

生物吸附剂壳聚糖对刚果红的吸附

贾海红, 周洪英, 王学松

(淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港, 222005)

摘要: 为了确定生物吸附剂壳聚糖对刚果红的吸附行为特征, 研究了 pH 值、初始浓度、时间及温度对刚果红在壳聚糖上吸附的影响。结果表明, pH 值是影响壳聚糖吸附刚果红的重要因素, 最佳 pH 值范围为 4~7; 动力学行为符合 Lagergren 准二级反应动力学模型, 随着温度增加, 平衡吸附量减少。吸附过程的表观活化能 (E_a) 为 4.941 kJ/mol。壳聚糖对刚果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° 和 ΔH° 分别为 -10.10 kJ/mol (303 K) 和 -87.36 kJ/mol, 表明壳聚糖对刚果红的吸附是一个自发的放热过程。红外光谱分析可知, 壳聚糖吸附刚果红的过程中, 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: 刚果红; 壳聚糖; 吸附; 动力学; 平衡

中图分类号: Q 53 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2013)06—0651—05

Study on the Biosorption of Congo Red by Chitosan

JIA Hai-hong, ZHOU Hong-ying, WANG Xue-song

(Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

Abstract: In order to determine the adsorption characteristics of congo red by biosorbent chitosan, we studied the effects of pH, initial concentration, contact time and temperature. The result showed that the biosorption of congo red was significantly affected by initial solution pH, and the optimal pH of biosorption was 4~7. The kinetics of the interactions showed better agreement with the Lagergren second order kinetics, and indicated that 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 equation. Thermodynamic parameters, such as ΔG° and ΔH° were found as -10.10 kJ/mol (303 K) and -87.36 kJ/mol, respectively. The results indicated that the adsorption of congo red by 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 congo red.

Keywords: congo red, chitosan, adsorption, kinetics, equilibrium

收稿日期: 2012-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20977040)。

作者简介: 贾海红(1978—), 女, 河南尉氏人, 实验师, 环境地球化学博士研究生, 主要从事环境科学及环境地球化学方面的研究。

E-mail: jiah78@yahoo.com.cn

壳聚糖是自然界中唯一带正电荷、阳离子的膳食纤维,被称为挽救人类健康的神奇“电粉”,具有抗菌性、保湿性、生物可降解性、无毒性以及极好的螯合能力^[1]。壳聚糖不仅在食品、饲料及医药等行业领域有广泛应用,作为一种来源丰富的天然可再生资源,其分子结构中含有大量的自由氨基和羟基,同时,骨架链间的氢键形成了二级结构,这种结构上的特殊性以及高分子化合物的物理特性,使得壳聚糖对许多离子、有机物、生物分子等具有离子交换、螯合、吸附等作用^[2]。因此,壳聚糖还可作为一类重要的生物吸附剂应用于环境保护领域。国内关于壳聚糖吸附富集染料的研究较少,国外学者做了较多的相关工作,但壳聚糖吸附富集刚果红的研究未见报道。作者尝试用壳聚糖吸附刚果红,研究酸度、温度、吸附时间及初始浓度等因素对吸附的影响,并对吸附的平衡和动力学特征进行讨论,旨在为印染废水的处理及工艺设计提供新的理论依据和生物吸附处理方法。

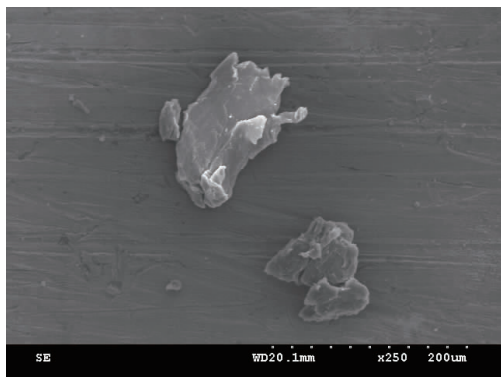
1 材料与方法

1.1 实验材料

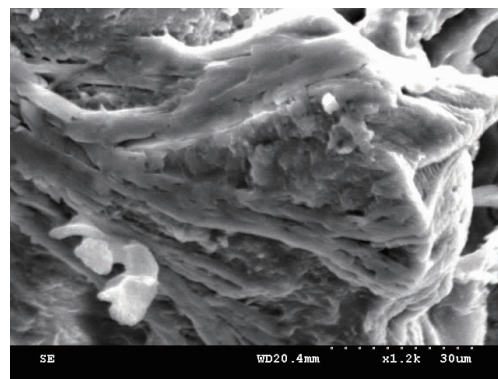
壳聚糖:上海伯奥生物科技有限公司,脱乙酰度 $\geq 90.0\%$,粘度 <100 cps;刚果红:简称 CR,分析纯;clark-lubs:简称 C-L;缓冲溶液等。

SHA-C 水浴恒温振荡器:江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;UNICO 2000 型分光光度计:尤尼克仪器有限公司;TDL-40 台式离心机:上海安亭科学仪器有限公司;BS224S 电子天平:北京赛多利斯仪器系统有限公司等。

对壳聚糖的微粒形态特征作了扫描电镜观察,见图 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。



(a) 100倍放大



(b) 200倍放大

图 1 壳聚糖的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of chitosan

1.2 实验方法

采用分光光度法测定吸附质浓度;在 pH 2.4~7 的范围内,调整吸附质溶液的初始 pH 以确定吸附体系的最佳 pH 条件;在最佳 pH 和不同温度条件下定时移取吸附质溶液分析其质量浓度,考察吸附动力学特征;在不同温度和不同初始质量浓度条件下,考查温度对吸附平衡的影响。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对吸附的影响

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 CR 吸附的影响见图 2。

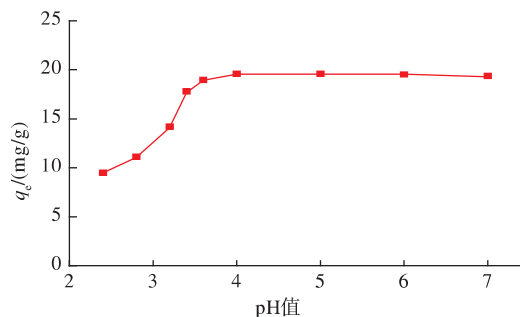


图 2 pH 值对壳聚糖吸附 CR 的影响

Fig. 2 Effect of pH on biosorption of CR

由图 2 可知,壳聚糖对 CR 的吸附容量随着 pH 值的升高而增加,至 pH 值 4.0 趋于稳定。这可能是因为当溶液的 pH 值较低时,吸附位点周围被大量的 H^+ 占据,阻碍了染料的靠近;另外,CR 结构中的

氨基在较低的 pH 值时质子化,与壳聚糖分子链上质子化的氨基和羟基产生静电斥力,随着 pH 值的增大,这种排斥力减小,从而导致吸附容量的增加;当 pH 值继续增加,壳聚糖与染料间的静电引力也随之减小,吸附容量趋于稳定。

2.2 吸附动力学

不同温度下 MR 在壳聚糖上的单位吸附量 q_t 随时间 t 变化的过程见图 3。由图 3 可知,在三种温度下,壳聚糖对 CR 的吸附量均随时间呈现上升趋势,并且在前 10 分钟吸附速度较快,83%以上的染料分子在接触的 2 min 之内完成吸附,接触 10 min 时,去除效率均达到 80%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 CR 的吸附随温度升高吸附量略有下降,如在 10、30、50 °C 条件下,2 min 时壳聚糖对 CR 的吸附量分别为 16.533、15.039、13.073 mg/g。

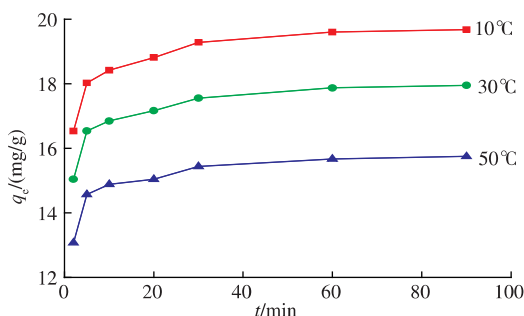


图 3 不同温度下壳聚糖吸附 CR 的动力学

Fig. 3 Kinetics of CR biosorption at different temperatures
准二级动力学方程(H_o)常用于描述生物吸附过程的动力学数据,其线性形式为:

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

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 。图 4 为壳聚糖吸附 CR 的准二级动力学模型。

根据拟合数据可知,各直线相关系数 R 值均在 0.999 9 以上,这说明准二级动力学模型能够很好地拟合实验数据,由直线斜率和截距可求得 10、30、50 °C 下准二级动力学速率常数 k_2 分别为:0.075 01、0.082 95、0.097 42 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,平衡吸附量 q_e 分别为:19.80、18.05、15.85 mg/g,随温度升高,平衡吸附

量逐渐减小。

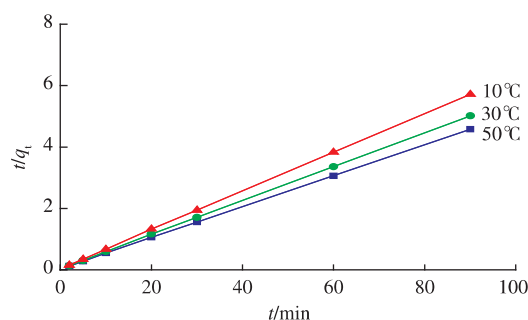


图 4 壳聚糖吸附 CR 的准二级动力学模型

Fig. 4 Pseudo-second order models of biosorption of CR
利用 k_2 来计算该吸附过程的表现活化能。

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

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 $E_a=4.941 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

2.3 吸附平衡研究

常用来描述固-液系统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,其线性方程分别见式(3)、式(4)所示^[5]。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (3)$$

式中: c_e 为吸附平衡时溶液质量浓度 (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。

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中: K_f 表示吸附能力^[6] [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg}^{-1})^{1/n}$]; 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 CR 的吸附等温实验数据见表 1。分析表明,壳聚糖对 CR 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。

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 ΔG° 用公式(5~

7)进行计算^[7]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (6)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (7)$$

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

表 1 刚果红的等温吸附常数

Table 1 Adsorption isotherm parameters of CR

温度/K	Langmuir	Freundlich		
	r^2	K_f	n	r^2
283	0.481 1	0.350 8	0.384 5	0.922 7
303	0.414 6	0.055 14	0.318 1	0.872 2
323	0.460 4	0.003 438	0.254 3	0.890 9

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° 见表 2。

由表 2 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 CR 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。

表 2 壳聚糖吸附刚果红过程 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 的值

Table 2 ΔG° 、 ΔH° and ΔS° value for adsorption of CR on chitosan

温度/K	$\Delta G^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}/(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$
283	-13.79	-87.36	-315.8
203	-10.10		
323	-33.16		

2.5 吸附机理

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

由图 5 可知, 吸附了 CR 以后, 3 400、1 424、1 030 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 cm^{-1} 附近的 O-H 面内弯曲振动吸收峰减弱后被 1 380 cm^{-1} 附近为 C-N 伸缩振动峰覆盖, 形成一个宽峰。3 400 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 附近的氨基的伸缩振动和弯曲振动峰也出现减弱, 说明吸附剂上氨基数量也下降。

另外, 690 cm^{-1} 至 890 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 CR 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 CR 过程中发挥了主要作用。

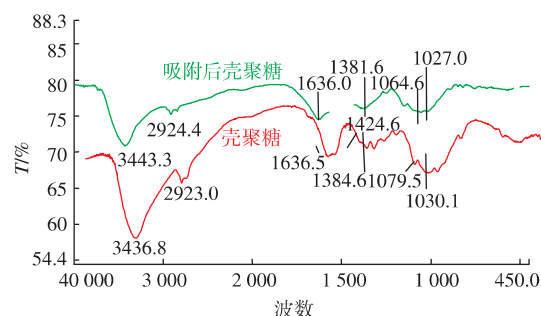


图 5 壳聚糖吸附刚果红前后的红外谱图

Fig. 5 FTIR of chitosan before and after biosorption of CR

3 结语

1) 生物吸附剂壳聚糖吸附 CR 最佳 pH 值范围为 4~7。

2) 不同温度下壳聚糖吸附 CR 反应动力学过程均很好地符合 Lagergren 准二级反应动力学模型, 活化能 $E_a=4.941 \text{ kJ/mol}$ 。

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° 为 -87.36 kJ/mol , 说明吸附是放热过程。

4) 通过红外光谱分析得到, 壳聚糖吸附 CR 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] 廖晓珊, 钟晓红, 孟娟, 等. 壳聚糖竹醋液复合膜抗菌活性及其应用[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(3): 395-400.
LIAO Xiao-shan, ZHONG Xiao-hong, MENG Juan, et al. Antimicrobial properties and application of composite film from chitosan and bamboo vinegar[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(3): 395-400. (in Chinese)
- [2] G Crini, P M Badot. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4): 399-447.

- [3] T K Saha, S Karmaker, H Ichikawa. Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-3,4',6-trisulfonate adsorption onto chitosan[J]. **J Colloid Int Sci**, 2005, 286:433-439.
- [4] M S Chiou, P Y Ho, H Y Li. Adsorption of anionic dye in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads [J]. **Dyes Pigm**, 2004, 60:69-84.
- [5] 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[J]. **Dyes and Pigments**, 2006, 69(3):210-223.
- [6] Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*[J]. **Process Biochem**, 2002, 38(1):89-99.
- [7] Kumar Y P, King P, Prasad V S R K. Zinc biosorption on *Tectona grandis* L f leaves biomass: equilibrium and kinetic studies[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2006, 124(1):1211-1217.
- [8] 张桂玲, 谢宝东. 大孔树脂吸附分离藿香蓟花蓝色素的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(6):852-856.
ZHANG Gui-ling, XIE Bao-dong. The study on adsorption and separation of ageratum conyzoides blue pigment by macroporous resin[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(6):852-856.(in Chinese)

会 议 信 息

会议名称(中文): 2013年水处理新技术、新材料与新设备高级研讨会暨 环境生物技术与材料工程国际学术研讨会

所属学科: 生物技术与生物工程, 环境科学, 环境工程

开始日期: 2013-08-11

所在城市: 天津市 和平区

主办单位: 《中国给水排水》杂志社

承办单位: 天津水与燃气信息技术开发有限公司

全文截稿日期: 2013-04-30

论文录用通知日期: 2013-05-15

联系人: 刘贵春 彭秀华

联系电话: 022-27835450 27835707

传真: 022-27835592

E-MAIL: ebme2013@163.com

通讯地址: 天津市和平区新兴路52号都市花园大厦21层 邮政编码: 300070

会议网站: <http://www.watargasheat.com/SpecialTopic/2013EMBE/index.htm>

会议名称(中文): 第三届国际整合植物生物学学术研讨会

所属学科: 动植物微生物学, 生物物理学, 生物化学及分子生物学

开始日期: 2013-07-04

结束日期: 2013-07-06

所在城市: 云南省 丽江地区

具体地点: 丽江市金府大饭店

主办单位: 中国细胞生物学会植物器官发生专业委员会 中国植物学会植物生理及分子生物专业委员会 中国

遗传学会植物遗传与基因组专业委员会 中国植物生理与分子生物学学会细胞与发育生物专业委员会

承办单位: Journal of Integrative Plant Biology(JIPB)

[重要日期] 摘要截稿日期: 2013-05-15

[会务组联系方式] 联系人: 陈凌凤

联系电话: 18600545856 010-62836133

E-MAIL: isipb2013@ibcas.ac.cn

会议网站: <http://www.jipb.net/jipbsymposiumlijiang2013/>