

# 壳聚糖/埃洛石纳米管复合多孔颗粒制备

张冰, 王秋茹, 姚纪蕾, 杨奉雨, 李鸿炫

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以天然材料埃洛石纳米管(HNTs)和壳聚糖(CTS)为原料,戊二醛为交联剂,吐温-80为乳化剂,采用反相交联法和冷冻干燥技术成功制备了CTS/HNT复合多孔颗粒.利用扫描电子显微镜(SEM)对复合颗粒的形貌和结构进行了表征,结果表明CTS/HNT复合颗粒是由大量HNTs和CTS搭接而形成的多孔结构.进一步研究了CTS/HNT复合颗粒对甲基橙(MO)的吸附性能,考察了pH值、MO初始浓度和反应时间对吸附过程的影响,复合多孔颗粒在吸附过程中表现出很好的稳定性,较高的吸附容量,而且循环再生性能良好,重复使用十次后对MO的去除率仍能保持在88%以上.

**关键词:**壳聚糖;埃洛石纳米管;甲基橙;吸附

**中图分类号:** TB383 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.04.013

## 0 引言

染料广泛应用于纺织、印染、化妆品、造纸、食品等工业过程中,大部分染料都有稳定的苯环结构,对水生生物有很强的致癌性和毒性,因此含染料的废水排放到自然界中会引起严重的环境污染问题<sup>[1-2]</sup>.目前,文献已报道的用于处理染料废水的方法主要有生物法、吸附法、化学氧化法、凝聚法、膜分离法等<sup>[3-5]</sup>.吸附法具有高效率、低成本和低能耗的优点,是一种有效的废水处理技术<sup>[6]</sup>.吸附剂的选择对于吸附法处理染料废水非常重要,而来源广泛、价格低廉的天然材料,如壳聚糖<sup>[7]</sup>、海藻酸<sup>[8]</sup>、高岭石<sup>[9]</sup>、蒙脱石<sup>[10]</sup>等则成为吸附剂的首选材料.

埃洛石是一种铝硅酸盐黏土矿物,其化学组成类似于高岭石,微观形态以纳米管状为主.埃洛石纳米管(HNTs)比表面积大、稳定性好、结构均匀,在催化、储存、吸附、生物分子固定等方面都有着广泛的应用<sup>[11-12]</sup>.另一方面,天然高分子材料壳聚糖(CTS)也在染料废水的处理中有广泛的应用.本实验中使用天然材料CTS和HNTs采用反相交联法和冷冻干燥技术制备了CTS/HNT复合多孔颗粒,并研究了该复合材料对甲基橙(MO)的吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂和仪器

壳聚糖(脱乙酰度92%)购自上海生工生物工程有限公司,埃洛石纳米管来自中国河南,甲基橙购自中国医药公司北京公司,冰乙酸(AR)、液体石蜡(CP)、石油醚(AR)、甲苯(AR)、丙酮(AR)均购自天津市风船化学试剂科技有限公司,吐温-80(CP)购自郑州派尼化学试剂厂,戊二醛50%水溶液(AR)购自天津市科密欧化学试剂有限公司,实验用水均为去离子水.

落射荧光显微镜(BM-21AY,上海彼爱姆光学仪器制造有限公司)、紫外-可见分光光度计(UV-2450,日本岛津)、真空冷冻干燥机(FD-1B-50,北京博医康实验仪器有限公司)扫描电子显微镜(JSM-7500,日本电子).

### 1.2 CTS/HNT复合颗粒的制备

将1.8 g HNTs加入50 mL去离子水中,超声分散2 h,得到均匀的HNTs悬浮液;将0.6 g CTS加入含有2 mL冰乙酸的50 mL去离子水中,磁力搅拌使CTS完全溶解;然后将CTS溶液和HNTs悬浮液混合,搅拌24 h得到CTS改性的HNTs溶液.

在250 mL三口烧瓶中加入35 mL液体石蜡、

收稿日期:2014-03-25;修订日期:2014-04-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21271158),河南省科技创新人才计划项目(144200510020)

通信作者:张冰(1966-),男,河南焦作人,郑州大学教授,博士,主要研究方向为有机/无机复合材料制备及性能研究, E-mail:zhangb@zzu.edu.cn.

25 mL 石油醚、1 mL 吐温-80,缓慢搅拌 10 min 使之混合均匀,取 10 mLCTS 改性 HNTs 溶液加入到混合液中,增加转速至 700 转/min 搅拌 20 min 乳化形成 W/O 液滴,再加入 10 mL 戊二醛饱和的甲苯溶液继续搅拌 90 min,反应温度 25 ℃. 反应结束后产物分别用丙酮洗涤 3 次,去离子水洗涤 3 次,真空抽滤后迅速加入液氮使之冷冻,再放入真空冷冻干燥机进行干燥,另取一部分样品在真空干燥箱中常温干燥.

### 1.3 MO 吸附实验

分别使用冷冻干燥的 CTS/HNT(F-CTS/HNT)复合颗粒和真空常温干燥的 CTS/HNT(V-CTS/HNT)复合颗粒对甲基橙(MO)模拟废水进行吸附实验研究,考察了两者在不同 pH 值和 MO 初始浓度下的吸附性能对比,并研究了反应时间对 F-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 性能的影响及其循环再生性能. 实验中,称取 0.08 g CTS/HNT 复合颗粒,加入 40 mL 一定浓度的 MO 溶液,在 25 ℃ 条件下恒温振荡一定时间,反应结束后使用紫外-可见分光光度计测定上清液在最大吸收波长处的吸光度,对照标准曲线得到溶液中剩余 MO 浓度,计算可得吸附量和去除率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTS/HNT 复合颗粒的表征

#### 2.1.1 照片

图 1 是 F-CTS/HNT 和 V-CTS/HNT 复合颗粒的数码照片. 由图可得,首先 F-CTS/HNT 复合颗粒颜色较浅,粒径明显大于 V-CTS/HNT 复合颗粒;其次, F-CTS/HNT 复合颗粒表面比 V-CTS/HNT 复合颗粒粗糙. 这可能是因为真空干燥过程中水分蒸发缓慢,颗粒表面和内部孔结构收缩导致粒径较小,表面较为平整;冷冻干燥过程中水分由固态直接升华为气态,使 CTS/HNT 复合颗粒能够维持完好的骨架结构而不收缩,表面则相对粗糙.

#### 2.1.2 扫描电子显微镜

图 2 显示的是 CTS/HNT 复合颗粒的 SEM 图片. 从图 2(a)和 2(c)左上方内嵌图中可以看出, F-CTS/HNT 复合颗粒结构疏松,粒径约为 1 mm,而 V-CTS/HNT 复合颗粒表面较致密,粒径约为 0.4 mm,明显小于前者. 图 2(a)显示出在 F-CTS/HNT 复合颗粒表面上存在大量微孔结构,图 2(b)表明颗粒表面形成的鳞片状的 CTS 疏松的搭接在一起形成多孔结构,大量的埃洛石纳米管分

散在表面的 CTS 结构中. 从图 2(c)和 2(d)中可以看出 V-CTS/HNT 复合颗粒表面虽然也有 HNTs 分布,但没有明显的孔结构存在. 多孔结构使 F-CTS/HNT 复合颗粒更适合分子的扩散.

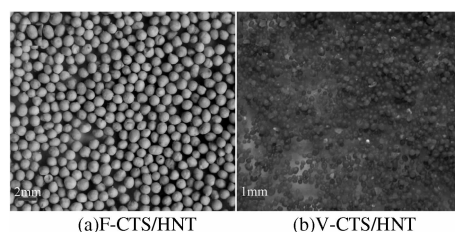


图 1 复合颗粒的数码照片

Fig. 1 Photographs of F-CTS/HNT and V-CTS/HNT hybrid beads

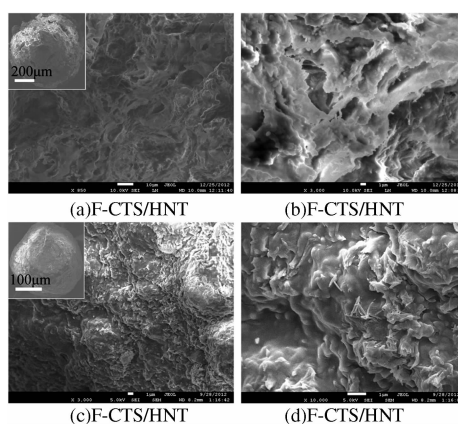


图 2 复合颗粒的表面 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of the surface

### 2.2 CTS/HNT 复合颗粒对 MO 的吸附

#### 2.2.1 pH 值的影响

考察了 F-CTS/HNT 和 V-CTS/HNT 复合颗粒在 pH 值从 4 到 10 时对 MO 的吸附量变化,分别称取 0.08 g 吸附剂加入 40 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 MO 溶液中,25 ℃ 恒温振荡 6 h,实验结果如图 3 所示.

由图 3 可得, F-CTS/HNT 复合颗粒对 MO 的吸附量大于 V-CTS/HNT 复合颗粒的吸附量,而且受 pH 的影响明显比 V-CTS/HNT 复合颗粒小. 由此可见, F-CTS/HNT 复合颗粒作为吸附剂在较大 pH 范围内对 MO 具有良好的吸附效果,在后续实验过程及应用中无需调节溶液 pH 值.

#### 2.2.2 MO 初始浓度的影响

F-CTS/HNT 和 V-CTS/HNT 复合颗粒在不同的 MO 初始浓度下吸附量变化如图 4 所示. 分析结果可得,当 MO 初始浓度小于 200 mg/L 时,随着初始浓度的增大,两种吸附剂对 MO 的吸附量都在不断增大,但是总体上 F-CTS/HNT 复合颗粒

的吸附性能要比 V-CTS/HNT 复合颗粒好;当 MO 初始浓度大于 200 mg/L 时, V-CTS/HNT 复合颗粒对 MO 的吸附量则不再增加,即达到吸附饱和状态;对于 F-CTS/HNT 复合颗粒,吸附量会继续增加,但增加的速率变缓慢,实验中通过数据拟合可得其饱和吸附量可达 68.97 mg/g. 这是因为冷冻干燥过程中保持了微球的疏松多孔结构,这有利于增大对 MO 的吸附量.

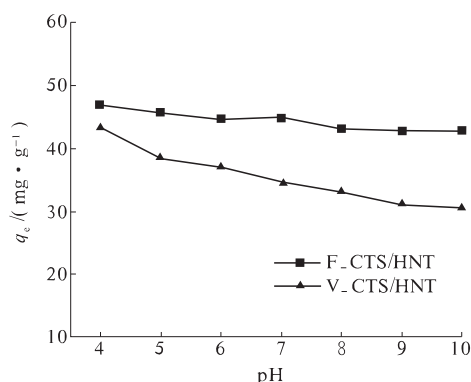


图3 pH 值对 F-CTS/HNT 和 V-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 性能的影响

Fig.3 Effect of pH values for adsorption MO onto F-CTS/HNT and V-CTS/HNT hybrid beads

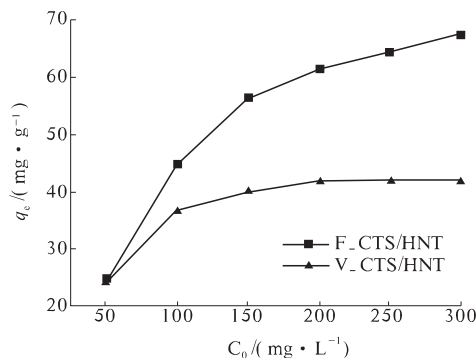


图4 MO 初始浓度对 F-CTS/HNT 和 V-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 性能的影响

Fig.4 Effect of MO initial concentration for adsorption MO onto F-CTS/HNT and V-CTS/HNT hybrid beads

### 2.2.3 反应时间的影响

图5显示了反应时间对 F-CTS/HNT 复合颗粒对 MO 的吸附性能的影响. 由图5可知,在开始的 60 min 内,吸附速率较快,大部分吸附是在这一阶段完成的,随后吸附速率下降,直至 150 min 达到吸附平衡. 在前 60 min 的快速吸附可能是因为,在吸附初期吸附剂表面存在大量的活性位点,能够迅速地吸附染料分子,随着活性位点被占据,吸附速率变低直至达到吸附平衡.

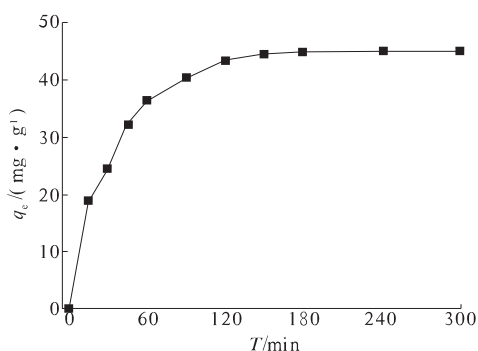


图5 反应时间对 F-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 性能的影响

Fig.5 Effect of contact time for adsorption MO onto F-CTS/HNT hybrid beads

### 2.2.4 循环使用性

吸附剂的循环使用性能是考察吸附剂性能的一个重要指标. 实验中在 MO 初始浓度为 100 mg/L、吸附时间 6 h 的条件下,对 F-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 进行十次吸附/脱附实验,实验结果如图6所示. 由图可知,随着循环次数的增加, F-CTS/HNT 复合颗粒对 MO 的去除率略微降低,经过十次吸附/脱附循环实验后去除率仅由 91.13% 降低到 88.02%,变化极小. 因此, F-CTS/HNT 复合颗粒具有良好的再生吸附性能. 另外脱附过程中使用的脱附剂为体积比 1:1 的盐酸 (0.1 M) 和无水乙醇混合液,都是无二次污染材料且价格低廉;脱附过程在常温常压下即可快速进行,具有显著的节能环保优势.

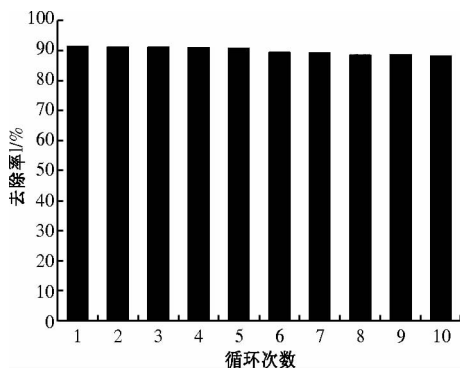


图6 F-CTS/HNT 复合颗粒吸附 MO 的循环使用性

Fig.6 Reusability of MO adsorption onto F-CTS/HNT hybrid beads

## 3 结论

本研究中采用反相交联法和冷冻干燥技术成功制备了 F-CTS/HNT 复合颗粒,并考察了其对甲基橙的吸附性能. 相比于真空干燥处理的 CTS/HNT 复合颗粒,冷冻干燥的 CTS/HNT 复合颗粒

具有更好的多孔结构和吸附性能. 在吸附实验中 F-CTS/HNT 复合颗粒表现出较高的吸附容量和很好的循环使用性能. 因此, F-CTS/HNT 复合颗粒可以用于废水中甲基橙染料的去除.

### 参考文献:

- [1] BULUT Y, GÖZÜBENLİ N, AYDM H. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 300-306.
- [2] DANESHVAR N, AYZALOO M, KHATAEE A R, et al. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. [J]. *Bioresource technology*, 2007, 98(6): 1176-1182.
- [3] MONDAL S. Methods of dye removal from dye house effluent - an overview [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(3): 383-396.
- [4] LIU Riu-chao, FU Ke-ming, ZHANG Bing, et al. Removal of Methyl Orange by modified halloysite nanotubes [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(5): 711-718.
- [5] OBEID L, BÉE A, TALBOT D, et al. Chitosan/maghemite composite: a magsorbent for the adsorption of methyl orange [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 410: 52-58.
- [6] WANG Wei-qiang, LI Cong-cong, YAO Ji-lei, et al. Rapid adsorption of neutral red from aqueous solutions by  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanospheres [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, 184: 10-16.
- [7] WONG Y C, SZETO Y S, CHEUNG W H, et al. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(6): 695-704.
- [8] LIU Lin, WAN Ya-zhen, XIE Yin-de, et al. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 210-216.
- [9] KARAOĞLU M H, DOĞAN M, ALKAN M. Removal of cationic dyes by kaolinite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1-3): 20-27.
- [10] WANG Cheng-cai, JUANG Lain-chuen, HSU Ting-chu, et al. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273(1): 80-86.
- [11] LVOV Y M, SHCHUKIN D G, MÖHWALD H, et al. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents [J]. *ACS nano*, 2008, 2(5): 814-820.
- [12] WANG Jin-hua, ZHANG Xiang, ZHANG Bing, et al. Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes [J]. *Desalination*, 2010, 259(1-3): 22-28.

## Preparation of Chitosan/Halloysite Nanotube Hybrid Porous Beads

ZHANG Bing, WANG Qiu-ru, YAO Ji-lei, YANG Feng-yu, LI Hong-xuan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Natural resources of halloysite nanotubes and chitosan were used to prepare CTS/HNT hybrid porous beads with reversed-phase cross-linking and freeze drying technique, using glutaraldehyde as a cross-linker and Tween-80 as the emulsifier. The hybrid beads were characterized by scanning electron microscope (SEM). The SEM image shows that hybrid bead is a porous structure comprised of chitosan and accumulated halloysite nanotubes. The CTS/HNT porous beads were used as adsorbent to remove anionic dye of methyl orange (MO) from aqueous solution. The effect of pH, MO initial concentration and contact time were investigated. The adsorbent exhibited good stability, relatively high adsorption capacity and could maintain high removal efficiency of above 88% after 10 times of cyclic utilization.

**Key words:** chitosan; halloysite nanotube; methyl orange; adsorption