

荸荠皮渣改性产物对染料的吸附研究

党子建, 黄惠华

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 对荸荠皮渣进行改性: 用环氧氯丙烷进行醚化, 二甲胺进行胺化。得到的改性荸荠皮渣进行染料吸附, 分别就温度、pH 和浓度进行吸附研究。并对改性的变化进行了初步研究。结果表明: 改性荸荠皮渣对三种染料(直接大红 4B、活性深蓝 B、还原黄 G) 具有显著的吸附作用, 100 mg/L 浓度下, 其最佳条件: 50 °C, 非碱性, 吸附率达到 100%; 除还原黄 G 外, 其他两种色素在 300 mg/L 时有 280 mg/g 以上的吸附量; 红外图谱的相关吸收峰的变化说明荸荠皮渣纤维素发生了醚化和胺化的改性反应; 扫描电镜分析表明皮渣纤维素表面发生了显著的变化, 说明发生了剧烈的改性化学反应。

关键词: 荸荠皮渣; 纤维素; 染料; 吸附

文章编号: 1673-9078(2012)12-1652-1655

Study on Characteristics of Modified Chinese Water Chestnut Peel Dreg as a Dye Sorption Agent

DANG Zi-jian, HUANG Hui-hua

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The Chinese water chestnut peel dreg was modified through epoxidation and amination to prepare a new dye sorption agent. The effects of temperature, pH and concentration on dye sorption were studied. The results showed that the absorption effect of modified products with dye waste was significant at the concentration of 100 mg/L, and absorption temperature 50 °C under non-alkaline environments. Under the optimum conditions, the absorption rate was about 100%. Except vat yellow G, the adsorptive capacity of the tested dyes with the concentration of 300 mg/L was about 280 mg/L. FT-IR analysis indicated that the etherification and amination reactions took place on the Chinese water chestnut. SEM analysis showed that the surface of cellulose changed a lot which indicated it was result from chemical modification.

Key words: modified Chinese water chestnut peel dregs; cellulose; dye; absorption

荸荠, 俗称马蹄, 属莎草科多年水生草本植物古称凫茨, 又称乌芋、马蹄、地栗, 是我国典型的传统中药, 具有药膳同源之功效, 不光其质脆味佳, 营养丰富, 汁多味甜, 自古有“地下雪梨”之美誉, 北方人称为“江南人参”^[1,2]。我国作为荸荠生产大国, 长期以来仅限于马蹄淀粉、饮料、罐头的生产, 而产粉废浆、废渣往往弃去, 处理不好还会造成环境污染。据不完全统计, 我国现有荸荠种植面积超过 50 万亩, 年总产量超过 80 万 t, 而且有上升趋势^[3]。资料显示荸荠果皮占总荸荠质量的 26%^[2], 这样每年产生的荸荠皮在 21 万 t 以上, 这些荸荠皮大多被作为饲料或直接作为垃圾处理, 没有得到充分利用。

印染废水是一类 COD 高, 色度高, 生化性差,

收稿日期: 2012-07-23

基金项目: 广东省部产学研合作项目 (2007B090100009); 粤港关键领域重点突破项目 (2007A020901003、2008A02400003)

作者简介: 党子建 (1988-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 黄惠华, 男, 博士, 教授

处理难度大的废水, 2007 年, 全国染料、有机颜料产量合计 95.32 万 t, 染料生产过程中大约有 10%~15% 的染料会直接随废水排入环境中产生大量的染料废水, 这对环境和身体健康产生重大隐患^[4-6]。如果能够通过研究废料中的功能成份, 并将其加以利用, 生产出一种新的染料吸附剂, 对减少环境污染、增加产品附加值将具有不可估量的意义。

本研究尝试把荸荠皮渣经过改性处理, 得到一种能吸附染料废水中的染料的吸附剂, 并对吸附的机理进行初步研究。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料与试剂

新鲜荸荠皮, 市售; 偶氮染料: 直接大红 4B、活性深蓝 B 和还原黄 G, 均为市售; 氢氧化钠、环氧氯丙烷、二甲胺溶液、丙酮、盐酸, 均为国产分析纯。

1.2 主要仪器设备

屹立粉碎机, 浙江屹立工贸有限公司; TDL-5A

离心机,上海安亭科学仪器厂;SZCL型磁力搅拌器,江苏省金坛市金南仪器厂;UV1800紫外分光光度计,日本岛津公司;WS70-1红外光谱仪,上海市吴淞市五金厂;S-3700N扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.3 试验方法

1.3.1 荸荠皮渣的制备

收集荸荠皮在阳光下晒干,然后用粉碎机进行粉碎,然后过100目筛。

1.3.2 纤维素含量测定

中性洗涤剂法^[7]测定纤维素含量。

1.3.3 荸荠皮渣的改性工艺

荸荠皮渣中富含纤维素,纤维素分子中的3个羟基具有较高的反应活性,利用环氧氯丙烷进行间接醚化并通过二甲胺胺化可制成带正电荷的季铵盐改性产物,可吸附染料液中带负电荷的染料分子,从而达到初步净化水体的作用。改性具体工艺^[8,9,10]如下:

荸荠皮渣→破碎、烘干→粉碎过筛→van soest法提取^[4]→纤维素→20% NaOH 碱化 1 h→过滤得碱化纤维素→料液比(m/v) 1:3 加入环氧氯丙烷,常温下搅拌醚化 5 h→水洗,丙酮洗→料液比(m/v) 1:4 加入二甲胺,65℃搅拌季铵化 3 h→水洗,丙酮洗→烘干得到改性产物。

1.3.4 改性荸荠皮渣染料吸附研究

分别配制100 mg/L的直接大红4B、活性深蓝B和还原黄G作为模拟染料废水,量取100 mL,磁力搅拌下添加0.1 g荸荠皮渣改性纤维素,常温搅拌一定时间后,取适量废水在4000 r/min下离心10 min,测上清液吸光度值,换算成染料的浓度(直接大红4B、还原黄G和活性深蓝B三种染料液的浓度测定采用吸光光度法,绘制标准曲线),并计算吸附容量^[11]。

研究改性皮渣纤维素对三种染料的吸附容量随着pH、浓度和温度的变化性质,按下面公式计算吸附容量:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

注:其中Q为吸附容量,单位为mg/g;C₀, C_t为在初始时刻和t时刻的染料浓度;V为染料液的体积;m为吸附剂的质量

1.3.5 红外光谱分析

以荸荠皮渣纤维素改性过程中的未改性纤维素和改性纤维素进行红外光谱分析,取1~2 mg各物质,加入100 mg KBr充分研磨、压片,用傅立叶红外光谱仪于5000~500 cm⁻¹波长范围内扫描。

1.3.6 扫描电镜分析

对荸荠皮渣纤维素和其改性产物进行扫描电镜分

析,观察其表面的形态。

2 结果与讨论

2.1 改性荸荠皮渣对染料的吸附

Van soest法测定粗纤维含量为61.67%,纤维素含量为15.67%。

2.1.1 改性荸荠皮渣随温度变化吸附脱色率的变化

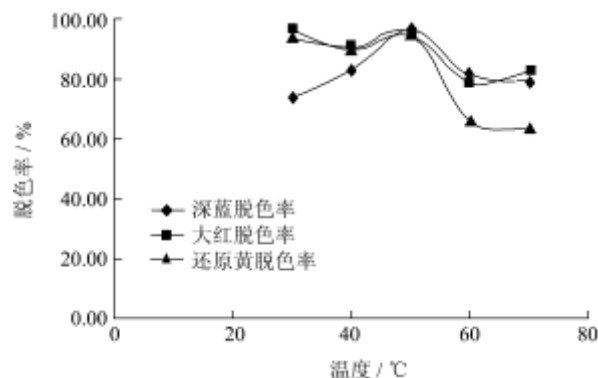


图1 不同温度对改性荸荠皮渣吸附三种染料的影响

Fig.1 Effect of temperature on adsorption of the modified Chinese water chestnut peel dreg on three dyes

由图1可知,三种色素在30℃到70℃范围内脱色率在50度以下吸附量基本维持在80 mg/g以上(深蓝30度除外),吸附率达到80%以上。在50℃达到了吸附量95 mg以上,吸附率达到95%。随着温度的升高,50度之后脱色率有了一定程度的下降,可能是由于温度升高,改性纤维素发生一定程度的水解造成的。

2.1.2 改性荸荠皮渣随pH变化吸附脱色率的变化

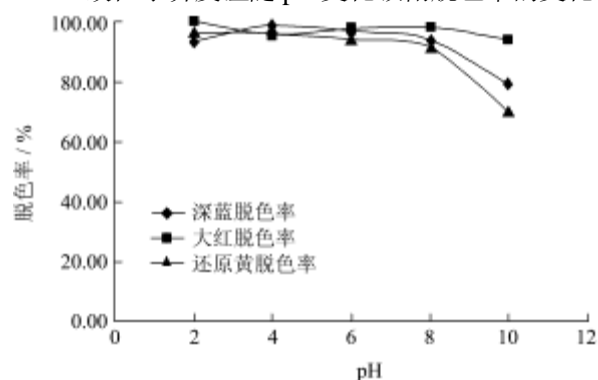


图2 不同pH对改性荸荠皮渣吸附三种染料的影响

Fig.2 Effect of pH on adsorption of the modified Chinese water chestnut peel dreg on the three dyes

pH对吸附过程的影响主要体现在碱性环境中的不适应:在pH 2~8范围内,三种色素的脱色率一直稳定在90 mg以上,在pH为10时,三种色素的脱色率已经有明显的下降。可见,改性荸荠皮渣在非碱性环境中对色素的吸附效果非常显著。

2.1.3 改性荸荠皮渣随浓度变化吸附脱色率的变化

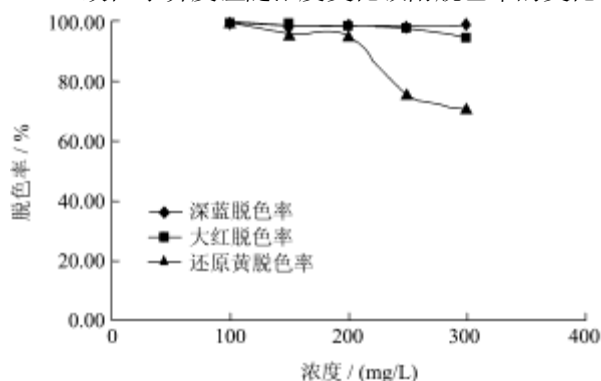


图3 不同浓度对改性荸荠皮渣吸附三种色素的影响

Fig.3 Effect of concentration on adsorption of the modified Chinese water chestnut peel dreg on the three dyes

Chinese water chestnut peel dreg on the three dyes

由图3可知,随着染料浓度的增加,直接大红4B和活性深蓝B到300 mg/L尚且能分别吸附288.9 mg/g、296.9 mg/g,吸附率达到90%以上,还原黄G超过200 mg/L之后便有了明显下降,吸附率从90以上下降到75%左右。

2.1.4 三种染料的吸附动力学

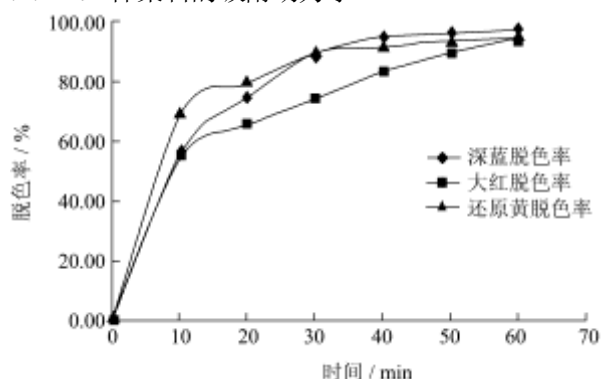


图4 改性荸荠皮渣对三种染料的吸附动力学

Fig.4 Adsorption kinetics of the modified Chinese water chestnut peel dreg for the three dyes

改性荸荠皮渣对直接大红4B、活性深蓝B和还原黄G三种染料的吸附,结果显示:改性荸荠皮渣对三种染料都具有显著的吸附作用,60 min内的吸附容量都达到了100 mg/g以上;改性荸荠皮渣对三种染料的吸附有差别,具体表现在吸附速度上,活性深蓝B和还原黄G在30 min内即趋于吸附平衡状态,而直接大红4B吸附平衡时间则大于60 min。

2.2 改性荸荠皮渣纤维素的红外光谱分析

将荸荠皮渣改性前后进行红外光谱扫描,分析其改性前后的相关基团的变化。如图5所示:3459 cm⁻¹处的宽峰吸收是O-H的振动吸收,2920 cm⁻¹处的吸收峰是C-H的伸缩振动,改性纤维素在此处的吸收峰明显增大,说明了此处可能发生了碳链的增长反应,同

时由于胺基的吸收峰在也在这附近,改性后的荸荠皮渣在3000~3400 cm⁻¹处的吸收有所增大,提示可能是由于胺化反应造成的;1644 cm⁻¹处为N-H变形振动吸收峰,峰型的增大也从旁证明了胺化反应的发生;1037 cm⁻¹处的强峰吸收是C-O的伸缩振动,可能是醚键引起的,醚化纤维素在此处的吸收峰有所增大,说明可能发生了醚化反应;改性前后的物质中在669 cm⁻¹处都有一小峰,这可能是C-Cl的变形振动,一定程度说明了环氧氯丙烷与皮渣发生了反应。综上所述,红外图谱的相关吸收峰的变化说明荸荠皮渣纤维素发生了醚化和胺化的改性反应。

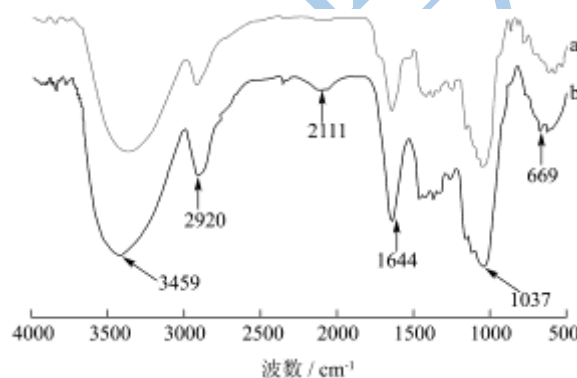


图5 荸荠皮渣改性前后的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectrum of Chinese water chestnut and its modified products

注: a-荸荠皮渣 b-改性荸荠皮渣。

2.3 改性荸荠皮渣的扫描电镜SEM分析

用扫描电镜观察荸荠皮渣和改性皮渣纤维素的表面形态,如图6所示。A~D为荸荠皮渣在300、1000、2000、5000倍下的扫描图;a~d为荸荠皮渣在300、1000、2000、5000倍下的扫描图。由A和a图可知,300倍下荸荠皮渣较改性荸荠皮渣松散,可能是改性后基团连接更加紧密的宏观表征;由BbCc两组中的褶皱变化可知,改性后皮渣表面的褶皱明显增加,且形成了较多的孔型结构,纤维束发生破裂;Dd组为改性前后皮渣在5000倍下的扫描电镜图像,可知:改性后层状结构明显增多,层与层之间的结构更加混乱,比表面积增大,改性过程的高浓度的碱处理有利于纤维素的非晶区的伸展,提高比表面积,同时剧烈的环氧化和胺化的非均相改性反应首先发生在皮渣的表面,使得皮渣表面出现大量的褶皱和破损。综合以上可知:荸荠皮渣在改性前后的表面发生了显著的变化,改性后的皮渣表明出现更多的褶皱和纤维束的破裂,这些都侧面说明在皮渣的表面可能发生了剧烈的改性化学反应。

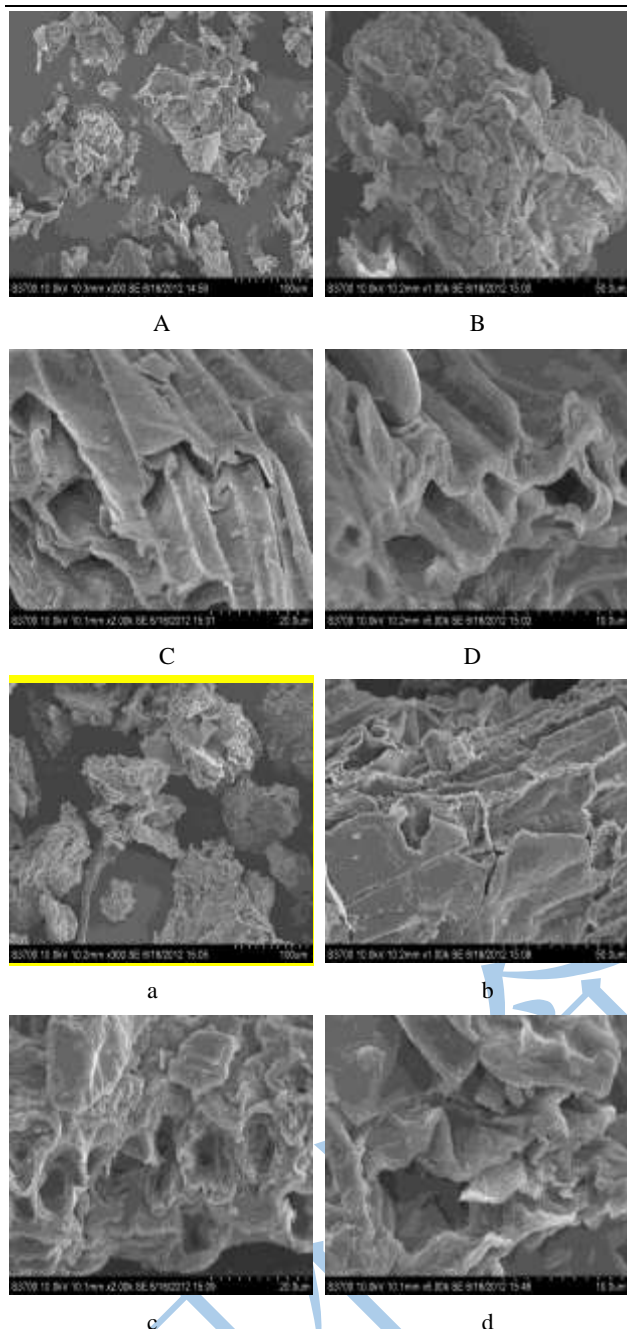


图6 荸荠皮渣和其改性产物的SEM图

Fig.6 SEM pictures of Chinese water chestnut peel dregs and its modified products

注：A-D,荸荠皮渣；a-d,改性荸荠皮渣。

3 结论

3.1 荸荠皮渣经过醚化和胺化改性后对染料具有显著的吸附作用，其对直接大红 4B、活性深蓝 B 吸附速度较快，对还原黄 G 的吸附较慢；改性荸荠皮渣吸附三种染料的最适条件在 50 ℃，非碱性环境中，还原黄 G 色素的浓度太高吸附效果就会降低。

3.2 红外图谱的相关吸收峰的变化说明改性荸荠皮渣发生了醚化和胺化的改性反应。

3.3 扫描电镜分析表明改性荸荠皮渣表面发生了显著的变化，改性后的表面出现褶皱和纤维束的破裂，孔隙明显增多，说明发生了剧烈的改性化学反应。

参考文献

- [1] 刑湘臣.江南人参-荸荠[J].蔬菜,2002,5:40
- [2] 孔德荣,马然,褚楠,等.6 种湖产食用植物营养素含量分析[J].济宁医学院学报,1998,12:50-51
- [3] 黎金玲.广西贺州市荸荠种植业发展制约因素分析[D].中国农业大学,2004
- [4] 孙颖,雷彩虹.染料废水脱色的物理化学处理技术[J].中国环境管理干部学院学报,2006,16(4):86-89
- [5] 丁绍兰,李郑坤,马前程,等.阳离子型脱色剂对几种染料废水处理效果的研究[J].皮革科学与工程,2009, 19(2):64-67
- [6] 薛方亮,张雁秋.染料废水处理技术最新研究进展[J].水科学与工程技术,2007,2:26-29
- [7] 李华,孔新刚,王俊.秸秆饲料中纤维素半纤维素和木质素的定量分析研究[D].新疆农业大学学报,2007,30(3):65-68
- [8] 王格慧,宋湛谦.多胺型螯合棉纤维的制备与吸附性能研究[J].林产化学与工业,2000,20(2):9-12
- [9] 王格慧,宋湛谦.氨基木粉的制备与吸附性能研究[J].林产化学与工业,2000,20(3):1-5
- [10] 党子建,黄惠华.改性菠萝皮渣纤维素染料吸附剂的性质研究[J].现代食品科技,2011,27(7):747-750
- [11] 余锐,吴靖,黄惠华.改性菠萝皮渣纤维对三种染料的吸附研究[J].现代食品科技,2010,26(7):673-676