

改性蔗渣纤维素对糖蜜吸附作用的研究

齐晓庆¹, 何华柱², 周锡文², 柴博华¹, 冯红伟¹, 扶雄¹, 于淑娟¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 广西永鑫华糖集团有限公司, 广西南宁 530021)

摘要: 以蔗渣纤维素为研究对象, 通过分析环氧氯丙烷用量、反应温度和反应时间对蔗渣纤维素环氧值的影响, 确定蔗渣改性的较优条件。结果表明, 当环氧氯丙烷与蔗渣纤维素用量 (V/m) 为 4:1、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h 时, 环氧值最高。在此条件下改性后的蔗渣纤维素对糖蜜中的色素有较好的吸附功能, 脱色率达到 25.59%。

关键词: 蔗渣纤维素; 改性; 环氧值; 吸附

文章编号: 1673-9078(2012)5-502-504

Effect of Modified Bagasse Cellulose on the Adsorption of Molasses

QI Xiao-qing¹, HE Hua-zhu², ZHOU Xi-wen², CHAI Bo-hua¹, FENG Hong-wei¹, FU Xiong¹, YU Shu-juan¹

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

(2. Guangxi Yongxin Sugar Co., Ltd, Nanning 530021, China)

Abstract: The effects of epichlorohydrin amount, reaction temperature and reaction time on epoxy value of bagasse cellulose were investigated. Result showed that the epoxy value reached the highest when epichlorohydrin amount-bagasse cellulose ratio, reaction temperature and reaction time were 4:1 (V/m), 50 °C and 5 hours, respectively. At the same time, the modified bagasse cellulose had a better adsorption on molasses, with the decoloration rate being of 25.59%.

Key words: bagasse cellulose; modified; epoxy value; adsorption

纤维素是地球上最丰富的可再生性天然资源, 具有价廉、可降解并对环境不产生污染等特点, 因此世界各国都十分重视对纤维素的研究与开发^[1]。纤维素分子内含有许多亲水性的羟基基团, 它具有多孔和比表面积大的特性, 因此纤维素本身就具有一定的亲和吸附性。但是天然纤维作为吸附剂, 其吸附作用主要发生在无定形区域, 内部结晶区域因为氢键的存在使吸附作用受到限制^[2]。因此必须对其进行改性, 引入活性基团以提高其吸附作用^[3]从而用于吸附糖类制品中的色素类成分。

本文以蔗渣纤维素为研究对象, 通过改性, 将乙二胺接枝到蔗渣纤维素上, 制备出改性蔗渣纤维素。并研究了改性蔗渣纤维素的结构特点以及对糖蜜中色素的吸附作用。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

甘蔗渣和糖蜜均由广西永鑫华糖集团有限公司提

收稿日期: 2012-02-11

基金项目: 国家科技支撑计划课题 (2011BAE16B02); 广东省省部产学研结合项目 (2011B090400361)

作者简介: 齐晓庆(1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物

通讯作者: 柴博华

供。氢氧化钠、碳酸氢钠、环氧氯丙烷、乙二胺均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

万能粉碎机, 上海微型电机厂; SZCL 型磁力搅拌器, 江苏省金坛市金南仪器厂; 752 紫外光栅分光光度计, 上海精密科学有限公司; WAY-2S 型数字阿贝折光仪, 上海精密科学仪器厂; Nicolet 8210E 红外光谱仪, 美国 Madison。

1.3 试验方法

1.3.1 碱性蔗渣纤维素制备

将干燥蔗渣用粉碎机粉碎, 加入 20% (m/m) 的氢氧化钠, 常温下搅拌 3 h, 水洗至中性, 滤干, 60 °C 干燥至恒重, 得碱性蔗渣纤维素, 备用。

1.3.2 改性蔗渣纤维素制备

称取 1 g 碱性蔗渣纤维素, 加入 5% 氢氧化钠溶液 50 mL, 按一定料液比加入环氧氯丙烷于三口烧瓶中, 不同温度下搅拌反应, 滤干, 依次用丙酮、水、丙酮洗涤至滤液呈中性, 滤干, 60 °C 干燥至恒重, 得环氧纤维素。

称取 1 g 的环氧纤维素, 加入 20 mL 去离子水, 0.2 g 碳酸氢钠, 4 mL 乙二胺, 65 °C 反应 3 h, 滤干, 依次用丙酮、水、丙酮洗涤至滤液呈中性, 过滤, 滤渣 60 °C 干燥至恒重, 得改性蔗渣纤维素。

1.4 改性蔗渣纤维素对糖蜜的吸附

将原糖蜜用蒸馏水稀释至 12 °Bx，量取 100 mL，分别加入 0.5 g 改性和未改性蔗渣纤维素，加热到 80 °C，恒温搅拌 30 min，过滤后测色值，并与未加入蔗渣纤维素的糖蜜稀释液色值进行比较。

糖蜜色值的测定按 ICUMSA 方法 2 进行^[4]。通过如下公式进行色值的计算：

$$IU_{560}=1000\times A_{560}/bc$$

式中： A_{560} -用 560nm 测得的样品吸光度；b-比色皿厚度，cm；c-样品固型物浓度，g/mL；c=折光垂度×相应视密度(20 °C)/100。

脱色率的计算：

$$\text{脱色率}=[(\text{吸附前糖蜜色值}-\text{吸附后糖蜜色值})/\text{吸附前糖蜜色值}]\times 100\%$$

1.5 环氧值的测定

准确称取干燥后的环氧蔗渣纤维素 0.2 g，溶于 30 mL 稀盐酸中，充分混匀，避光静置 2 h，加入 2~3 滴酚酞，0.1 mol/L NaOH 标液滴定，重复两次，取平均值。空白试验：取 30 mL 相同浓度稀盐酸，加入 2~3 滴酚酞，0.1 mol/L NaOH 标液滴定。环氧值的计算如下：

$$\text{环氧值}=(V_0-V_1)c/10m$$

式中： V_0 -滴定空白溶液消耗 NaOH 溶液体积 (mL)； V_1 -滴定样品消耗 NaOH 标液体积 (mL)；c-NaOH 标液浓度 (mol/L)；m-环氧蔗渣纤维素质量 (g)。

1.6 改性蔗渣纤维素 FT-IR 分析

对未改性蔗渣纤维素、胺化蔗渣纤维素、环氧蔗渣纤维素以及改性蔗渣纤维进行红外光谱扫描，比较改性前后化学基团的变化。

2 结果与分析

2.1 环氧化条件的选择

2.1.1 环氧氯丙烷加入量对环氧值的影响

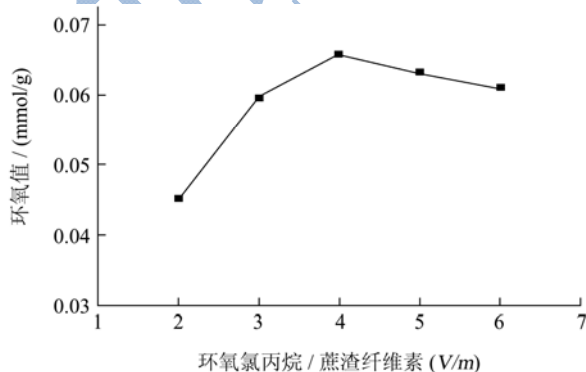


图1 环氧氯丙烷添加量对环氧值的影响

Fig.1 Effect of epichlorohydrin amount on epoxy value of bagasse cellulose

注：反应条件：温度 50 °C，反应时间 5 h。

环氧氯丙烷加入量对环氧值的影响结果如图 1 所示，环氧氯丙烷与蔗渣纤维素用量比小于 4:1 时，蔗渣纤维素环氧值随着环氧氯丙烷添加量的增加而增大，当两者用量比大于 4:1 时，环氧化反应基本达到了平衡，继续增加环氧氯丙烷的用量对增加环氧值作用不大。这可能是因为蔗渣纤维素中，与环氧氯丙烷反应的羟基是有限的，当环氧氯丙烷添加量较低时，改性程度随着环氧氯丙烷添加量的增加而增加，环氧值与环氧氯丙烷添加量呈正相关；但当环氧氯丙烷添加量较高时，环氧氯丙烷与蔗渣纤维素中可用的羟基基本反应完全，环氧值趋于平衡。

2.1.2 反应温度对环氧值的影响

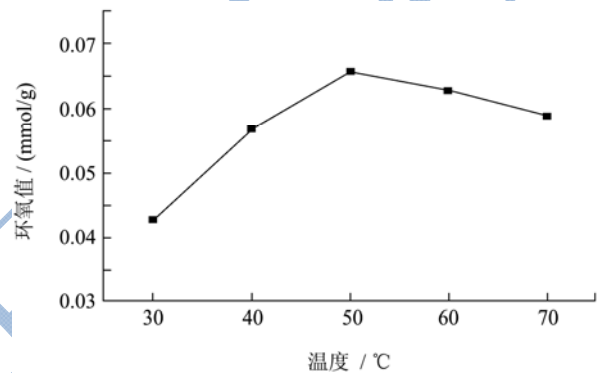


图2 反应温度对环氧值的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on epoxy value of bagasse cellulose

注：反应条件：环氧氯丙烷/蔗渣纤维素 (V/m)=4:1，反应时间 5 h。

图 2 表明，环氧值随温度的升高而增加，当反应温度高于 50 °C 时，环氧值随反应温度的升高而减小。这可能是因为温度过高导致环氧氯丙烷的自聚反应增加，从而降低环氧值。

2.1.3 反应时间对环氧值的影响

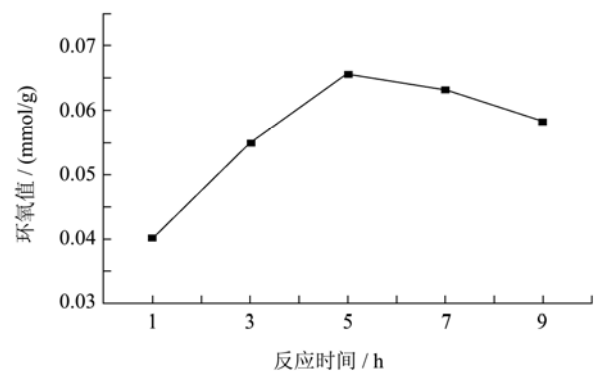


图3 反应时间对环氧值的影响

Fig.3 Effect of reaction time on epoxy value of bagasse cellulose

注：反应条件：环氧氯丙烷/蔗渣纤维素 (V/m)=4:1，反应温度 50 °C。

图3表明, 环氧值随反应时间的增加而增大, 当反应时间大于5 h时, 环氧值略有下降趋势。这是因为环氧丙烷与纤维素上的羟基发生反应, 而羟基的数量是有限的, 所以当反应一段时间后, 反应达到平衡, 环氧值不再增加。

2.2 蔗渣纤维素及其改性产物对糖蜜的吸附

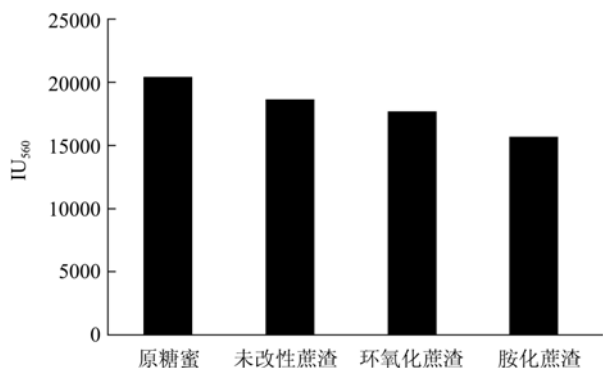


图4 蔗渣纤维素及其改性产物对糖蜜的吸附

Fig.4 Effect of modified and unmodified bagasse cellulose on the adsorption of molasses

图4表明, 未改性蔗渣纤维素、环氧化蔗渣纤维素以及胺化蔗渣纤维素对糖蜜中色素均有吸附效果。其中, 经过胺化的蔗渣纤维素吸附效果最佳, 脱色率达25.59%。蔗渣纤维素对糖蜜中色素的吸附主要是因为静电作用和范德华力的作用而产生的^[5], 胺化后的蔗渣纤维素由于胺基的引入, 增大了与色素间的作用力, 故吸附效果优于其他两种纤维素。

2.3 FT-IR 分析

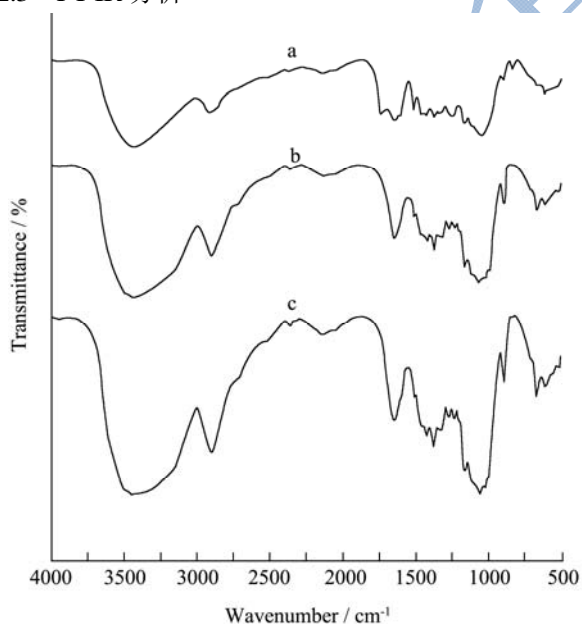


图5 改性蔗渣纤维素红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of modified bagasse cellulose

注: (a) 未改性蔗渣纤维素, (b) 环氧化蔗渣纤维素, (c)

胺化蔗渣纤维素。

对未改性蔗渣纤维素、环氧化蔗渣纤维素以及改性蔗渣纤维素进行红外分析, 结果如图5所示。环氧化蔗渣纤维素(b)和胺化后的产物(c)在3449 cm⁻¹波数下的吸收显著增强, 说明改性后的蔗渣纤维素羟基和胺基有所增加, 其原因可能是因为环氧氯丙烷与蔗渣纤维素发生反应过程中其自身发生自聚反应生成新的羟基, 同时, 环氧化蔗渣纤维素与乙二胺发生反应, 引入了胺基。环氧化蔗渣纤维素和胺化蔗渣纤维素在1650 cm⁻¹和2900 cm⁻¹波数下的吸收峰显著增加, 表明N-H的弯曲振动和C-H振动均有增强趋势, 从而说明胺基的引入以及碳链的增长。环氧化蔗渣纤维素和胺化蔗渣纤维素在1060 cm⁻¹处的吸收峰有增强的趋势, 说明, 改性后蔗渣纤维素中形成一定量的醚键(C-O-C)。上述结果与Zhang等人^[6]对纤维素的研究结果相同。

3 讨论

蔗渣纤维素进行环氧化反应的最佳条件是: 环氧氯丙烷与蔗渣纤维素的用量(V/m)为4:1, 反应温度50℃, 反应时间5 h; 改性后的蔗渣纤维素对糖蜜中的色素吸附能力有所提高, 脱色率达到25.59%; 红外光谱分析表明, 蔗渣纤维素发生了环氧化和胺化反应。

参考文献

- [1] Gnanasambandam R, Proctor A. Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil [J]. *JAOCs. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997, 74(6): 685-692
- [2] Vigil M R, Bravo J, Baselga J, et al. Micromorphology and relaxation processes of low density polyethylene probed by fluorescence spectroscopy [J]. *Current Organic Chemistry*, 2003, 7: 197-211
- [3] Liu Zhaotie, Zhang Lili, Liu Zhongwen, et al. Supercritical CO₂ dyeing of ramie fiber with disperse dye [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8932-8938
- [4] James C P Chen. *Cane Sugar Handbook* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1985
- [5] Yamaki S B, Barros D S, Garcia C M, et al. Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of conged and tinopal CBS with modified cellulose fibers [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 5414-5420
- [6] Zhang Price, Daly. Synthesis and characterization of a trifunctional aminoamide cellulose derivative [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 139-145