 pH 大于 5.0 时其增加的幅度减小,当 pH 大于 6.0 时,Pb(II)会出现氢氧化物沉淀,故选用 pH=5.0 作为最佳吸附 pH 值。总的来说,SE - BC 对 Pb(II)的去除率高于 BC。

3.2.2 吸附等温线 改性前后细菌纤维素的吸附等温线如图 5 所示,不同温度下两种细菌纤维素对 Pb(II)的吸附等温线模型拟合参数如表 1 所示。

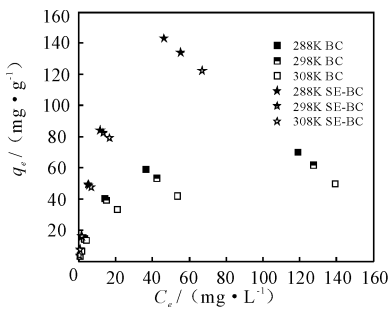


图 5 2 种细菌纤维素的吸附等温线

表 1 不同温度下改性细菌纤维素对 Pb(II)的吸附等温线模型拟合参数

吸附剂	温度 K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_f /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	n	R^2
BC	288	76.923	0.0802	0.9996	6.9791	1.5006	0.9566
	298	66.667	0.0661	0.9998	6.5539	1.4957	0.9479
	308	53.763	0.0434	0.9996	5.3052	1.4680	0.9534
SE - BC	288	107.527	0.0882	0.9999	8.7660	1.5069	0.9549
	298	92.593	0.0782	0.9998	7.2294	1.5042	0.9578
	308	81.301	0.0647	0.9997	5.6964	1.4767	0.9558

由图 5 与表 1 可见:改性细菌纤维素对于 Pb(II)的吸附高于原细菌纤维素,且其吸附量,均随温度的升高而降低,这说明该吸附过程是一个放热的过程。

Langmuir 模型中,参数 b 的大小反映了吸附质在吸附剂上吸附能力的强弱, b 值越大则吸附性能越好。由表 1 可知,BC 和 SE - BC 对 Pb(II)的吸附拟合 b 值随着温度的升高而降低,亦说明了其对 Pb(II)的吸附亲和力随着温度的升高而降低,温度低有利于吸附的进行。

Freundlich 模型中,同一温度下两种改性细菌纤维素的最大吸附量 K_f 大小为:SE - BC > BC,表明细菌纤维素硫酸酯对 Pb(II)的吸附能力较原始细菌纤维素强,这和 Langmuir 等温方程拟合的结果一致。另外,经计算所得 Langmuir 特征分离系数 R_L 值均在 0 ~ 1 之间,Freundlich 吸附等温方程参数 n 值都大于 1,说明这几种细菌纤维素对 Pb(II)的吸附为优惠吸附。

参数 R^2 代表对模型的拟合程度,对比两个方程的 R^2 可知,细菌纤维素对 Pb(II)的吸附与 Langmuir 模型的拟合程度优于 Freundlich 模型,因此,细菌纤维素对 Pb(II)的吸附过程更符合 Langmuir

模型。
3.2.3 吸附动力学 两种细菌纤维素对 Pb(II)的吸附动力学见图 6,模型拟合参数见表 2。

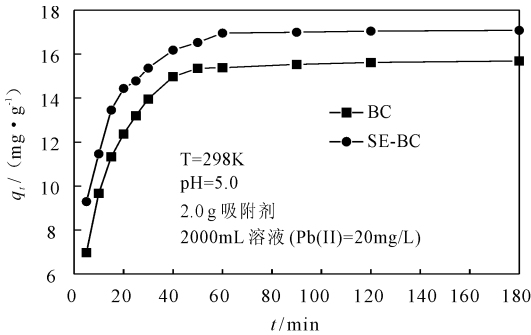


图 6 改性前后细菌纤维素对 Pb(II)的吸附动力学

由图 6 可见:反应开始时细菌纤维素对 Pb(II)的吸附量随时间的延长而迅速增大,吸附速率则逐渐减小。增大到一定值时,吸附量达到恒定,吸附速率也逐渐趋近于 0,此时为吸附平衡状态,即细菌纤维素对 Pb(II)在单位时间内的吸附量等于解吸量,溶液中的 Pb(II)浓度恒定。

另外,从图可以看出,两种细菌纤维素对 Pb(II)的吸附约在 50 min 时达到平衡。

表 2 改性前后细菌纤维素对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学模型拟合参数

吸附剂	$q_{e,exp} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			
		$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 /$ min^{-1}	R^2	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$h /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
BC	14.543	6.871	2.8848×10^{-2}	0.9963	16.393	1.0848×10^{-2}	2.9155	0.9997
SE-BC	15.118	8.889	4.1454×10^{-2}	0.9607	16.667	1.9565×10^{-2}	5.4348	0.9996

注： $q_{e,exp}$ 为实验测试得到的平衡吸附量； q_e 为通过模型计算得到的平衡吸附量。

4 结 论

(1)溶液的 pH 值对细菌纤维素的吸附性能有显著影响。在本研究中,随着溶液 pH 值的增大,改性细菌纤维素对 Pb(Ⅱ) 的平衡吸附量随之增大,pH = 5.0 为最佳吸附值。

(2)随着反应温度的提高,改性细菌对 Pb(Ⅱ) 的饱和和吸附容量减小,3 种实验温度条件(288,298,308 K)下,其对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程可用 Langmuir 等温吸附模型来进行描述。其对 Pb(Ⅱ) 的最大吸附量分别为 92.593 mg/g (SE-BC) 和 66.667 mg/g (BC)。且 SE-BC 和 BC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程是放热过程,降低温度有利于 Pb(Ⅱ) 的吸附。

(3)Pb(Ⅱ) 在 BC 和 SE-BC 上的吸附过程符合拟二级动力学方程,改性细菌纤维素对 Pb(Ⅱ) 的吸附平衡时间均约为 50 min。

参考文献:

[1] Cheung M R. Blood lead concentration correlates with all cause, all cancer and lung cancer mortality in Adults: a population based study [J]. Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, 2013, 14(5): 3105-3108.

[2] Musyoka S M, Ngila J C, Moodley B, et al. Synthesis, characterization, and adsorption kinetic studies of ethylene-diamine modified cellulose for removal of Cd and Pb [J]. Analytical Letters, 2011, 44(11): 1925-1936.

[3] Kul A R, Koyuncu H. Adsorption of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 332-339.

[4] Niu Yuzhong, Feng Shengyu, Qu Rongjun, et al. Theoretical study on the interaction of sulfur- and aminopyridine-containing chelating resins with Hg(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2011, 111(5): 991-1001.

[5] Anwara J, Shafiquea U, Zamana W U, et al. Removal of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from water by adsorption on peels of banana [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1752-1755.

[6] 张秀菊, 陈文彬, 林志丹等. 细菌纤维素负载 TiO₂ 复合材料的制备及其在印染废水处理方面的应用[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 100-103.

[7] Ifuku S, Tsuji M, Morimoto M, et al. Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers [J]. Macromolecules, 2009, 10(9): 2714-2717.

[8] Stoica-Guzun A, Stroescu M, Jinga SI, et al. Microwave assisted synthesis of bacterial cellulose-calcium carbonate composites [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50(10): 414-422.

[9] 李远瞩, 李国学, 刁剑雄, 等. 麦秆黄原酸酯的合成条件优化及其在去除沼液中重金属的应用[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(9): 1848-1853.

[10] Shen Wei, Chen Shiyao, Shi Shuaike, et al. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1): 110-114.

[11] Lu Min, Guan Xiaohui, Xu Xiaohui, et al. Characteristic and mechanism of Cr(VI) adsorption by ammonium sulfate-bacterial cellulose in aqueous solutions [J]. Chinese Chemical Letters, 2013, 24(3): 253-256.

[12] Chen Shiyao, Zou Yu, Yan Zhiyong, et al. Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 1355-1359.

[13] 张秀菊, 陈文彬, 林志丹, 等. 细菌纤维素负载稀土掺杂二氧化钛复合膜的制备和光催化性能[J]. 材料研究学报, 2010, 24(5): 540-546.

[14] Qin Ziyu, Ji Li, Yin Xueqiong, et al. Synthesis and characterization of bacterial cellulose sulfates using a SO₃/pyridine complex in DMAc/LiCl [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(30): 947-953.

[15] Yang Rui, Aubrecht K B, Ma Hongyang, et al. Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (Ⅱ) adsorption [J]. Polymer, 2014, 55(5): 1167-1176.

[16] Wu Zhimin, Cheng Zihong, Ma Wei. Adsorption of Pb(Ⅱ) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass [J]. Bioresource Technology, 2012, 104(1): 807-809.