

文章编号:1673-1689(2009)01-0113-04

交联羧甲基红薯淀粉吸附废水中 Pb^{2+} 的研究

袁怀波¹, 叶明¹, 叶朋¹, 陈宗道²

(1. 合肥工业大学 生物与食品工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400716)

摘要:以红薯淀粉为原料,选用环氧氯丙烷作交联剂,氯乙酸作羧甲基化试剂,合成了交联-羧甲基复合变性淀粉,研究交联-羧甲基淀粉在水处理中吸附 Pb^{2+} 的影响因素。结果表明, Pb^{2+} 的吸附量与取代度、淀粉量、 Pb^{2+} 起始质量浓度、温度、pH 和吸附时间有关,吸附符合朗缪尔的等温吸附线,淀粉再生能力良好。

关键词:红薯;交联-羧甲基淀粉;吸附;铅离子

中图分类号:O 636.1

文献标识码:A

Cross-Linked Carboxymethyl Sweet Potato Starch Removal Pb(II) from the Aqueous Solution

YUAN Hua-bo¹, YE Ming¹, YE Peng¹, CHEN Zong-dao²

(1. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. School of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract:In this manuscript, the cross-linking carboxymethyl double modified sweet potato starch was prepared by 2-chloroacetic acid 3-chlorolol, 2-epoxypropare eatalyzing with alkaline, and the adsorption process of Pb(II) ions from aqueous solution by water-insoluble cross-linked carboxymethyl starch was investigated. Results showed adsorption capacity for Pb(II) relate to starch substitution degree, starch content, Pb (II) initiation concentration, adsorption temperature, pH and adsorption time. The adsorption equilibrium data followed well the Langmuir isotherm model, cross-linked carboxymethyl sweet potato starch possed well regeneration capability.

Key words: sweet potato starch, cross-linked carboxymethyl starch, adsorption, Pb(II) ions

环境中重金属离子的处理,由于其化学行为和生态效应的复杂性,近 20 年来,一直是国际环境界不衰的研究课题之一。其传统的处理方法普遍存在 pH 影响大、成本高、易产生二次污染等问题。

近年来,利用天然改性高分子絮凝剂如壳聚糖、改性纤维素以及改性淀粉等对重金属具有螯合能力的水处理剂处理重金属废水,吸引了众多学者

和科研人员的关注^[1-5]。由于淀粉来源广,价格低廉,产物可完全生物降解,在自然界中可形成良性循环,其发展前景良好。改性淀粉絮凝剂的研究开发尤为引人注目^[6-8]。

本试验中以红薯淀粉为材料,经环氧氯丙烷交联制得交联红薯淀粉,将氯乙酸接枝到交联淀粉骨架上,在碱性条件下制得了交联-羧甲基红薯淀粉。

收稿日期:2007-10-22

作者简介:袁怀波(1975-),男,内蒙古鄂尔多斯人,工学博士,讲师,主要从事食品化学与营养学的研究。

Email:yuanhuaibo001@163.com

研究影响交联-羧甲基红薯淀粉处理废水中的 Pb^{2+} 的各种因素,为制造新型无污染的水处理剂提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

1.1.1 实验材料 红薯淀粉,安徽丰大粮油集团提供;其他化学试剂均为分析纯。

1.1.2 主要实验设备 ZK-82A 型电热真空干燥箱,上海实验仪器有限公司制造;精度为 0.000 1 g 分析天平,上海天平仪器厂制造;DJ-2 型增力电动搅拌器,上海雷磁新泾仪器有限责任公司制造;温控水浴锅,余姚江南仪器仪表厂制造。

1.2 实验方法

1.2.1 交联-羧甲基红薯淀粉的制备 见文献[9]。

1.2.2 Pb^{2+} 的无氰化测定 见文献[10]。

1.2.3 Pb^{2+} 等温吸附线 将 0.10 g 交联羧甲基红薯淀粉和 50 mL 一定浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,置入 150 mL 的具塞三角锥形瓶中,用 HCl 调解至一定的 pH 后,放入一定温度的水浴恒温振荡器中振荡以确保达到吸附平衡,随后将溶液过滤,采用无氰法测定滤液中的 Pb^{2+} 质量浓度,利用吸附反应前后溶液中 Pb^{2+} 质量浓度之差,计算交联-羧甲基红薯对 Pb^{2+} 的等温平衡吸附量,以 Pb^{2+} 平衡质量浓度为横坐标,以 Pb^{2+} 吸附量为纵坐标做图,得到淀粉吸附 Pb^{2+} 的等温吸附线。

2 结果与分析

2.1 各种因素对淀粉吸附的影响

2.1.1 羧甲基取代度对淀粉吸附的影响 选取不同羧甲基取代度的交联-羧甲基红薯淀粉各 0.10 g,吸附时间 20 min、 Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH 7、吸附温度 25 $^{\circ}\text{C}$,考察羧甲基取代度对 Pb^{2+} 吸附量的影响。结果见图 1。

由图 1 可看出, Pb^{2+} 吸附量随着淀粉羧甲基取代度升高而增加。当淀粉的取代度增加时,淀粉所含的羧甲基基团也相应增加,而羧甲基是吸附铅离子的主要基团,因此淀粉吸附 Pb^{2+} 的能力也相应增加了。在污水处理的过程中,为了增加交联-羧甲基红薯淀粉吸附 Pb^{2+} 的能力,应选用高羧甲基取代度淀粉。

2.1.2 淀粉用量对淀粉吸附的影响 取代度为 0.79 的淀粉不同用量,20 min、 Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH 7、25 $^{\circ}\text{C}$,考察淀粉用量对 Pb^{2+} 吸附量的影响。结果见图 2。

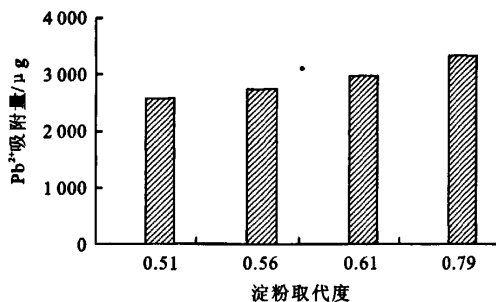


图 1 淀粉取代度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of starch substitution degree on adsorption capacity for Pb^{2+}

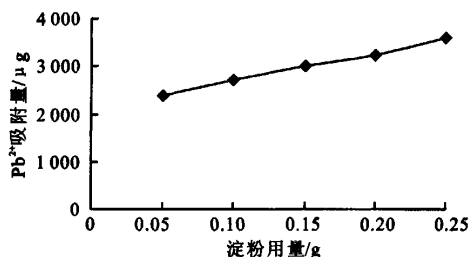


图 2 淀粉用量对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 2 Effect of starch content on adsorption capacity for Pb^{2+}

由图 2 可看出,淀粉用量越多,清除溶液中的 Pb^{2+} 亦越多,这是由于淀粉用量增加时,淀粉所含的羧甲基数目也相应增加, Pb^{2+} 吸附量也相应增加,使水中的 Pb^{2+} 含量大幅度降低。由此可见,增加淀粉用量比增加淀粉取代度能更有效清除 Pb^{2+} 。

2.1.3 Pb^{2+} 初始质量浓度对淀粉吸附的影响 选取不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,0.10 g 淀粉(取代度 0.79)、20 min、pH 7、25 $^{\circ}\text{C}$, Pb^{2+} 初始质量浓度对其吸附量的影响如图 3 所示。

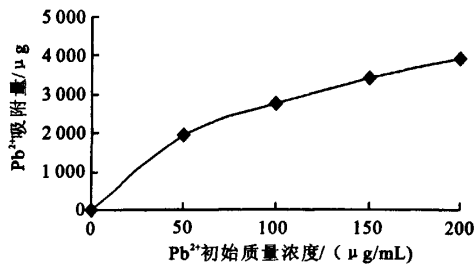


图 3 Pb^{2+} 初始质量浓度对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of Pb^{2+} initiation concentration on adsorption capacity for Pb^{2+}

由图 3 可知,淀粉对 Pb^{2+} 的吸附能力随着 Pb^{2+} 初始质量浓度的增加而增加。

2.1.4 pH 对淀粉吸附的影响 在不同 pH, 0.10 g 淀粉(取代度 0.79)、20 min, Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$,pH 对 Pb^{2+} 吸附的影响如图 4

所示。

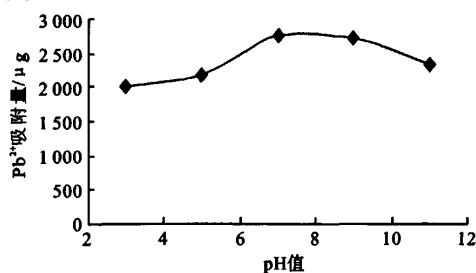


图 4 pH 对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 4 Effect of solution pH on adsorption capacity for Pb^{2+}

从图 4 可知,在 pH 3~7 之间, Pb^{2+} 吸附量随着 pH 的增加而增加;而高于 pH 7 时, Pb^{2+} 吸附量随着 pH 的增加而降低,交联羧甲基淀粉吸附的主要单位是 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}^-$,在酸性 pH 下 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的电离受到抑制,而且 pb^{2+} 会与 H^+ 存在竞争吸附,结果使低 pH 下 pb^{2+} 的吸附量低,因此随着碱性的增大反应基团也增多,络合的 pb^{2+} 量也增多^[11],但是 pH 过高会产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀副反应。pH 7~8 是变性淀粉吸附 Pb^{2+} 的适宜条件。

2.1.5 温度对淀粉吸附的影响 不同温度,0.10 g 淀粉(取代度 0.79)、20 min、 Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH 7,温度对 Pb^{2+} 吸附的影响如图 5 所示。

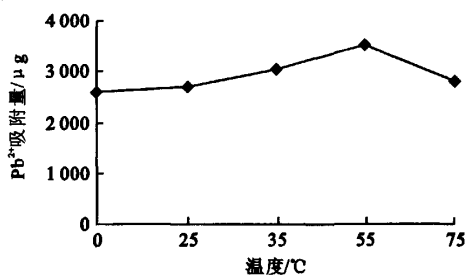


图 5 温度对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 5 Effect of sorption temperature on adsorption capacity for Pb^{2+}

从图 5 可知,当温度从 0 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,变化并不明显,当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 55 $^{\circ}\text{C}$ 时,淀粉的吸附力增加。温度升高,一方面分子热运动加速,有利于分子间发生交换反应,另一方面淀粉分子膨胀性增加,提供更多的表面积与 Pb^{2+} 发生交换反应。但是温度过高淀粉会发生糊化,反而影响吸附效果,该吸热吸附与何纯等观察到温度升高有利于木质素吸附 pb^{2+} 反应相同^[12]。

2.1.6 吸附时间对淀粉吸附的影响 选取不同吸附时间,0.10 g 淀粉(取代度 0.79)、 Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH 7、25 $^{\circ}\text{C}$,吸附时间对 Pb^{2+} 的

影响如图 6 所示。

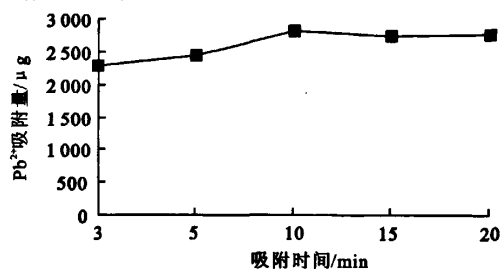


图 6 吸附时间对 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 6 Effect of sorption time on adsorption capacity for Pb^{2+}

从图 6 中可以看出,吸附时间在 3~10 min 内, Pb^{2+} 吸附量随着吸附时间的增加而缓慢增加。当超过 10 min Pb^{2+} 的吸附量保持稳定水平,因此 10 min 吸附时间可以达到吸附平衡。

2.2 Pb^{2+} 等温吸附线

选取不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作为待吸附溶液,0.10 g 淀粉(取代度 0.79)、10 min、pH 7、25 $^{\circ}\text{C}$,得到淀粉吸附 Pb^{2+} 的等温吸附线,如图 7 所示。

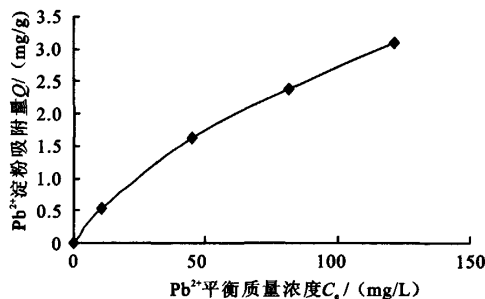


图 7 淀粉吸附 Pb^{2+} 的等温吸附线

Fig. 7 Sorption isotherms at 25°C for Pb^{2+}

由图 7 看出,吸附等温线是渐进线,这与氧化羧甲基玉米淀粉吸附 Ca^{2+} 的等温吸附线的形状一致^[13],这样的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线,淀粉吸附 Pb^{2+} 的数据符合 Langmuir 等温吸附公式:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m}$$

C_e 为平衡时溶液中 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L); Q 为平衡时淀粉吸附量(mg/g); Q_m 和 b 分别为每克淀粉最大吸附容量和吸附常数。计算得出 Q_m 为 40 mg/g, b 为 0.11 ($R^2=0.9737$),可认为变性淀粉对 pb^{2+} 的吸附为单分子层吸附。

2.3 淀粉再生能力

用 1 mol/L 的 HCl 对吸附后的淀粉解吸 2 h,过滤洗涤后进行再吸附 Pb^{2+} ,吸附时间 10 min, Pb^{2+} 初始质量浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH 7、25 $^{\circ}\text{C}$,比较解吸前后的 Pb^{2+} 吸附量,考察淀粉的再生能力,进行 3 次吸附与解吸,结果见图 8。

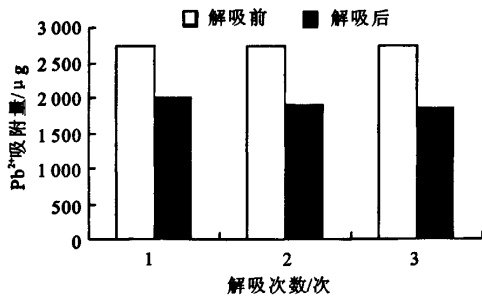


图8 淀粉的再生

Fig. 8 Regeneration capability of starch

从图8可知,随着解吸附次数增加,淀粉的再生能力有所下降,其再生能力分别为73.3%、69.8%和68%。第1次解吸后淀粉的吸附量减少最大,第2、3次时解吸后淀粉的吸附量变化幅度比较小。当取代度增加时,交联淀粉中部分水不溶性

分子转化为水溶性的分子,首次进行吸附时部分淀粉溶解流失造成淀粉损失较大,而其后再吸附中由于剩余淀粉多为水不溶性,所以相对损失率降低,淀粉的再生能力趋于稳定。

3 结 语

1) Pb^{2+} 的吸附量随着淀粉取代度、淀粉用量和 Pb^{2+} 初始质量浓度的增加而增加,达到吸附平衡需10 min,最适 pH 7。

2) Pb^{2+} 吸附量在一定温度范围内随着温度的升高而增加,并且遵循 Langmuir 等温吸附线。

3) 交联-羧甲基红薯淀粉可再生并可重复使用,其再生能力为70%左右。

4) 交联-羧甲基红薯淀粉可用作水处理剂清除重金属废水中的 Pb^{2+} 。

参考文献(References):

- [1] Acemioğlu B, Samil A, Alma M H, et al. Copper (II) Removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 1537—1541.
- [2] Yang Y, Shao Y. Synthesis of sulfhydryl chitin and its adsorption properties for heavy metal ions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(1): 151—155.
- [3] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. Stability constants of amidoximated chitosan-gpoly (acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 469—472.
- [4] Hosny W M, Hadi A K A, Saied H E I, et al. Metal chelates with some cellulose derivatives. Part III Synthesis and structural chemistry of nickel (II) and copper (II) complexes with carboxymethyl cellulose[J]. *Polym Int*, 1995, 37: 93—96.
- [5] Shukla S R, Pai R S. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on dye loaded groundnut shells and sawdust [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 43: 1—8.
- [6] Chan W C, Feng J C. Mass transport process for the adsorption of Cr (VI) onto waterinsoluble acationic starch synthetic polymers in aqueous systems[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 2049—2053.
- [7] Chan W C, Wu J Y. Dynamic adsorption behaviors between Cu (II) ion and water - insoluble amphoteric starch in aqueous solutions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 2849—2855.
- [8] 张晓宇, 董群义. 半干法制备低取代度阳离子淀粉研究[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(5): 94—97.
ZHANG Xiao-yu, TONG Qun-yi. Preparations of cationic starch with low degree of substitution using the semi-dry process[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2005, 24(5): 94—97. (in Chinese)
- [9] 袁怀波, 马娜, 焦浩, 等. 交联-羧甲基红薯淀粉的制备及性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 23(12): 69—72.
YUAN Huai-bo, Ma Yuana, Jiao Hao, et al. The preparation and property of crosslinked carboxymethyl starch from sweet potato[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2006, 23(12): 69—72. (in Chinese)
- [10] 袁怀波, 刘文宏, 张英, 等. 酶解花生蛋白影响 Pb^{2+} 吸收利用的体外实验研究[J]. 食品科技, 2006, 31(7): 286—289.
YUAN Huai-bo, LIU Wen-hong, ZHANG Ying, et al. Study on the role of enzymic hydrolyzed peanut protein to the utilization of Pb^{2+} in vitro[J]. *Food Science and Technology*, 2006, 31(7): 286—289. (in Chinese)
- [11] 黄美荣, 彭前云, 李新贵. 聚合物吸附剂的改性及其对重金属离子的吸附性能[J]. 曲阜师范大学学报: 自然科学版, 2005, 31(1): 64—69.
HUANG Mei-rong, PENG Qian-yun, LI Xin-gui. The modification of polymer sorbents and their absorption for heavy metal ions[J]. *Journal of Qufu Normal University: Natural Science*, 2005, 31(1): 64—69. (in Chinese)
- [12] 何蕊, 李忠, 赵桢霞, 等. 低成本木质素吸附剂对废水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 481—488.
HE Chun, LI Zhong, ZHAO Zhen-xia, et al. Adsorption property of a low-cost lignin adsorbent for removal of heavy metal ions Pb^{2+} [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2006, 22(6): 481—488. (in Chinese)
- [13] Chen Yan-xiao, Wang Gong-ying. Adsorption properties of oxidized carboxymethyl starch and cross-linked carboxymethyl starch for calcium ion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 289: 75—83.

(责任编辑: 秦和平, 朱明)