

DOI: 10.7652/xjtuxb201311022

壳聚糖的交联改性及其吸附铜和铅离子的研究

孙艳芳, 刘芸

(西安交通大学理学院, 710049, 西安)

摘要: 针对壳聚糖上的氨基在酸性溶液中易质子化,从而限制了应用的问题,对壳聚糖的交联改性进行了研究。首先用柠檬酸三钠和环氧氯丙烷为交联剂制备了改性壳聚糖(CTS-CA-ECH)珠粒,然后运用热重分析、红外光谱和 X 射线衍射等手段进行了表征,由此探讨了 pH 值、温度、吸附时间、离子溶液初始浓度对 CTS-CA-ECH 珠粒吸附铜和铅离子的影响,研究了 CTS-CA-ECH 对铜和铅离子的吸附动力学和吸附等温特性,并进行了吸附剂的再生实验。结果表明:改性后的壳聚糖对铜和铅离子的吸附可由二级吸附动力学和 Langmuir 吸附等温模型描述,CTS-CA-ECH 珠粒具有良好的再生吸附性能。

关键词: 壳聚糖;柠檬酸三钠;环氧氯丙烷;交联;吸附

中图分类号: O636.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2013)11-0127-06

Adsorption of Pb(II) and Cu(II) Ions by Cross-Linked Chitosan Beads

SUN Yanfang, LIU Yun

(School of Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: For the facts that the amino groups in chitosan (CTS) are prone to be protonated and the application of chitosan in water treatment is therefore greatly limited, modification of chitosan via cross-linking was carried out in this study. Modified CTS beads were prepared using sodium citrate (CA) and epichlorohydrin (ECH) as cross-linkers. The chemical structure of the cross-linked chitosan beads was characterized by TGA, FTIR spectroscopy and XRD. The effects of pH value, temperature, contact time and initial concentration of metal ions on the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions by CTS-CA-ECH beads were investigated. The adsorption kinetics was evaluated using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and the adsorption equilibrium isotherms were examined by Langmuir and Freundlich models. The desorption and regeneration tests were performed. The results show that the adsorption process fits well with the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption equilibrium isotherms agree well with the Langmuir models. The present adsorbent has excellent reusability for the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions.

Keywords: chitosan; tri-sodium citrate; epichlorohydrin; cross-linking; adsorption

近年来,重金属离子对水体的污染问题受到关注^[1],处理重金属污染的方法主要有化学沉淀、离子交换、氧化还原、活性炭吸附等^[2],但这些方法均在一定程度上存在着成本高或易造成二次污染等问

题^[3],因此从自然资源中寻求低成本、环保的吸附剂来解决重金属离子污染问题^[2]成为研究热点。

壳聚糖(CTS)产量丰富、无毒、易生物降解,且分子中的氨基、羟基等活性基团可与金属离子进行

收稿日期: 2013-02-22。 作者简介: 孙艳芳(1986—),女,硕士生;刘芸(通信作者),女,副教授。

网络出版时间: 2013-09-23

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20130923.1048.002.html>

螯合作用而吸附金属离子^[4],但壳聚糖上的氨基在酸性溶液中易质子化,从而限制了其应用。为了改善壳聚糖的性能,需要用化学方法进行改性。交联改性常用戊二醛、乙二醇二缩水甘油醚、环氧氯丙烷和三聚磷酸钠等作为交联剂^[5-8]。

环氧氯丙烷是应用比较广泛的交联剂^[5,9-10],其中的含氧环及氯原子可以和一些亲核性基团,如羟基、氨基等发生反应。

柠檬酸三钠(CA)含有3个羧基阴离子,不会引起水体富营养化^[11],是一种理想的离子交联剂。

本研究采用柠檬酸三钠和环氧氯丙烷依次对壳聚糖进行离子和共价键交联,以改善壳聚糖对铜和铅离子的吸附性能,同时重点研究了改性壳聚糖对铜和铅离子的吸附动力学行为和吸附等温特性,并通过吸附剂的解吸实验考察了改性壳聚糖的再生性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(40~100目,脱乙酰质量分数为90%~95%)由上海生工生产;硝酸铅、硝酸铜、柠檬酸三钠、环氧氯丙烷均为分析纯。

热重分析(TGA)仪为NETZSCH TG-209C,红外光谱仪为Nicolet Avatar 330 FTIR,X射线衍射仪为XRD-6000,原子吸收分光光度计为AA6000 FAAS。

1.2 改性壳聚糖制备

配制的100 mL壳聚糖-醋酸溶液(体积分数为2%)放置过夜,再将其逐滴滴加至100 mL柠檬酸三钠溶液(质量分数为10%,pH值为6^[12])中,从而制得壳聚糖-柠檬酸钠(CTS-CA)珠粒。合成的CTS-CA珠粒于4℃放置1 h^[12],之后经过滤并用去离子水反复洗涤,以除去未反应的柠檬酸三钠。将得到的CTS-CA珠粒加入到100 mL 0.1 mol/L

pH值为6的环氧氯丙烷溶液中,室温下搅拌反应24 h^[8],由此得到壳聚糖-柠檬酸钠-环氧氯丙烷(CTS-CA-ECH)珠粒。该珠粒通过水洗后于60℃下干燥24 h,将干燥后的珠粒球磨过筛,收集粒径小于200 μm的珠粒备用。图1为壳聚糖与柠檬酸三钠和环氧氯丙烷的交联反应式。

1.3 吸附试验

1.3.1 溶液pH值 将100 mg CTS-CA-ECH珠粒加入pH值分别为1~7的金属离子溶液(50 mL,浓度为100 mg/L)中,25℃于恒温水浴振荡器中振荡吸附8 h,再用原子吸收分光光度计分别于324.7、283.3 nm波长下测定上清液中铜和铅离子浓度。吸附容量计算式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 (mg/L)为离子溶液的初始浓度; C_e (mg/L)为吸附后的离子浓度(平衡浓度); V (mL)为离子溶液的体积; m (mg)为吸附剂的质量。

1.3.2 溶液温度 将100 mg CTS-CA-ECH珠粒加入50 mL浓度为100 mg/L的金属离子溶液(铜离子溶液的pH值为6,铅离子溶液的pH值为5)中,分别在25、30、35、40℃下于恒温水浴振荡器中振荡吸附8 h,测定上清液中金属离子浓度,并计算吸附容量。

1.3.3 吸附时间 将100 mg CTS-CA-ECH珠粒加入50 mL浓度为100 mg/L的金属离子溶液(铜离子溶液的pH值为6,铅离子溶液的pH值为5)中,在25℃下于恒温水浴振荡器中振荡,吸附时间为20~900 min,测定上清液中金属离子浓度,并计算吸附容量。

1.3.4 金属离子溶液初始浓度 将100 mg CTS-CA-ECH珠粒加入浓度分别为10~800 mg/L的金属离子溶液(铜离子溶液pH值为6,铅离子溶液pH

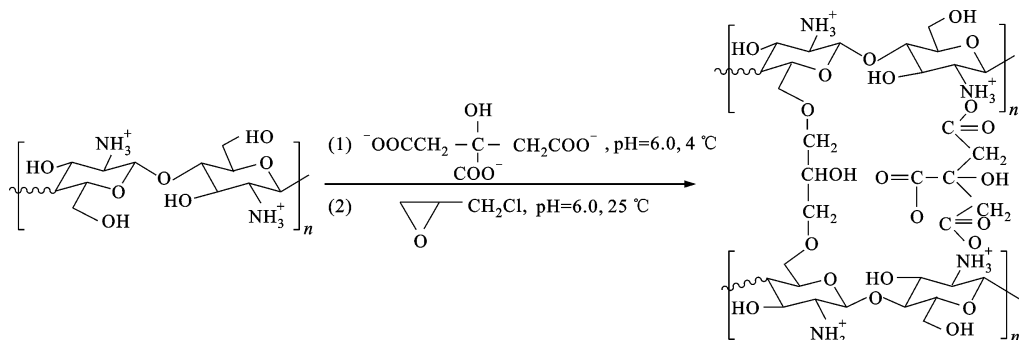


图1 交联壳聚糖的合成方案

值为 5)中,在 25℃ 下于恒温水浴振荡器中振荡吸附 8 h,测定上清液中金属离子浓度,并计算吸附容量。

1.3.5 吸附剂再生 浓度为 100 mg/L 的金属离子溶液在 25℃ 于恒温水浴振荡器中振荡 8 h,振荡结束后测定上清液中金属离子浓度,然后过滤并反复水洗,以去除吸附剂表面的金属离子,之后将洗涤过的珠粒置于浓度为 0.1 mol/L 的 100 mL 乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐溶液中^[1,5],在 25℃ 于恒温水浴振荡器中振荡 3 h,测定上清液中金属离子浓度。

上述实验循环进行 3 次。解吸百分率

$$D = \frac{m_d}{m_a} \times 100\%$$

(2)

式中: m_a (mg/g)为金属离子吸附量; m_d (mg/g)为金属离子解吸量。

2 结果与讨论

2.1 表征及分析

2.1.1 热重分析 图 2 为 CTS、CA 和 CTS-CA-ECH 的热重分析图。图中显示:CTS 出现 2 个失重阶段,第 1 阶段在 42~105℃ 间,质量损失率为 8%,是 CTS 表面物理吸附的水的质量损失,第 2 阶段在 299.1℃,质量损失率为 37.62%,是 CTS 的热降解过程;CA 出现 3 个失重阶段,总的质量损失率为 39.69%;CTS-CA-ECH 除了表面吸附的水的质量损失外,明显的失重温度在 209.2℃,比 CTS 的热降解温度低,说明 CTS-CA-ECH 的热稳定性比 CTS 的差。这可能是因为升温过程中,CTS 中的

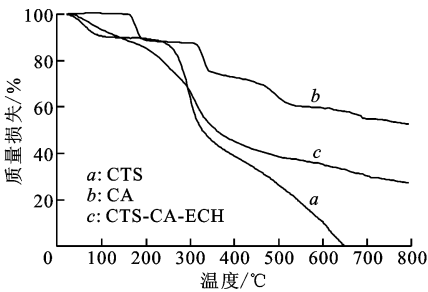


图 2 CTS、CA 和 CTS-CA-ECH 的热重分析图

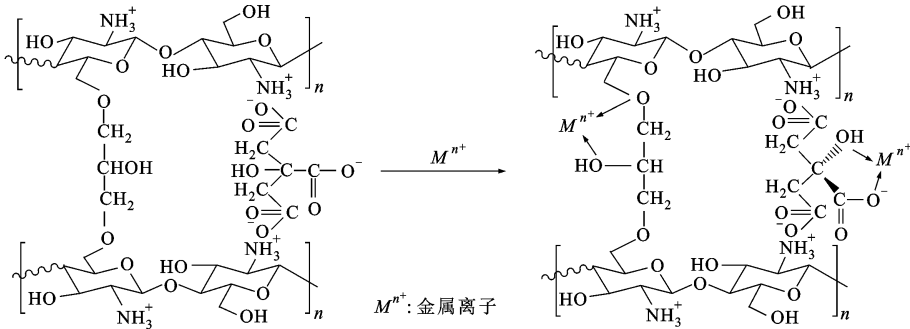


图 4 交联 CTS 珠粒吸附铜和铅离子的可能机理

$-\text{NH}_3^+$ 和 CA 中的 $-\text{COO}^-$ 之间脱水形成了酰胺键 $-\text{CONH}-$,也可能是因为离子和共价键的交联使原壳聚糖分子链内及链间的氢键减少所致^[13]。

2.1.2 红外谱图分析 图 3 为 CTS、CTS-CA-ECH、CTS-CA-ECH-Pb(II) 和 CTS-CA-ECH-Cu(II) 的红外谱图。CTS 谱图中,3 400 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动;1 654、1 589 cm^{-1} 处分别为 $-\text{NH}_2$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩和弯曲振动;1 421 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的变形振动;1 376 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称弯曲振动;1 323、1 155 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动;1 080、1 025 cm^{-1} 处为 $-\text{COH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动^[14]。

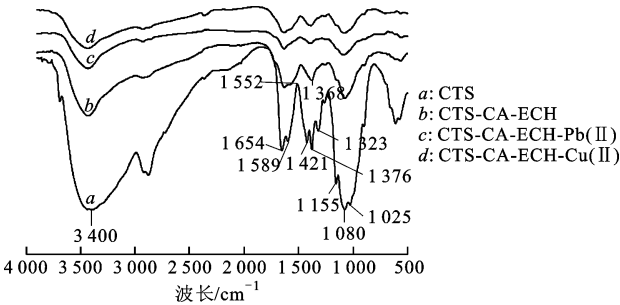


图 3 CTS、CTS-CA-ECH、CTS-CA-ECH-Pb(II) 和 CTS-CA-ECH-Cu(II) 的红外谱图

交联反应后,CTS-CA-ECH 在 1 654、1 589 cm^{-1} 处峰强减弱,在 1 552 cm^{-1} 处出现一个肩峰,应归属于 CTS 的 NH_3^+ ;1 421、1 376、1 323 cm^{-1} 处峰消失,同时在 1 368 cm^{-1} 处出现一个新峰,应归属于 $-\text{COO}^-$ 。这表明,CTS 中的 $-\text{NH}_3^+$ 和 CA 中的 $-\text{COO}^-$ 发生了离子交联作用。另外,3 400、1 080 cm^{-1} 处峰强减弱,1 025 cm^{-1} 处峰消失,说明 CTS 中的 $-\text{OH}$ 参与了交联反应。

吸附金属离子后,3 400、1 080 cm^{-1} 处的峰强进一步减弱,说明 CTS 上 $-\text{OH}$ 中的氧原子参与了金属离子的吸附。另外,1 368 cm^{-1} 处的峰强也明显减弱,说明 $-\text{COO}^-$ 也参与了金属离子的吸附。图 4 为吸附金属离子的可能机理。

由红外谱图结果表明,CTS的交联改性方案是可行的,吸附剂的主要吸附位点为 $-OH$ 和 $-COO^-$ 。

2.1.3 X射线衍射分析 图5为CTS、CTS-CA-ECH、CTS-CA-ECH-Pb(II)和CTS-CA-ECH-Cu(II)的X射线衍射图。CTS在 $2\theta=20^\circ$ 处有一明显峰,这是CTS上氨基和羟基之间氢键作用所致。交联之后,在 $2\theta=20^\circ$ 处的峰强减弱并向小角度方向稍加移动至约 $2\theta=18^\circ$ 处,这可能是因为壳聚糖与环氧氯丙烷之间的共价交联破坏了CTS中的氢键,使结晶度下降所致;在 $2\theta=11^\circ$ 处出现了一个新峰,这归因于CTS上 $-NH_3^+$ 和CA中 $-COO^-$ 之间的离子键交联,使结晶度升高。吸附铜离子后,在 $2\theta=11^\circ$ 、 $2\theta=18^\circ$ 处的峰几乎消失;吸附铅离子后,两处峰的强度仅在一定程度上减弱,说明吸附剂对铜离子的吸附作用比对铅离子的强。

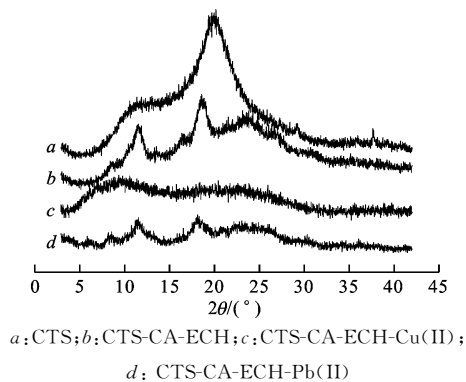


图5 X射线衍射图

2.2 pH值对离子吸附的影响

图6为pH值对金属离子吸附的影响。从图6看出:酸度很高时吸附量几乎为0,这是因为在特别低的pH值下,氢离子覆盖在 $-OH$ 和 $-COO^-$ 吸附位点表面,并与吸附位点竞争吸附金属离子^[5,15];未参与交联反应的 $-NH_3^+$ 也可能对金属离子有排斥作用。随着pH值的增大,金属离子可与较多的吸附位点接触,吸附量也随之增大;当pH值超过一定值时, OH^- 的浓度逐渐增大,金属离子氢氧化物

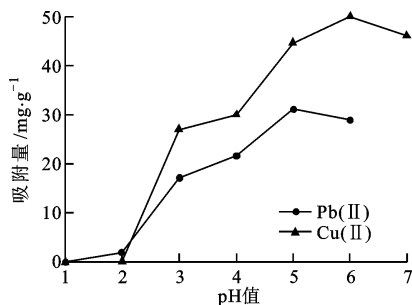


图6 pH值对金属离子吸附的影响

形成使得吸附量反而降低。

吸附剂 CTS-CA-ECH 吸附 Cu(II) 离子和 Pb(II) 离子的最佳 pH 值分别为 6 和 5。

2.3 温度对离子吸附的影响

图7为温度对吸附的影响。从图7看出,吸附

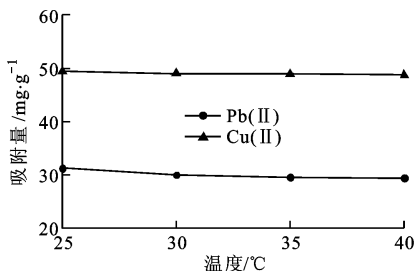


图7 温度对金属离子吸附的影响

量随着温度的升高略有降低。为了进一步研究温度对吸附的影响,引入了 Clausius-Clapeyron 方程^[1]

$$\Delta H_x = R \left[\frac{d(\ln C_e)}{d(1/T)} \right] \quad (3)$$

式中: ΔH_x 为吸附焓变; R 为摩尔气体常数,8.314 J/(mol·K)。图8为 $\ln C_e$ 与 $1/T$ 的关系,其线性拟合直线的斜率为 ΔH_x 。Cu(II)和Pb(II)离子的吸附焓变分别为 -37.01 、 -4.89 kJ/mol。 ΔH_x 为负值,说明CTS-CA-ECH珠粒对Cu(II)和Pb(II)离子的吸附为放热反应。考虑到实际应用,最佳吸附温度定为室温。

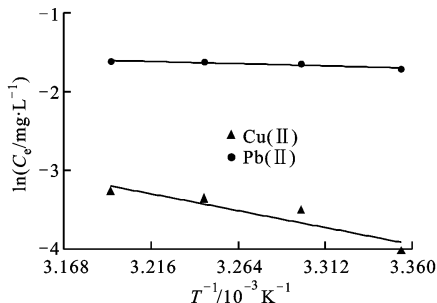


图8 $\ln C_e$ 与 $1/T$ 的关系

2.4 吸附动力学

图9为吸附时间对金属离子吸附的影响。从图9看出,在吸附的初始阶段,吸附量迅速上升,随着吸附时间的延长,吸附量的增加逐渐减缓,Cu(II)和Pb(II)离子分别在200、150 min后吸附趋于平衡。原因是:在吸附的初始阶段,金属离子吸附主要发生在吸附剂的表面,该过程容易进行,因而吸附量也较大;随着溶液中金属离子浓度的降低,吸附过程的推动力减小,直至趋于饱和。本文采用一级和二级吸附速率方程^[16]对吸附动力学数据进行了线性拟合,结果见表1。一级吸附速率方程

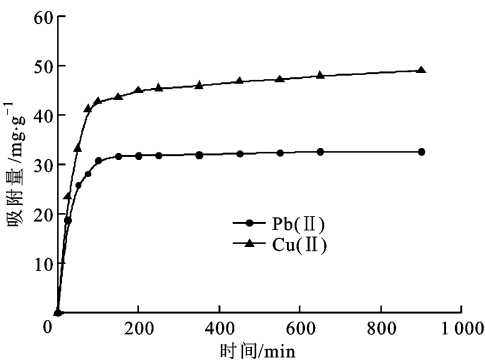


图 9 吸附时间对金属离子吸附的影响

表 1 吸附动力学参数

金属离子	一级吸附速率模型			二级吸附速率模型		
	k_1/min^{-1}	$q_{\text{e,calc}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})\cdot\text{min}^{-1}$	$q_{\text{e,calc}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
Cu(II)	3.22×10^{-3}	11.63	0.839 9	8.67×10^{-4}	49.50	0.999 5
Pb(II)	5.76×10^{-3}	4.41	0.816 0	6.86×10^{-3}	32.79	0.999 9

注: $q_{\text{e,calc}}$ 为平衡吸附量计算值。

Pb(II)离子的实验值 q_{e} 分别为 49.00、32.65 mg/g) 非常接近,说明对于 CTS-CA-ECH 珠粒,二级吸附速率模型计算得到的 Cu(II)、Pb(II)离子的吸附情况更符合实际。

2.5 吸附等温特性

图 10 为金属离子的吸附等温线。从图 10 可以看出,随着离子溶液平衡浓度增大,吸附剂对离子的吸附量增大,低浓度时吸附量增加幅度比较大,随浓度增加吸附趋于饱和。本文用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附数据进行了拟合,结果见表 2。

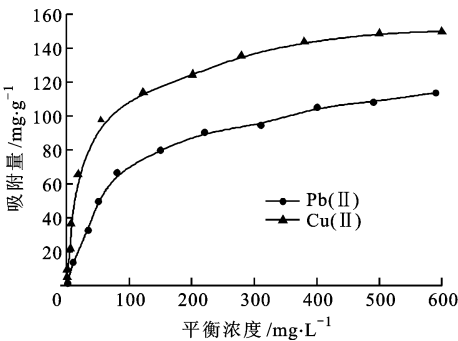


图 10 金属离子的吸附等温线

表 2 吸附等温拟合参数

金属离子	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/L\cdot\text{g}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2
Cu(II)	3.79×10^{-2}	151.52	0.994 7	14.89	2.45	0.838 5
Pb(II)	1.26×10^{-2}	121.95	0.999 0	2.62	1.55	0.944 6

Langmuir 方程

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$
 (6)

式中: K_L (L/g)为 Langmuir 常数; q_m (mg/g)为最大平衡吸附容量。

Freundlich 方程

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$
 (7)

式中: K_F 和 n 均为 Freundlich 常数。

由 R^2 可知,Langmuir 吸附等温模型更适于描述 CTS-CA-ECH 珠粒对 Cu(II)和 Pb(II)离子的吸附情况。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$
 (4)

式中: k_1 为一级吸附速率常数; q_e 为平衡吸附量; q_t 为 t 时刻的吸附量。

二级吸附速率方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 (5)

式中: k_2 为二级吸附速率常数。

从表 1 可以看出,二级吸附速率方程的相关系数($R^2>0.99$) 比一级吸附速率方程的高。二级吸附速率模型得到的平衡吸附量与实验值(Cu(II)、

2.6 再生实验

吸附剂再生实验结果见表 3。从表 3 看出,3 次循环后吸附剂仍然保持较高的吸附能力和解析率 D ,说明 CTS-CA-ECH 具有良好的再生能力。

表 3 吸附剂的再生实验结果

循环次数	Pb(II)		Cu(II)	
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	D	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	D
1	32.65	89.56	49.00	96.32
2	29.89	88.37	48.82	95.52
3	28.74	87.74	47.14	94.36

3 结 论

通过 TGA、FTIR 和 XRD 对 CTS-CA-ECH 进行了表征,结果表明,用柠檬酸三钠和环氧氯丙烷对壳聚糖的交联改性是可行的,改性壳聚糖的有效吸附位点为—OH 和—COO⁻。影响 CTS-CA-ECH 对 Cu(II)和 Pb(II)离子吸附的主要因素是离子溶液的 pH 值、吸附时间和初始浓度。吸附 Cu(II)和 Pb(II)离子的最佳 pH 值分别为 6 和 5,吸附平衡时间分别为 200、150 min。

CTS-CA-ECH 对 Cu(II)和 Pb(II)离子的吸附与二级吸附速率模型较吻合,Langmuir 吸附等温方程描述吸附更为适宜,且 Cu(II)和 Pb(II)离子的最大吸附量分别为 151.52、121.95 mg/g,表明改性后的壳聚糖对 Cu(II)和 Pb(II)离子具有较好的吸附能力;CTS-CA-ECH 具有良好的再生性能。

参考文献:

- [1] ZHOU L M, WANG Y P, LIU Z R, et al. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 995-1002.
- [2] SHAF AEI A, ASHTIANI F Z, KAGHAZCHI T. Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/2/3): 311-316.
- [3] CHEN A H, LIU S C, CHEN C Y, et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 184-191.
- [4] WAN-NGAH W S, FATINATHAN S. Pb(II) bio-sorption using chitosan and chitosan derivatives beads: equilibrium, ion exchange and mechanism studies [J]. *Journal of Environmental Science*, 2010, 22(3): 338-346.
- [5] LAUS R, COSTA T G, SZPOGANICZ B, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/2/3): 233-241.

- [6] CHIOU M S, LI H Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(8): 1095-1105.
- [7] VASCONCELOS H L, CAMARGO T P, GONÇALVES N S, et al. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and copper (II) ions adsorption [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68(2): 572-579.
- [8] GUIBAL E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 43-74.
- [9] GONÇALVES V L, LARANJEIRA M C M, FÁVERE V T, et al. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium [J]. *Polímeros*, 2005, 15(1): 6-12.
- [10] WAN NGAH W S, HANAFIAH M, YONG S S. Adsorption of humic acid from aqueous solution on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: kinetics and isotherm studies [J]. *Colloids and Surfaces: B Biointerfaces*, 2008, 65(1): 18-24.
- [11] PARK J H, JUNG D. Removal of total phosphorus (TP) from municipal wastewater using loess [J]. *Desalination*, 2011, 269(1/2/3): 104-110.
- [12] SHU X Z, ZHU K J, SONG W H. Novel pH-sensitive citrate cross-linked chitosan film for drug controlled release [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 212(1): 19-28.
- [13] LAUS R, FÁVERE V T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 8769-8776.
- [14] LI N, BAI R B. A novel amine-shielded surface crosslinking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(17): 6692-6700.
- [15] GUPTA S S, BHATTACHARYYA K G. Adsorption of Ni(II) on clays [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1): 21-32.
- [16] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan [J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 613-618.

(编辑 苗凌)