

功能化纤维素磁性微球的制备 及其对 Cu^{2+} 的吸附行为

韩小茜*, 马长鹏, 仵佩佩, 蔺云云, 李文玲
(兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:用正硅酸四乙酯(TEOS)修饰 Fe_3O_4 表面,并将其与经4-氯苯基异氰酸酯改性的纤维素通过六亚甲基双异氰酸酯(HDI)连接,制得功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -纤维素磁性微球(磁性微球C),并采用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)等对其进行表征,考察了所得磁性微球C对铜离子(Cu^{2+})的吸附性能。结果表明:所得磁性微球C平均粒径为573 nm左右,分散性好,对 Cu^{2+} 吸附在30 min内达到平衡,在吸附剂质量为0.1 g, Cu^{2+} 浓度为0.02 mol/L, pH=4时,吸附量可达到44.23 mg/g,吸附等温数据符合Langmuir模型。

关键词:改性纤维素; Fe_3O_4 -纤维素磁性微球; 吸附行为; Cu^{2+}

中图分类号:O648.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0123-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.030

Preparation of functional cellulose magnetic microspheres and its adsorption behaviors towards Cu^{2+}

HAN Xiao-qian*, MA Chang-peng, WU Pei-pei, LIN Yun-yun, LI Wen-ling
(College of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiao tong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The functional $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -cellulose magnetic microspheres (magnetic microspheres C) is prepared through connecting TEOS decorated Fe_3O_4 with 4-chlorophenyl isocyanate modified cellulose by using hexamethylene diisocyanate as a bridging agent. The magnetic microsphere C is characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), etc. Its adsorption performance towards Cu^{2+} is investigated. The results show that the resulting magnetic microspheres C has an average particle size of about 573 nm and is well-dispersed. The adsorption of Cu^{2+} reaches equilibrium within 30 minute. The adsorption capacity is 44.23 mg/g with 0.1 g of adsorbent dosage and 0.02 mol/L of Cu^{2+} at pH=5. The adsorption isothermal data accord with Langmuir model.

Key words: modified cellulose; Fe_3O_4 -cellulose magnetic microspheres; adsorption behaviors; Cu^{2+}

随着工业和城市生活污水、废水的大量排放,水体中铜等重金属离子明显增多,而铜废水影响水生植物的光合作用,能够致癌、致畸,危害人类健康,使人们赖以生存的生态环境日益恶化,因此对重金属污染水的治理具有十分重要的意义^[1-3]。

纤维素分子链中含有大量的活性基团—OH,能够很好地吸附水中的金属离子、腐殖酸类物质等,可实现对水中可溶性污染物的脱除,常用作水处理剂原料,但是纤维素吸附后难以快速有效的与水体进行分离,使其在应用上受到了限制^[4]。而以纤维素和 Fe_3O_4 为原料制备的功能化纤维素磁性微球,通过简单的磁场分离方法就可将吸附金属离子后的改性纤维素与基质分离,引起人们广泛关注,并取得了大量的研究成果^[5-6]。

笔者以经4-氯苯基异氰酸酯改性的纤维素包覆并用TEOS修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子制备了功能化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -纤维素磁性微球,并研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -纤维素磁性微球对铜离子的吸附能力。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

纤维素、六亚甲基双异氰酸酯、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、氨水、乙醇(EtOH)、正硅酸四乙酯(TEOS)、三苯基氯甲烷、吡啶、甲苯、氯化铜均为国产试剂(分析纯);4-氯苯基异氰酸酯购自Fluka公司。721型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

司生产; FTS3000-傅里叶变换红外光谱仪, 美国 BIO-RAD 公司生产; MIRN3-扫描电子显微镜, TES-CAN 泰思肯公司生产。

1.2 功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -纤维素磁性微球的制备

1.2.1 四氧化三铁的制备

采用化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 , 实验条件参照文献[4-8]并经正交优化实验稍作改变。将 3.98 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 8.15 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于含 50 mL 水的三口烧瓶中, 搅拌升温至 60°C , 30 min 后, 加入 100 mL 2 mol/L NaOH 溶液, 反应 2 h 后, 在磁场吸引下将产物用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性, 真空干燥。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的制备

Fe_3O_4 表面包覆硅胶的制备参照文献[4-8]并经正交优化实验稍作改变。将 1 g Fe_3O_4 加入到装有 20 mL 去离子水与 80 mL 乙醇溶液的三口烧瓶中, 超声分散均匀后, 搅拌升温至 40°C , 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 调节 pH 至 9~10, 30 min 后, 将 20 mL 溶有 2 mL TEOS 的 EtOH 溶液滴加到上述溶液中, 40°C 反应 12 h, 产物经磁分离后, 用乙醇和去离子水交替洗涤 3 次, 真空干燥 12 h。

1.2.3 6-羟基纤维素-(4-氯苯基氨基甲酸酯)的制备

将 1 g 纤维素置于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 50 mL 新蒸吡啶, 在 100°C 下回流 24 h, 加入 4 g 三苯基氯甲烷反应 24 h, 再加入 5 g 4-氯苯基异氰酸酯继续反应 24 h, 冷却后倾入装有 300 mL 蒸馏水的烧杯中使产物沉淀, 即得纤维素 6-三苯基氯甲烷-4-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(A); 将产物过滤后将其倒入含少量盐酸的蒸馏水中搅拌 24 h 后, 用蒸馏水充分洗涤至无 Cl^- 存在, 制得纤维素 6-羟基-4-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(B), 其合成路线如图 1 所示。

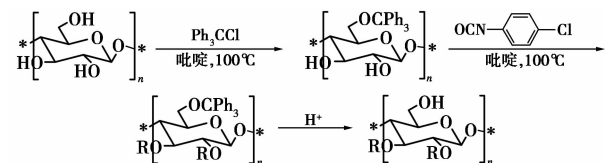


图 1 纤维素 6-羟基-4-氯苯基氨基甲酸酯-脲基衍生物(B)合成路线

1.2.4 功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -纤维素磁性微球的制备

称取 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 并置于三口烧瓶中, 加入 60 mL 新蒸甲苯, 搅拌升温至 90°C , 加入 30 mL 溶有

0.2 g 纤维素衍生物(B)的吡啶溶液, 搅拌使之混合均匀后, 将 20 mL 溶有 0.2 mL HDI 的甲苯滴加至上述溶液中, 反应 12 h, 产物经磁分离后, 丙酮洗涤 3 次, 真空 70°C 下干燥, 得纤维素磁性微球(C), 其合成路线如图 2 所示。

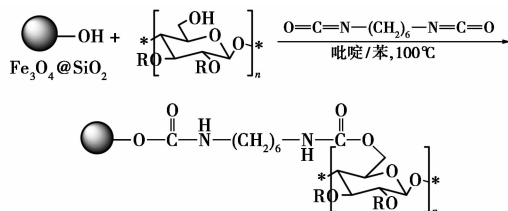


图 2 纤维素磁性微球(C)的合成路线

1.3 Cu^{2+} 吸附实验

将吸附剂 A、B、C 分别置于 100 mL 锥形瓶中, 向其中加入 50 mL 一定浓度的氯化铜溶液, 每组平行实验 3 次。在室温下搅拌吸附一定时间后, 用紫外分光光度计在 810 nm 下测定上清液中剩余 Cu^{2+} 的浓度。计算吸附量:

$$Q = (C_0 - C) \times V/m$$

其中, Q 为吸附量, mg/g; V 为溶液的体积, L; m 为磁性微球的质量, g; C_0 为吸附前铜离子质量浓度, mg/L; C 为吸附后铜离子质量浓度, mg/L。

1.4 Cu^{2+} 标准曲线绘制

分别取适量的氯化铜标液于 50 mL 的容量瓶中, 蒸馏水稀释得 0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04 mol/L 的氯化铜工作液, 利用分光光度计测得各氯化铜溶液的吸光度值。由氯化铜溶液浓度和吸光度绘制氯化铜的标准曲线, 得标准曲线方程 $y = 96.843x - 0.043$, $R^2 = 0.9991$, 线性相关性较好。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征分析

吸附剂 A、B、C 的红外光谱数据如表 1 所示。

表 1 吸附剂 A、B、C 的红外数据 (cm^{-1})

化合物	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 苯环骨架
A	—	3295	1728	1529、1492
B	3431	—	1718	1529、1492
C	—	—	1720	1627、1567

化合物	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
A	1228	—	—
B	1221	—	—
C	—	1084	586

由表1中可以看出,吸附剂A中, $3\ 295\ \text{cm}^{-1}$ 处为酯中 N—H 的特征吸收峰, $1\ 728\ \text{cm}^{-1}$ 处为酯 C=O 的特征吸收峰, $1\ 228\ \text{cm}^{-1}$ 处为酯 C—O 的特征吸收峰;而吸附剂B中, $3\ 431\ \text{cm}^{-1}$ 处出现弱的羟基吸收峰,说明纤维素酯化较完全且6-位羟基被还原;在吸附剂C中, $586\ \text{cm}^{-1}$ 为 Fe_3O_4 粒子中 Fe—O 的特征吸收峰,而 $1\ 084\ \text{cm}^{-1}$ 推断为磁性微球中 Si—O—Si 反对称伸缩特征峰,此时已表明微球核-壳结构中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 已生成。在 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 处为酯中 C=O 特征峰,由于磁性微球本身的影响导致向低波数移动,在 $1\ 627$ 、 $1\ 567\ \text{cm}^{-1}$ 出现特征峰为 C=C 伸缩振动的吸收峰,说明核壳式结构的改性纤维素磁性微球已制备成功。

改性纤维素磁性微球C形貌如图3所示。由图3可观察到近似圆形的微球,平均粒径为 $573\ \text{nm}$ 左右,且具有较好的分散性能。这主要是由于TEOS可以提高 Fe_3O_4 在改性纤维素溶液中的分散性,使两者能更好的相容,并提高结合性能。

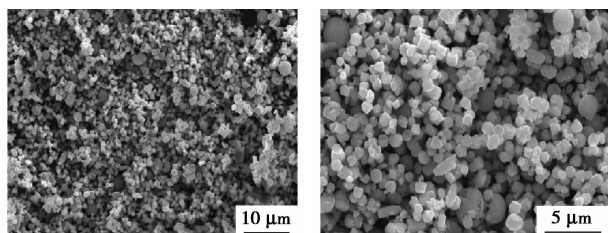
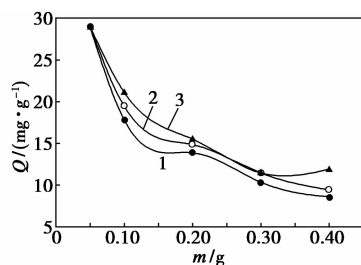
(a) $10\ \mu\text{m}$ SEM 谱图(b) $5\ \mu\text{m}$ SEM 谱图

图3 改性纤维素磁性微球的 SEM 谱图

2.2 吸附剂用量对吸附量的影响

分别称取 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 $0.4\ \text{g}$ 吸附剂A、B、C于锥形瓶中,加入 $0.02\ \text{mol/L}$ CuCl_2 溶液 $50\ \text{mL}$,在 25°C 、 $\text{pH}=7$ 条件下恒温振荡 $30\ \text{min}$ 。以各吸附剂质量为横坐标,吸附量为纵坐标作图,如图4所示。



1—吸附剂A;2—吸附剂B;3—吸附剂C

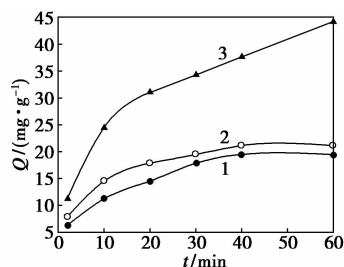
图4 吸附剂A、B、C质量与吸附铜离子的关系

由图4可以看出,随着各吸附剂用量的增加,其吸附量明显的降低,3种吸附剂对铜离子吸附能力

大小顺序依次为 $\text{C} > \text{B} > \text{A}$,当吸附剂C质量为 $0.1\ \text{g}$ 时,吸附量达到 $21.10\ \text{mg/g}$,然而随着吸附剂用量的增加,单位质量吸附剂的吸附量呈下降的趋势,当吸附剂质量的变化为 $0.05 \sim 0.4\ \text{g}$ 时,吸附量从 $28.99\ \text{mg/g}$ 下降到 $11.88\ \text{mg/g}$ 。

2.3 吸附时间对吸附量的影响

吸附时间对吸附量的影响如图5所示。从图5中可知,在 $\text{pH}=7$,吸附剂质量为 $0.1\ \text{g}$, Cu^{2+} 离子浓度为 $0.02\ \text{mol/L}$ 时,在 $30\ \text{min}$ 之前,A、B 2种吸附剂对铜离子的吸附量随时间的延长而增加, $30\ \text{min}$ 之后磁性微球吸附量趋于平衡,而吸附剂C的吸附量随着时间的延长而增加,为此选择吸附时间为 $30\ \text{min}$ 。

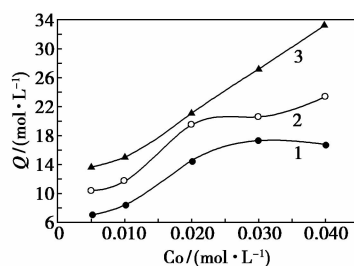


1—吸附剂A;2—吸附剂B;3—吸附剂C

图5 吸附时间与A、B、C吸附铜离子的关系

2.4 Cu^{2+} 初始浓度对吸附量的影响

在 $\text{pH}=7$,吸附剂用量为 $0.1\ \text{g}$ 时, Cu^{2+} 初始浓度(设定为 0.005 、 0.01 、 0.02 、 0.03 、 $0.04\ \text{mol/L}$)对吸附量的影响如图6所示。由图6可知,随着 Cu^{2+} 浓度的增大,吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附平衡量增加量很大,并且明显的看出吸附平衡量为 $\text{C} > \text{B} > \text{A}$ 。因此选择 Cu^{2+} 起始浓度为 $0.02\ \text{mol/L}$ 考察 pH 对吸附量的影响。



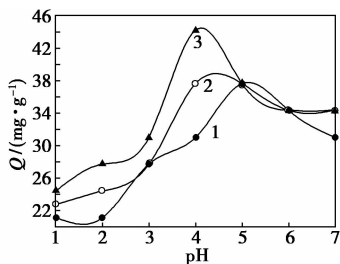
1—吸附剂A;2—吸附剂B;3—吸附剂C

图6 初始浓度与A、B、C吸附铜离子的关系

2.5 pH对吸附量的影响

pH 对吸附量的影响如图7所示。由图7可以看出,当 pH 在 3.0 以下时,吸附剂对铜离子的吸附量相对较小;当 pH 在 $3.0 \sim 6.0$ 之间,去除率有很大的提高, pH 为 4.0 时,去除率最高;而当 $\text{pH} > 6$

时,溶液中的 OH^- 会增多,易与铜离子发生反应产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此并未研究溶液的 pH 大于 7 的情况。通过对溶液酸度条件的研究发现,用磁性微球作吸附剂时,溶液的 pH 在 4~5 之间最佳。



1—吸附剂 A;2—吸附剂 B;3—吸附剂 C

图 7 pH 与 A、B、C 吸附铜离子的关系

2.6 吸附等温线的研究

为了研究固液间平衡吸附的机制,通常采用吸附等温线来对平衡的数据进行拟合,经典的吸附等温线模型包括 2 种,即 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线^[8]。

其中 Langmuir 吸附等温线的线性方程为:

$$C/Q = 1/(K_L Q_{\max}) + C/Q_{\max}$$

式中, C 为平衡时溶液中剩余离子的浓度, mol/L; Q 为吸附剂上的吸附量, mg/g; Q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; K_L 代表的是 Langmuir 吸附常数, L/mg。 Q_{\max} 与 K_L 是通过 C/Q 对 C 所作直线的斜率和截距计算得到的。

Frundlich 吸附等温线的线性方程为:

$$\log Q = \log K_f + \log C/n$$

式中, K_f 是与吸附量有关的常数, mg/g; n 是与吸附强度有关的参数。其中 K_f 和 n 通过 $\log Q$ 对 $\log C$ 所作图直线的斜率和截距计算得到的。

吸附剂 A、B、C 吸附铜离子后的实验数据经 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合后得到的吸附等温线常数和相关系数如表 2 所示。由表 2 可以看出,拟合后的 Langmuir 吸附等温线相关系数较高 ($R^2 > 0.95$),表明吸附过程的数据更符合 Langmuir 吸附等温线,由 Langmuir 吸附等温线模型

表 2 吸附热力学研究参数表

类型	Langmuir 模型			Frundlich 模型		
	R^2	$K_L / (L \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$\log K_f$	n
A	0.9577	1.21	23.15	0.9438	1.073	2.11
B	0.9726	1.38	29.50	0.9492	1.208	2.42
C	0.9110	1.01	43.29	0.9384	1.317	2.36

计算得到理论上 A、B、C 3 种吸附剂的最大吸附量分别为 23.15、29.50、43.29 mg/g。由此可以看到,磁性微球对铜离子有很好的吸附效果,同样具有潜在的应用价值。

2.7 吸附剂再生循环利用

采用静态吸附实验进行研究,首先以 50 mL 0.02 mol/L 的 Cu^{2+} 溶液进行吸附试验,达到吸附平衡后,磁回收磁性微球置于 50 mL 锥形瓶中,加入适量 5% 的 NaCl,超声振荡,重复数次,直至检测不到氯化铜为止,干燥。再以此作为吸附剂,如此往复循环 3 次。其再生的吸附量分别达到了 43.26、41.59 和 39.81 mg/g。再生实验数据证明磁性微球在去除铜离子时不仅有较好的吸附量,而且具有很好的再生功能,该合成产品可很好地用于处理含有重金属离子的废水。

3 结论

通过红外数据与扫描电镜得知,磁性微球已成功合成,平均粒径在 573 nm 左右,具有良好的分散性,对铜离子有着良好的吸附性能,吸附在 30 min 内达到平衡,在吸附剂用量为 0.1 g,铜离子浓度为 0.02 mol/L, pH = 4 时,吸附量可达到 44.23 mg/g。吸附过程更加符合 Langmuir 模型,且改性后的磁性微球克服了难于分离的缺点,可实现吸附剂的重复利用。

参考文献

- [1] 田民波. 磁性材料[M]. 北京:清华大学出版社,2000.
- [2] Sellmyer D J, Liu Y, Shindo D. Handbook of advanced magnetic materials[M]. Beijing: Tinghua University Press, 2005.
- [3] 宋艳艳, 孔维宝, 宋昊, 等. 磁性壳聚糖微球的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 32(2): 345-354.
- [4] 杨晓, 袁博, 卢耀柏. 壳聚糖磁性微球的制备及在水处理中的应用[J]. 中国科学(B辑:化学), 2008, 38(9): 755-761.
- [5] Qin H, Wang C M, Dong Q Q, et al. Preparation and characterization of magnetic Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles loaded with isoniazid[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 381: 120-126.
- [6] 苏鹏飞, 陈国, 赵珺. 表面羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的快捷制备及表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1472-1477.
- [7] Xie Huanling, Zhang Tengyun. Synthesis for magnetic mesoporous Fe_3O_4 - SiO_2 composites and heterogeneous fenton degradation of methyl blue[J]. International Journal of Nanoscience, 2014, 13(5/6): 1460010, 1-7.
- [8] 沈婷婷, 胡煜超, 朱华跃. 磁性纤维素/ γ - Fe_3O_4 复合膜吸附甲基橙性能研究[J]. 印染助剂, 2011, 39(9): 66-69. ■