

壳聚糖吸附酸性品红的平衡及动力学研究

贾海红¹ 王学松¹ 韩宝平²

(1. 淮海工学院化学工程学院, 连云港 222005; 2 徐州工程学院, 徐州 221008)

摘要 研究了 pH 值、时间及温度对壳聚糖吸附酸性品红的影响。结果表明, pH 值是影响壳聚糖吸附酸性品红的重要因素; 其动力学行为更好地符合 Lagergren 准二级反应动力学模型, 随着温度的升高, 平衡吸附量减少。吸附过程的表现活化能(E_a)为 2.90 kJ/mol。壳聚糖对酸性品红的吸附过程较好地符合 Freundlich 吸附等温方程。计算得到吸附过程的热力学参数 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 分别为 -15.10 kJ/mol(303 K)、-11.12 kJ/mol 和 17.30 J/(mol·K), 表明壳聚糖对酸性品红的吸附是一个自发的放热过程。红外光谱分析得到, 壳聚糖吸附酸性品红的过程中, 壳聚糖分子中存在的大量羟基和氨基发挥了主要作用。

关键词 酸性品红 壳聚糖 吸附 动力学 平衡

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2011)08-1800-05

Study on equilibrium and kinetics on adsorption of acid fuchsin onto chitosan

Jia Haihong¹ Wang Xuesong¹ Han Baoping²

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract The adsorption of acid fuchsin onto chitosan was strongly dependent on pH of the medium. The kinetics of the interactions showed better agreement with the Lagergren second order kinetics, and indicated that the initial sorption rate and capacity decreased with increasing temperature. The activation energy of biosorption (E_a) was determined to be 2.90 kJ/mol using Arrhenius equation. The adsorption data showed a good fit with Freundlich isotherm. Thermodynamic parameters, such as ΔG° 、 ΔH° and ΔS° were found as -15.10 kJ/mol (303 K)、-11.12 kJ/mol and 17.30 J/(mol·K), respectively. The results indicated that the adsorption of acid fuchsin onto chitosan was spontaneous and exothermic. The FTIR data showed that some functional groups mainly including —OH and —NH₂ in chitosan were responsible for the adsorption of acid fuchsin.

Key words acid fuchsin; chitosan; adsorption; kinetics; equilibrium

废水中的染料具有成分复杂、结构很难打破和生物降解性比较差的特点, 因此如何去除废水中的染料引起了人们的普遍关注。目前吸附法处理染料废水被广泛采用。但吸附性能比较好的活性炭和树脂因其价格相对昂贵, 实际应用并不广泛^[1]。

壳聚糖作为一种天然高分子絮凝剂和吸附剂, 可用于废水处理, 以使染料废水达到良好的脱色效果。与传统的絮凝剂相比, 壳聚糖具有吸附容量大、成本低、无毒、不造成二次污染等优点^[2], 因此, 壳聚糖被认为是水处理领域中最具潜力的环保型吸附材料。本课题尝试用壳聚糖作吸附剂, 对废水中的酸性品红进行吸附富集, 研究酸度、温度、吸附时间等因素对吸附的影响, 并对吸附的动力学和热力学特征进行讨论。实验数据利用 4 种动力学模型以及吸附等温式进行拟合。

1 材料与方法

1.1 实验材料

壳聚糖(上海伯奥生物科技有限公司, 脱乙酰度 $\geq 90\%$, 粘度 < 100 cps); 酸性品红(简称 AF, 分析纯); clark-lubs(简称 C-L)缓冲溶液等。

UNICO 2000 型分光光度计(尤尼克仪器有限公司); TDL-40 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); BS224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公

基金项目: 江苏省高校自然科学基金基础研究基金(07KJB610005); 淮海工学院自然科学基金(Z2009020)

收稿日期: 2010-04-21; **修订日期:** 2010-05-17

作者简介: 贾海红(1978~), 女, 硕士, 实验师, 从事分析化学和环境科学方面的研究。E-mail: jiahh78@yahoo.com.cn

司);SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂);DZF-6050 型真空干燥箱(上海益恒实验仪器有限公司);WGH-30/6 型双光束红外分光光度计(天津市港东科技发展有限公司)等。

对壳聚糖的微粒形态特征作了扫描电镜观察如图 1。从图中可以看出壳聚糖为不规则的颗粒状,表面不光滑,其上纵横分布着很多凹槽和坑洞。

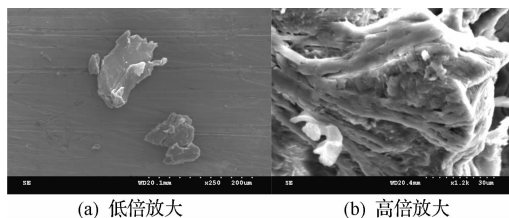


图 1 壳聚糖的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of chitosan

壳聚糖的红外光谱图(FTIR)见图 2,图中 $3\,436.8\text{ cm}^{-1}$ 处是 O—H 键和 N—H 键的伸缩振动吸收峰。 $2\,923.0\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和 C—H 的伸缩振动。 $1\,636.5\text{ cm}^{-1}$ 处为 N—H 弯曲振动。 $1\,384.6\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—N 伸缩振动。 $1\,079.5\text{ cm}^{-1}$ 处为壳聚糖结构中 β -D-吡喃葡萄糖苷的特征峰。可见壳聚糖结构中存在大量的—OH 和—NH₂,其对水溶液中的染料分子具有良好的络合性能和絮凝性能。

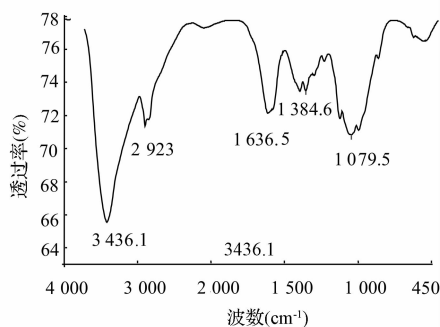


图 2 壳聚糖的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of chitosan

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验

pH 值影响:准确称取 0.1 g 壳聚糖加入到 60 mg/L AF 溶液中,再在 AF 溶液中加入 pH 值 2.4 ~ 8.0 范围的缓冲溶液,恒定温度(30℃)振荡 1 h(120 r/min),离心 5 min(3 000 r/min),取上清液分光光度法测定 AF 浓度,考察 pH 值对吸附的影响。

热力学实验:在最佳 pH 值条件下,分别于 10、

30 和 50℃,在不同初始浓度的 AF 溶液(50 ~ 400 mg/L)中准确加入 0.1 g 壳聚糖,恒温恒速振荡,吸附平衡后,离心取上清液分析。

1.2.2 动力学实验

动力学实验:准确称取 0.1 g 壳聚糖加入到 60 mg/L AF 溶液中,在相同的搅拌速率(120 r/min)不同的温度(10、30 和 50℃)下恒温恒速搅拌进行吸附实验,定时取样离心取上清液分析。

1.2.3 测定方法

采用 UNICO 2000 型分光光度计于最大吸收波长处测定水溶液中 AF 溶液的标准曲线。根据标准曲线和测得的样液吸光度即可计算 AF 染料浓度。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对 AF 吸附的影响

pH 值是影响生物吸附的最重要的因素,不仅影响吸附剂的表面电荷、溶液中物质的电离程度及吸附剂活性位点官能团的解离,而且直接决定着染料在溶液中存在的形体结构^[3,4]。pH 值对 AFB 吸附的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 pH 值的降低,壳聚糖对 AF 的吸附容量增加,这是因为 AF 在水溶液中解离而带负电荷,在较低的 pH 值下,壳聚糖分子链上产生的质子化的氨基和羟基较多,因此由于静电作用增强从而对 AF 的吸附能力增强。因壳聚糖在 pH 值小于 3.2 时会有部分溶解,给后续处理带来困难,以下实验均在 pH 为 3.4 下进行。

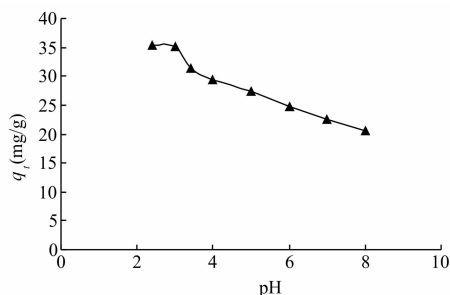


图 3 pH 值对壳聚糖吸附酸性品红的影响

Fig. 3 Effect of pH on biosorption of acid fuchsin onto chitosan

2.2 吸附动力学

不同温度下 AF 在壳聚糖上的单位吸附量 q_t 随时间 t 变化的过程如图 4 所示。由图可见,3 个温度下,壳聚糖对 AF 的吸附量均随时间呈现上升趋势,并且在前 20 min 吸附速度较快,70% 以上的染料分

子在接触的 2 min 之内完成吸附,接触 20 min 时,去除效率均达到 60% 左右,此后至 60 min 达到吸附平衡,吸附量增幅较为平缓。60 min 的振荡时间足够完成吸附。

在相同的时间间隔内,壳聚糖对 AF 的吸附随温度升高吸附量略有下降,如在 10、30 和 50 ℃ 条件下,2 min 时壳聚糖对 AF 的吸附量分别为 24.067、20.332 和 17.144 mg/g。

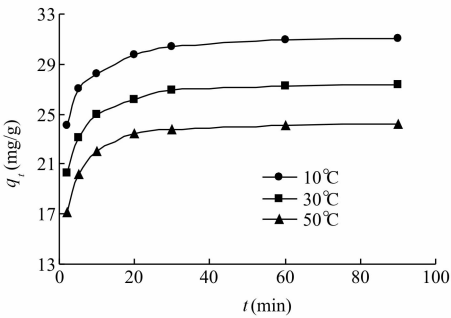


图 4 不同温度下壳聚糖吸附酸性品红的动力学数据

Fig. 4 Kinetics data of acid fuchsin biosorption onto chitosan at different temperatures

应用以下 4 个模型对图 4 中的数据进行动力学特征分析^[5]。

(1) lagergren 准一级反应动力学模型见式(1)。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \tag{1}$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻 AF 吸附量、AF 的平衡吸附量 (mg/g); k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1}),利用 $\log(q_e - q_t)$ 对 t 作图可求得 k_1 。

(2) lagergren 准二级反应动力学模型见式(2)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{2}$$

式中: k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, $k_2 q_e^2$ 表示初始吸附速率, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$;利用 t/q_t 对 t 作图可求得 k_2 。

(3) Elovich 方程是另一个基于吸附容量的动力学方程,见式(3)。

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \tag{3}$$

式中: α 、 β 为 Elovich 常数,分别表示初始吸附速率 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 及解吸常数 (g/mg),可通过 q_t 对 t 作图求得。

(4) 内部扩散模型,常用来衡量扩散作用在生物吸附过程中的贡献,最适合描述物质在颗粒内部扩散过程的动力学,见式(4)。

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

式中: k_d 是内部扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$, k_d 值越大,吸附质越易在吸附剂内部扩散。根据内部扩散方程,以 q_t 对 $t_{0.5}$ 作图可以得到一条直线。如果直线拟合较好,说明吸附剂内部扩散是吸附过程的控制步骤。

数据拟合的相关参数见表 1 和表 2。

表 1 准一级和准二级动力学模型参数
Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model parameters

温度 (K)	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
	r	k_1 (min^{-1})	r	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)
283	0.9392	0.03639	1	0.03751
303	0.9241	0.03524	1	0.03877
323	0.8908	0.03339	1	0.04379

表 2 Elovich 方程参数和内部扩散模型参数
Table 2 Elovich equation parameters and intraparticle diffusion model parameters

温度 (K)	Elovich 方程			内部扩散模型	
	r	α ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	β (g/mg)	r	k_d ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$)
283	0.9665	8.92×10^5	0.5530	0.8664	0.7485
303	0.9591	1.00×10^5	0.5449	0.8513	0.7522
323	0.9426	2.14×10^4	0.5505	0.8224	0.7318

由表 1 和表 2 可知,壳聚糖吸附 AF 的过程更好地符合 Lagergren 准二级反应动力学模型。由该模型得到 3 个温度下的 $k_2 q_e^2$ 分别为 36.63、29.58 和 26.18 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, q_e 分别为 31.25、29.58 和 26.18 mg/g,表明温度升高,壳聚糖吸附 AF 的初始速率及平衡吸附量均降低。

由表 2 可知,Elovich 模型方程拟合具有较高的相关性。由于 Elovich 方程是对由反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程的描述,说明壳聚糖对 AF 的吸附属非均相的扩散过程,不是简单的一级反应,而是一个由反应速率和扩散综合控制的过程^[6]。内部扩散模型方程拟合所得相关性系数最小,可知内部扩散不是吸附过程的控制步骤。

由于壳聚糖吸附 AF 的过程更好地符合 Lagergren 准二级反应动力学模型,因此利用 k_2 来计算该吸附过程的表现活化能。

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \tag{5}$$

式中: k_2 为准二级动力学速率常数; A_0 为指前因子, 单位与 k_2 相同; E_a 为活化能 (kJ/mol); 以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图, 应成一直线, 由直线的斜率即可求得活化能 $E_a = 2.90 \text{ kJ/mol}$ 。

2.3 平衡吸附研究

常用来描述固 - 液系统中等温吸附过程的吸附等温方程有 Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程, 其线性方程分别如式 (6) 式 (7) 所示^[7]。

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

式中: C_e 为吸附平衡时溶液浓度 (mg/L); q_m 为最大吸附容量 (mg/g); q_e 为平衡时被吸附染料量 (mg/g); b 为与吸附能力有关的常数 (L/mg)。这些参数可以由不同温度壳聚糖吸附染料的 C_e/q_e 对 C_e 作图的斜率和截距得到。

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

式中: K_f 表示吸附能力^[8]; n 为与温度有关的常数。它们的值通过以 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图的斜率和截距得到。

壳聚糖对 AF 的吸附等温实验数据见表 3。分析表明, 壳聚糖对 AF 的吸附符合 Freundlich 方程, 而与 Langmuir 方程存在偏差。Freundlich 参数 K_f 值随温度的降低而增大, 表明在低温条件下壳聚糖具有较高的吸附容量。

表 3 酸性品红的等温吸附常数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of acid fuchsin				
温度 (K)	Langmuir		Freundlich	
	r^2	K_f	n	r^2
283	0.3758	0.9377	0.7144	0.9764
303	0.5895	0.6139	0.7602	0.9964
323	0.3394	0.5248	0.7835	0.9825

2.4 吸附热力学

吉布斯自由能变 ΔG° 是判断吸附过程能否自发进行的基本条件, 在实验温度范围内吸附过程的热力学参数 ΔG° 、焓变 ΔH° 以及熵变 ΔS° 使用公式 (8) ~ (10) 进行计算^[9]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$
 (8)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$
 (9)

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$
 (10)

式中: R 为摩尔气体常数, J/(mol · K); T 为绝对温度, K; 焓变 ΔH° 以及熵变 ΔS° 由 $\ln K \sim 1/T$ 曲线的斜率和截距求得。

吸附过程的平衡常数由拟合效果最好的 Freundlich 模型中的 K_f 确定。3 个温度下的 ΔG° 及计算得到的焓变 ΔH° 和熵变 ΔS° 如表 4 所示。

由表 4 可知, ΔG° 为负, 保证了各温度下吸附过程的自发性。 ΔH° 值为负说明壳聚糖对 AF 的吸附是一个放热过程, 温度的升高不利于吸附过程的进行, ΔS° 值为正表明壳聚糖对 AF 的吸附过程中固液界面的混乱度增大。

表 4 壳聚糖吸附酸性品红过程 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 的值
Table 4 ΔG° 、 ΔH° and ΔS° value for adsorption of acid fuchsin on chitosan

温度 (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/(mol · K))
283	-16.10		
303	-15.10	-11.12	17.30
323	-14.74		

2.5 吸附机理

为了进一步探讨壳聚糖吸附 AF 的吸附机理, 对吸附前后的壳聚糖进行了红外光谱分析, 如图 5 所示。

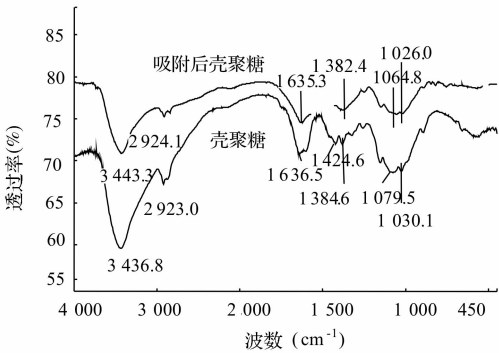


图 5 壳聚糖吸附酸性品红前后的红外谱图
Fig. 5 FTIR spectra of chitosan before and after biosorption of acid fuchsin

由图 5 可见, 吸附了 AF 以后, $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,424 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,030 \text{ cm}^{-1}$ 附近的羟基的伸缩振动和弯曲振动峰均出现减弱, 说明吸附剂上羟基数量减少。其中, $1\,424 \text{ cm}^{-1}$ 附近的 O—H 面内弯曲振动吸收峰减弱后被 $1\,380 \text{ cm}^{-1}$ 附近为 C—N 伸缩振动峰覆盖, 形成一个宽峰。 $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,630 \text{ cm}^{-1}$ 附近的氨基的伸缩振动和弯去振动峰也出现减弱, 说明吸附

剂上氨基数量也下降。

另外, $690 \sim 890 \text{ cm}^{-1}$ 附近的指纹区也发生了明显改变,这是因为壳聚糖吸附了 AF 以后引入了新的基团而产生的影响。

由此推测,壳聚糖分子中存在的大量羟基和氨基在吸附 AF 过程中发挥了主要作用。

3 结 论

(1) 在所考察 pH 值范围内,壳聚糖对 AF 的平衡吸附量随 pH 值的增大而减小,本文选择 pH 值 3.4。

(2) 不同温度下壳聚糖吸附 AF 反应动力学过程均较好地符合 Lagergren 准二级反应动力学模型,活化能 $E_a = 2.90 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 不同温度下壳聚糖对 AF 的吸附过程较好地符合 Freundlich 吸附等温方程。热力学研究表明, ΔG° 为负保证了吸附过程的自发性。焓变 ΔH° 和熵变 ΔS° 分别为 -11.12 kJ/mol 和 $17.30 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$,说明壳聚糖对 AF 的吸附是放热过程,吸附过程中固液界面的混乱度增大。

(4) 通过红外光谱分析得到,壳聚糖吸附 AF 的过程中,壳聚糖分子中存在的大量羟基和氨基发挥了主要作用。

参 考 文 献

- [1] 檀婧,夏继花,孙庆业,等. 改性牛粪-树脂颗粒对水溶液中孔雀绿的吸附动力学研究. 农业环境科学学报, **2008**, 27(3):1226-1230
- Tan Jing, Xia Jihua, Sun Qingye, *et al.* Adsorption kinetics of malachite green from aqueous solution onto modified cattle manure-resin particles. Journal of Agro-Environment Science, **2008**, 27(3):1226-1230 (in Chinese)

- [2] Crini G., Badot P. M.. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science, **2008**, 33(4):399-447
- [3] Saha T. K., Karmaker S., Ichikawa H., *et al.* Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-3,4',6-trisulfonate adsorption onto chitosan. J. Colloid. Int. Sci., **2005**, 286(2):433-439
- [4] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y.. Adsorption of anionic dye in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. Dyes and Pigments, **2004**, 60(1):69-84
- [5] Mohamed Kheireddine Aroua, Leong S. P. P., Teo L. Y., *et al.* Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode. Bioresource Technology, **2008**, 99(13):5786-5792
- [6] 冯咏梅,常秀莲,王文华,等. pH 值对海藻吸附镍离子的影响研究. 离子交换与吸附, **2003**, 19(1):67-71
- Feng Yongmei, Chang Xiulian, Wang Wenhua, *et al.* Study on the effect of pH on nickel adsorption by marine algae. Ion Exchange and Adsorption, **2003**, 19(1):67-71 (in Chinese)
- [7] Indra D. Mall, Vimal C. Srivastava, Nitin K. Agarwal. Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments, **2006**, 69(3):210-223
- [8] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. Process Biochem., **2002**, 38(1):89-99
- [9] Kumar Y. P., King P., Prasad V. S. R. K. Zinc biosorption on *Tectona grandis* L. f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies. Chemical Engineering Journal, **2006**, 124(1):1211-1217