

载锆蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附特性分析

吴国勇^{1,2}, 盘艳梅², 吴海铃², 苏喜德³, 柳富杰^{1,2*}

(1. 广西科技师范学院功能性食品配料工程技术研究中心, 广西来宾 546119) (2. 广西科技师范学院食品与生化工程学院, 广西来宾 546119) (3. 广西来宾小平阳湘桂制糖有限公司, 广西来宾 546111)

摘要: 该研究以氯化锆和蒙脱石为原料, 通过共沉淀法制备载锆蒙脱石。通过扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和比表面积分析 (BET) 研究改性和吸附对载锆蒙脱石表面结构和表面基团的影响, 并考察了载锆蒙脱石对蔗糖溶液的吸附特性。表征结果显示, 载锆蒙脱石相较于蒙脱石表面更加粗糙, 比表面积达到了 204.47 m²/g, 是改性前的 3.39 倍; 表面有纳米小颗粒堆积, FT-IR 和 XPS 结果证明氧化锆成功负载到蒙脱石表面, 载锆蒙脱石等电点为 7.39。吸附试验表明载锆蒙脱石吸附量相较于蒙脱石吸附量提高了 102.54%, 载锆蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸吸附的最佳 pH 为 7.0, 时间为 300 min 时达到平衡。吸附过程可以准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型准确描述, 饱和吸附量达到 129.87 mg/g; 热力学研究表明吸附过程为吸热过程, 能自发进行。经过 5 次再生后, 载锆蒙脱石可以保持初次吸附量的 80% 以上。吸附过程主要通过静电引力和氧化锆的配位离子交换吸附没食子酸。综上所述, 载锆蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸具有良好的吸附性能, 是一种有前景的糖用吸附剂。

关键词: 蒙脱石; 氧化锆; 没食子酸; 吸附; 甘蔗汁

文章编号: 1673-9078(2021)12-205-214

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.12.0368

Analysis of Adsorption Characteristics of Zirconium-loaded

Montmorillonite on Gallic Acid in Sucrose Solution

WU Guoyong^{1,2}, PAN Yanmei², WU Hailing², SU Xide³, LIU Fujie^{1,2*}

(1. Functional Food Ingredients Engineering Research Center, Guangxi Science and Technology Normal University, Laibin 546199, China) (2. College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science and Technology Normal University, Laibin 546199, China) (3. Guangxi Laibin Xiaopingyang Xianggui Sugar Co. Ltd., Laibin 546111, China)

Abstract: In this study, zirconium chloride and montmorillonite were used as raw materials to prepare zirconium-loaded montmorillonite by coprecipitation. The effects of modification and adsorption on the surface structure and surface group of zirconium-loaded montmorillonite were studied by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and specific surface area analysis (BET). The adsorption properties of the montmorillonite on sucrose solution were investigated. The results showed that the surface of zirconium loaded montmorillonite was coarser than that of montmorillonite, with a specific surface area of 204.47 m²/g, which was 3.39 times of the former; nano particles accumulation was observed on the surface. FT-IR and XPS results showed that zirconia was successfully loaded on the surface of montmorillonite, and the isoelectric point of zirconia loaded montmorillonite was 7.39. The adsorption test showed that the adsorption capacity of zirconium-loaded montmorillonite was 102.54% higher than that of montmorillonite, and the optimum pH and equilibrium time of adsorption on gallic acid from sucrose solution were 7.0 and 300 min,

引文格式:

吴国勇, 盘艳梅, 吴海铃, 等. 载锆蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附特性分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 205-214

WU Guoyong, PAN Yanmei, WU Hailing, et al. Analysis of adsorption characteristics of zirconium-loaded montmorillonite on gallic acid in sucrose solution [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 205-214

收稿日期: 2021-04-04

基金项目: 广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目 (2021KY0863); 广西科技基地和人才专项 (桂科 AD16450040); 广西高校重点实验室培育 (桂教科研[2016]6号)

作者简介: 吴国勇 (1967-), 男, 高级工程师, 研究方向: 食品配料, E-mail: wgy6326@163.com

通讯作者: 柳富杰 (1990-), 男, 讲师, 研究方向: 糖资源综合利用, E-mail: 350786521@qq.com

respectively. The adsorption process could be described accurately by the quasi second-stage adsorption kinetic model and Langmuir isotherm adsorption model, and the saturated adsorption capacity reached 129.87 mg/g; the thermodynamic research showed that the adsorption process was endothermic and can proceed spontaneously. After 5 times of regeneration, zirconium loaded montmorillonite can maintain more than 80% of the initial adsorption capacity. Gallic acid was mainly adsorbed by electrostatic attraction and coordination ion exchange of zirconia. In conclusion, zircal montmorillonite exhibited good adsorption performance for gallic acid in sucrose solution, and it may be a promising adsorbent for sugar engineering.

Key words: montmorillonite; zirconia; gallic acid; adsorption; sugarcane juice

在甘蔗制糖生产中产品的色值是影响着成品白砂糖品质的主要指标之一^[1]。白砂糖的色值升高主要是由于蔗汁中的酚类物质引起的, 甘蔗原料生产白砂糖过程中小分子量的酚类物质容易被氧化生成醌类等深色物质, 且酚类物质在酸性条件下容易与铁产生深色的酚铁络合物, 最终导致蔗汁颜色的加深和成品白砂糖色值的提高^[2]。此外, 部分酚类物质最终进入制糖副产物-废蜜中, 并在处理废蜜过程与水中的氯反应, 形成有毒的化合物, 对环境和产品造成严重的影响^[1]。因此, 蔗汁酚类物质的除去对于提高产品质量和糖制品的安全性都极为重要。

目前我国制糖企业在制糖生产中主要通过亚硫酸法除去蔗汁中的酚类色素以及其它的非糖分。亚硫酸法有着成本低廉和操作简单的优点, 但是其采用的澄清剂是石灰和二氧化硫, 使得最终产品中残留着一定量的二氧化硫, 导致此类白砂糖难以满足一些特殊行业(医药、生物和某些食品行业)的要求^[3]。因此, 开发新型的澄清剂对制糖行业具有现实意义。近年来, 国内外对酚类色素的去除进行了大量的研究, 主要有臭氧脱色^[4]、离子交换脱色^[5]、膜分离^[6]和吸附法^[7]等。其中吸附去除法具有操作简单、成本低廉和实用性强等优点^[8]。没食子酸是蔗汁中主要的酚类色素之一, 其在蔗汁中含量高达 1.15 mg/L^[9], 研究吸附剂对蔗汁中没食子酸的去除效果可以表征其对蔗汁中酚类色素的去除效果。

目前常用的吸附剂有活性炭、沸石、黏土和生物质材料等, 其中黏土中的蒙脱石具有储量丰富、吸附能力强和成本低廉等特点^[10]。近年来, 学者们对蒙脱石在水中的各种污染物的吸附进行了研究, 发现蒙脱石相较于其他的粘土矿物具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 因此蒙脱石被广泛的应用于水中的污染物的去除^[11]。但是未经改性的蒙脱石阴离子吸附位点较少, 对蔗汁中酚类色素吸附效果有限, 需要通过改性提高其吸附效果。

氧化锆是一种无毒、化学稳定、不溶于水的无机材料, 在 pH 为 3~11 的酸碱溶液中可以保持稳定, 且具有良好的生物相容性, 可用于制作牙科陶瓷复合材料和药物载体^[12-13]。近年来, 许多研究者发现将氧化

锆负载到粘土矿物中可以有效地增强粘土吸附剂水中阴离子吸附能力^[14-15]。通过共沉淀法将氧化锆负载到蒙脱石上, 一方面可以增加蒙脱石的比表面积, 另一方面可以通过氧化锆的离子交换作用增强改性蒙脱石吸附能力, 有望制作出一种高效的、环境友好的糖用澄清剂。

目前蒙脱石的吸附研究大多集中在水中污染物的去除, 未见有将蒙脱石及载锆蒙脱石应用于去除蔗汁中没食子酸的报道。本文以氧氯化锆为前驱体, 通过共沉淀法制备载锆蒙脱石, 并研究其对蔗汁中没食子酸的吸附性能, 可以为载锆蒙脱石在蔗汁中去除酚类色素提供数据支持和理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料: 氧氯化锆八水合物(纯度>98%), 上海麦克林生化科技有限公司; 没食子酸(纯度>97%), 阿达玛斯(Adamas)试剂有限公司; 白砂糖(一级), 市售; 福林酚, 西亚试剂有限公司; 氢氧化钠(化学纯), 大茂化学试剂有限公司; 盐酸(化学纯), 国药集团化学试剂有限公司; 蒙脱石(分析纯), 大茂化学试剂有限公司。

主要仪器: 722S 型可见光分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司; PHS-3C 型 pH 计, 上海智光仪器仪表有限公司; TS-100B 型台式恒温震荡器, 常州光启试验仪器有限公司; IRAffinity-1s 型傅里叶红外光谱仪, 日本津岛企业管理(中国)有限公司; SU8010 型扫描电子显微镜, 日本日立科技有限公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司。Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪; 麦克 2460/2020 型比表面仪器。

1.2 载锆蒙脱石的制备

在 100 mL 蒸馏水中加入 10 g 蒙脱石和 4.8 g 的氧氯化锆, 搅拌 2 h 后通过 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 10 后室温静置老化 22 h。抽滤分离出改性蒙脱石后

以蒸馏水和乙醇各洗三遍,将产物转移至烘箱,60℃干燥至恒重后在研钵中研磨过100目筛得载锆蒙脱石。

1.3 实验方法

1.3.1 没食子酸含量的测定

用分析天平准确称取0.110±0.001 g一水合没食子酸,以12%蔗糖溶液溶解并定容至100 mL,配制成1000 μg/mL没食子酸标准溶液。配制、移取不同浓度的没食子酸溶液、蔗糖溶液(作空白对照用)和待测液各1 mL于试管中,在每个试管中分别加入5.0 mL 10%的福林酚试剂,摇匀反应5 min,加入4.0 mL 7.5%的碳酸钠溶液,摇匀后静置60 min。在765 nm波长下用分光光度计测定显色后的吸光度,得到蔗糖液中没食子酸标准曲线^[2]:

$$A=0.095c+0.0558, R^2=0.9992$$

式中:

A ——吸光度;

c ——没食子酸浓度, mg/L。

1.3.2 吸附材料对比试验

配制浓度为100 mg/L的没食子酸蔗糖溶液,调节pH至7.0。移取50 mL没食子酸蔗糖溶液,各加入0.05 g蒙脱石和改性蒙脱石,在温度为30℃,震荡频率为200 r/min的恒温水浴震荡器中恒温震荡不同时间。震荡结束过滤并按照1.3.1的方法测定滤液没食子酸含量。按式(1)计算吸附容量。

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

式中:

C_0 ——吸附前没食子酸初始浓度, mg/L;

C ——吸附后没食子酸初始浓度, mg/L;

q ——蒙脱石对没食子酸的吸附量, mg/g;

V ——加入的没食子酸蔗糖溶液的体积, L;

m ——所加入蒙脱石的质量, g。

1.3.3 pH对没食子酸吸附性能的影响

移取不同pH(5.0、5.5、6.0、6.5、7.0和7.5)的浓度为100 mg/L没食子酸蔗糖溶液50 mL,分别加入0.05 g改性蒙脱石。在30℃,频率为200 r/min的恒温水浴震荡器中震荡180 min。震荡结束过滤并测定滤液没食子酸含量。

1.3.4 吸附时间对没食子酸吸附性能的影响

配制100和150 mg/L的没食子酸蔗糖溶液,调节pH至7.0。移取50 mL没食子酸蔗糖溶,加入0.05 g改性蒙脱石,在30℃,频率为200 r/min的恒温水浴震荡器中震荡震荡10、30、50、70、90、120、150、180、210、240、270、360和600 min。震荡结束过滤

并测定滤液没食子酸含量。

1.3.5 初始浓度对没食子酸吸附性能的影响

配制浓度分别为50、60、70、80、90、100、110和120 mg/L的没食子酸蔗糖溶液,调节pH至7.0。移取不同浓度50 mL的没食子酸蔗糖溶液,加入0.05 g改性蒙脱石,在恒温水浴震荡器中分别设置温度为30℃、40℃和50℃,震荡频率为200 r/min,恒温震荡180 min。震荡结束过滤并测定滤液没食子酸含量。

1.3.6 载锆蒙脱石的等电点测定

通过pH漂移法测定载锆蒙脱石的等电点^[16]。具体操作步骤为:配制0.01 mol/L的NaCl溶液,并以0.1 mol/L的NaOH和HCl溶液调节pH至3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0和11.0。取90 mg载锆蒙脱石加入30 mL不同pH的NaCl溶液中,于25℃的恒温水浴震荡器中以150 r/min的频率震荡48 h,震荡结束后测定平衡pH。

1.3.7 蒙脱石和载锆蒙脱石扫描电镜、红外光谱、XRD、XPS表征和BET表征

扫描电镜表征:对蒙脱石和载锆蒙脱石材料在进行喷金操作后通过扫描电子显微镜在不同放大倍数下观测其表面微观结构。

红外光谱表征:对蒙脱石、载锆蒙脱石和吸附后的载锆蒙脱石材料经KBr压片后通过红外光谱仪对样品结构进行表征。

XRD光谱表征:对蒙脱石和载锆蒙脱石材料通过X衍射分析其晶体结构,角度扫描范围为10~80°。

XPS表征:通过Thermo Scientific K-Alpha型号的XPS仪器对吸附前后的载锆蒙脱石进行全谱扫描,部分元素进行窄谱扫描,表征结果以C1s=284.80 eV结合能进行校正。

BET测定:未改性的蒙脱石和载锆蒙脱石在80℃下脱气12 h后通过ASAP2460型比表面积分析仪测定其比表面积。

1.4 数据处理

每个样品设置三个平行样测定和分析,采用SPSS 18.0软件进行数据分析,测定结果以平均值和其标准差进行表示,通过Originpro 2018作图。

2 结果与分析

2.1 材料表征结果

2.1.1 SEM表征

扫描电镜是常用的表征吸附剂表面微观形态的手段之一,通过扫描电镜对蒙脱石(Mt)和载锆蒙脱

石 (Zi-Mt) 喷金后进行表面形态拍摄, 结果见图 1。如图所示, 蒙脱石表面较为光滑平整。载锆蒙脱石表面呈现凹凸不平的形态, 表面有块状颗粒。结合红外结果可知其表面块状颗粒是氧化锆水合物, 氧化锆水合物附着在蒙脱石的表面一方面增大蒙石的比表面积, 有利于增强蒙脱石的物理吸附能力; 另一方面蒙脱石上氧化锆水合物在吸附过程中吸附机制主要是阴离子配位体的交换^[17], 没食子酸在中性蔗糖溶液中主要以阴离子形态存在^[1], 锆氧化物的成功接入可以增强改性蒙脱石对没食子酸的吸附效果。

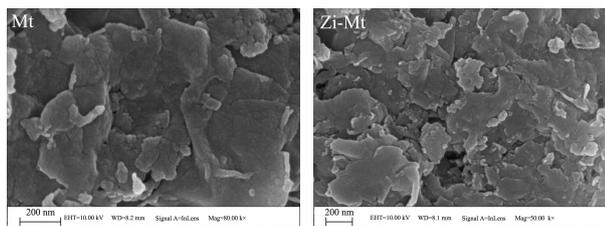


图 1 蒙脱石 (Mt) 和载锆蒙脱石 (Zi-Mt) 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of montmorillonite (Mt) and zirconia modified montmorillonite (Zi-Mt)

2.1.2 红外光谱表征

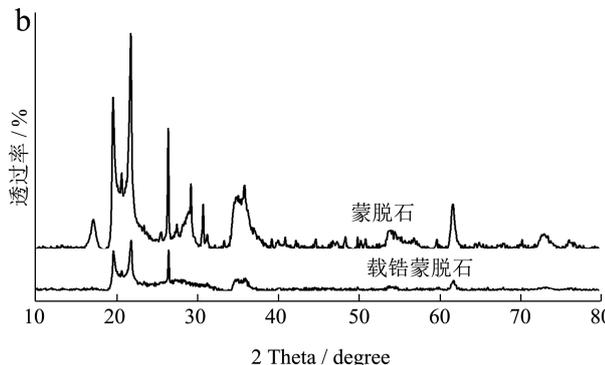
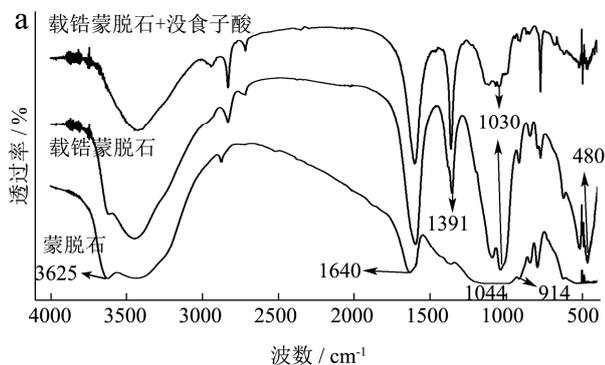


图 2 改性前后的蒙脱石的红外谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)
Fig.2 Infrared spectrum (a) and XRD spectrum (b) of montmorillonite before and after modification

红外光谱是常用的表征物质分子结构和官能团的技术, 利用红外光谱技术对蒙脱石和载锆蒙脱石进行表征, 结果见图 2a。在蒙脱石的红外谱图中 1044 cm^{-1} 和 914 cm^{-1} 上的吸收峰是 Si-O-Si 的不对称震动特征峰

和 Al-O 的伸缩震动峰, 对应着蒙脱石中的 Si-O 四面体和 Al-O 八面体^[18-19]。3625 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 为-OH 的特征峰, 来自蒙脱石中水的羟基的伸缩振动。蒙脱石经氧化锆改性后其在波数为 914 cm^{-1} 、3625 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 等的主要基团依旧保留, 在 1030 cm^{-1} 位置震动增强, 1391 和 480 cm^{-1} 出现了新的吸收峰。载锆蒙脱石的红外谱图上 1030 cm^{-1} 吸收峰的增强主要是因为 Zr-O 的弯曲震动引起的, 480 cm^{-1} 出现的特征峰是因为 Zr-O-Zr 的弯曲震动引起的, 1391 cm^{-1} 处出现的特征峰是由 Zr-OH 震动引起的^[20-21]。这些变化充分的说明改性后氧化锆成功地负载到蒙脱石的表面并形成了复合物。吸附没食子酸后载锆蒙脱石上 480 和 1030 cm^{-1} 上属于氧化锆的吸收峰减弱, 在 3625 cm^{-1} 上羟基吸收峰减弱, 说明氧化锆通过配位离子交换作用对没食子酸进行吸附。图 2b 为蒙脱石和载锆蒙脱石的 XRD 谱图, 图谱中出现于 $2\theta=20.1^\circ$ 、 22.5° 、 27.5° 和 35.5° 的强峰为硅酸盐的吸收峰, 说明改性前后蒙脱石中硅酸盐占的比重均比较大^[22]。改性后衍射峰变化不大, 说明改性没有破坏蒙脱石的晶体结构, 但是部分硅酸盐吸收峰减弱, 这可能是由于氧化锆的载入所造成的。综上, 说明改性后氧化锆成功地负载到了蒙脱石上, 在吸附过程中载锆蒙脱石通过氧化锆吸附没食子酸。

2.1.3 XPS 表征结果

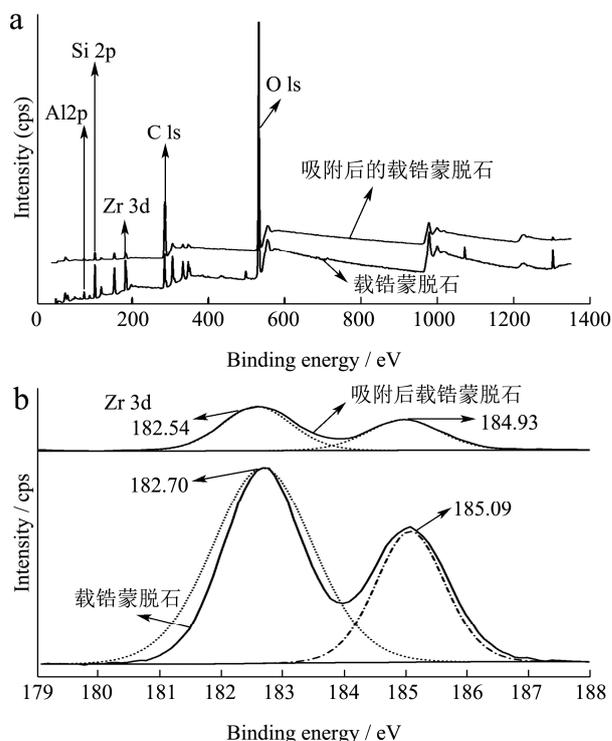


图 3 XPS 表征结果

Fig.3 XPS characterization results

通过 XPS 表征进一步探讨吸附前后的载锆蒙脱石的表面元素的变化, 表征结果见图 3, 元素半定量

分析见表 1。吸附前后的载锆蒙脱石的全谱图扫描图(图 3a)均观察到了 Zr 的元素吸收峰,这进一步证明氧化锆成功的负载到了蒙脱石上。由表 1 的元素半定量分析可知吸附后的载锆蒙脱石表面 C 元素含量提高,其余元素含量下降,表明没食子酸成功地被吸附到载锆蒙脱石上。由 Zr 3d 的窄谱扫描图 3b 可知锆元素在 182.54 和 184.93 eV 上的吸收峰在吸附后向结合能更低的方向偏移,说明氧化锆参与到吸附剂对没食子酸的吸附中,可能是通过配位离子交换作用对没食子酸进行吸附^[23]。

表 1 吸附前后改性蒙脱石表面元素半定量分析

Table 1 Semi quantitative analysis of surface elements on modified montmorillonite before and after adsorption

元素	载锆蒙脱石各元素含量/%	吸附后载锆蒙脱石各元素含量/%
Al	5.58	1.91
C	17.54	51.57
O	57.96	40.99
Si	16.68	4.95
Zr	2.24	0.57

2.1.4 BET 表征结果

通过 N₂ 吸附-解吸法对改性前后的蒙脱石的比表面积和孔径进行了测定,测定结果见图 4 和表 2。如图 4a 所示,根据 IUPAC 分类法,蒙脱石和载锆蒙脱石的吸附-解吸等温曲线均为 IV 型曲线,IV 型吸附等温线适用于介孔腔中存在的毛细管冷凝现象的吸附过程。IV 型吸附过程中,相同压力下解吸过程的吸附量明显高于对应吸附过程的吸附量,曲线中出现吸附环,

表 2 改性前后蒙脱石 BET 分析结果

Table 2 BET analysis of montmorillonite before and after modification

吸附剂	BET 比表面积/(m ² /g)	孔容总体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
蒙脱石	60.29	0.1334	8.8540
载锆蒙脱石	204.47	0.1694	4.2350

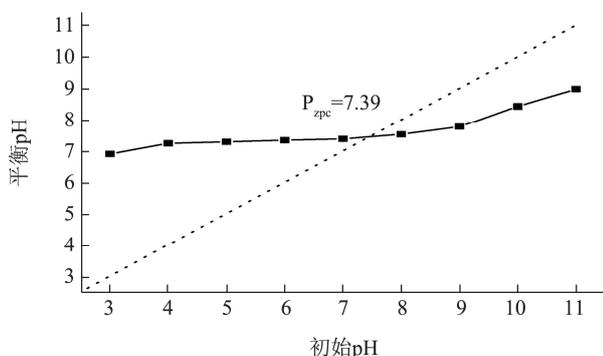


图 5 载锆蒙脱石等电点测定结果

Fig.5 Isoelectric point measurement results of zirconium-loaded montmorillonite

这与图 4a 相符。载锆蒙脱石的比表面积由改性前的 60.29 m²/g 增大到改性后的 204.47 m²/g,载锆蒙脱石的比表面积是蒙脱石的 3.39 倍。改性后蒙脱石孔容有所扩大,但是平均孔径减小。综上,改性过程使得载锆蒙脱石的比表面积和总孔容增大,有利于提高对没食子酸的吸附量。

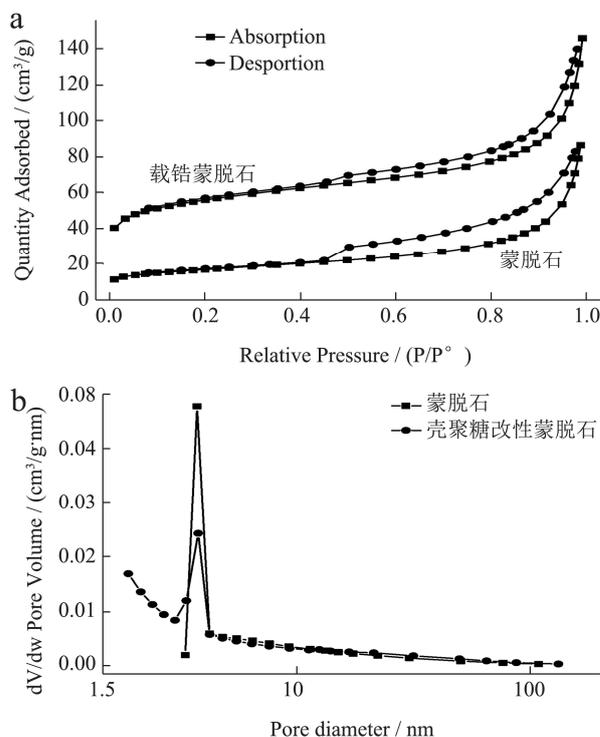


图 4 改性前后蒙脱石的氮气吸附解吸 (a) 和孔径分布 (b) 图

Fig.4 Nitrogen adsorption and desorption (a) and pore size distribution (b) of montmorillonite before and after modification

2.1.5 等电点测定结果

图 5 为载锆蒙脱石的等电点测定结果。吸附材料的等电点 pH_{zpc} 是材料表面主要官能团发生脱质子和质子化的拐点,可以依据材料的等电点判断其在不同 pH 的溶液中表面的带点性质^[16,24]。由图可知载锆蒙脱石的等电点 pH_{zpc}=7.39,在溶液 pH>7.39 时,吸附剂表面带负电;在 pH<7.39 时,吸附剂表面带正电。吸附剂和吸附质的表面的带电性质影响着两者之间的静电引力,从而影响着吸附剂的吸附性能。

2.2 吸附试验结果

2.2.1 吸附材料对比试验结果

从图6可以看出,蒙脱石和改性蒙脱石在600 min时对没食子酸吸附量分别为34.98 mg/g和70.84 mg/g,改性后蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附能力有提高了102.52%。这可能是因为:一方面载锆可以使得蒙脱石表面变得更粗糙,比表面积增大;另一方面将氧化锆负载于蒙脱石的表面和夹层中,增强了蒙脱石表面羟基与没食子酸的配位离子交换作用^[25]。对比试验说明本研究制备的载锆蒙脱石对糖液中的没食子酸具有较好的吸附能力。

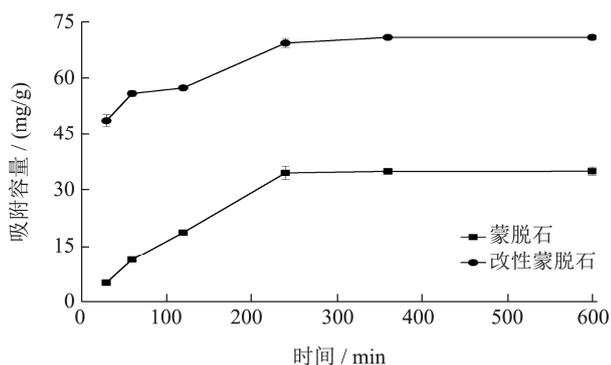


图6 改性前后吸附剂吸附能力对比

Fig.6 Comparison of adsorption capacity of adsorbents before and after modification

2.2.2 pH对没食子酸吸附性能的影响

吸附剂在水中的表面电荷和溶液中的没食子酸的理化性质与pH有显著的相关性,pH值是研究吸附剂吸附性能的重要参考因素之一^[26]。由于蔗糖在强酸条件下容易转化为葡萄糖和果糖,没食子酸在pH为8.0~10.0时会变为深绿色,在pH≥11.0时呈深黄色^[15]。所以试验过程选择pH范围为5.0~7.5,图7为pH对没食子酸吸附性能的影响的试验结果。

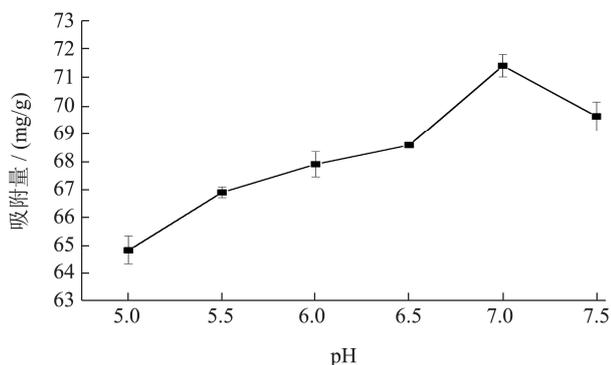


图7 pH对没食子酸吸附性能的影响

Fig.7 Effect of pH value on gallic acid adsorption performance

由图7可知pH从5.0升高到7.0过程中,改性蒙脱石对没食子酸的吸附性能逐步提升,到7.0达到最大;从7.0~7.5继续提高pH,吸附量下降。羧基(-COOH)的pKa在4.3左右^[1],在5.0~7.5的pH范围内解离质子,在溶液中以带负电的-COO⁻的形式存在,所以实

验条件下没食子酸主要带负电。由等电点试验可知吸附剂pH_{zpc}=7.39,在溶液pH范围在5.0~7.0内提高溶液pH,吸附剂表面电负性降低,与带负电的没食子酸之间的静电引力增强,对没食子酸吸附量随之增大;继续提高溶液pH至7.5,溶液pH大于吸附剂等电点,吸附剂表面带负电,与带负电的没食子酸之间的静电斥力不利于吸附,所以导致吸附率下降。综上,载锆蒙脱石与没食子酸之间的静电力是影响其吸附量的重要因素,载锆蒙脱石在pH=7.0对没食子酸的吸附效果最好,所以后续吸附试验选择溶液pH为7.0。

2.2.3 吸附时间对没食子酸吸附性能的影响

图8为吸附时间对改性蒙脱石吸附量的影响,吸附时间在前240 min前吸附速率较快,这是因为吸附前期没食子酸浓度较高,改性蒙脱石表面可供吸附的位点较多,传质推动力较强,克服传质阻力,吸附前期吸附效率快;240 min后继续增长吸附时间,改性蒙脱石在前期吸附部分没食子酸后吸附位点减少,溶液中没食子酸含量降低,吸附速率下降^[27],直到300 min达到饱和状态。100 mg/L和150 mg/L没食子酸蔗糖溶液中改性蒙脱石在600 min时吸附量分别是70.81 mg/g和92.79 mg/g,150 mg/L没食子酸蔗糖溶液中吸附剂吸附量更高,这是因为单位体积没食子酸浓度更高,吸附推动力更大。改性蒙脱石对没食子酸的吸附在300 min达到吸附平衡,后续吸附选择吸附时间为300 min。

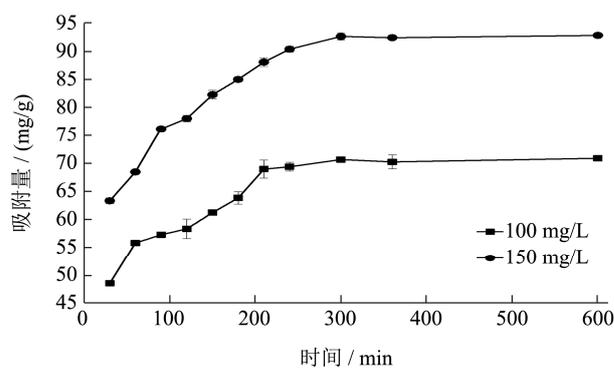


图8 吸附时间对没食子酸吸附性能的影响

Fig.8 Effect of adsorption time on gallic acid adsorption performance

2.2.4 初始浓度对没食子酸吸附性能的影响

图9为没食子酸初始浓度和吸附温度对其吸附性能的影响。由图可知随着没食子酸浓度的增大,改性蒙脱石对其吸附量随之增大,这是因为随着初始浓度的增大,其吸附推动力提高,导致吸附量的提高;由图可知随着温度提高,吸附量也随之提高,这可能是因为温度的提高一方面加快了没食子酸的分子运动速度,另一方面有利于没食子酸的电离提高其电负性^[1],

从而提高了改性蒙脱石的吸附量。

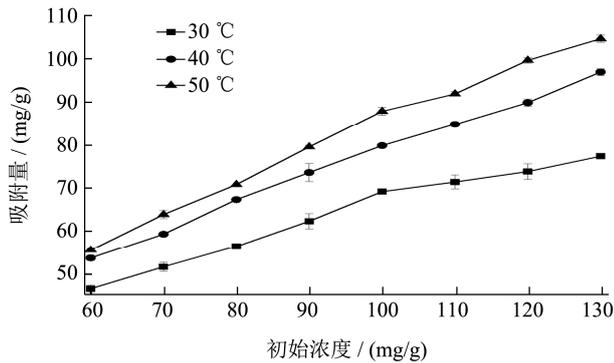


图9 初始浓度对没食子酸吸附性能的影响

Fig.9 The effect of initial concentration on the adsorption performance of gallic acid

2.3 吸附动力学研究

通过 2.2.3 的数据进行吸附动力学模型的拟合以探讨没食子酸在改性蒙脱石的吸附机理, 拟合的方程式为式 (2) 准一级动力学模型、式 (3) 准二级动力学模型和式 (4) 颗粒内扩散模型。拟合结果见图 10 和表 3。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (4)$$

式中:

q_t ——时间 t (min) 时刻的吸附量, mg/g;

q_e ——平衡时吸附量, mg/g;

k_1 ——准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$;

k_d ——颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$;

c ——边界层的厚度。

由表 3 和图 10 可知, 没食子酸浓度为 100 mg/L 和 150 mg/L 的溶液的吸附过程准二级动力学方程的相关系数 ($R^2 \geq 0.99$) 大于准一级动力学方程的相关系数 ($R^2 \leq 0.95$); 准二级动力学模型拟合的 q_e 分别为 74.07 mg/g 和 97.09 mg/g, 相较于准一级的 $q_{e \text{ exp}}$, 更

表 3 吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetic equation

浓度/(mg/L)	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散	
		k_1	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	k_2	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	k_d	R^2
100	70.84	0.0151	55.57	0.9492	6.021×10^{-4}	74.07	0.9981	1.2487	0.8113
150	92.79	0.0218	194.84	0.9282	4.585×10^{-4}	97.09	0.9990	1.7081	0.8269

加接近实际值 70.84 mg/g 和 92.79 mg/g。所以准二级动力学模型可以更好的解释没食子酸在改性蒙脱石上的吸附机理, 控制吸附过程速度的主要是化学吸附。

没食子酸在改性蒙脱石的吸附分为三个阶段: 外扩散、内扩散和表面吸附。利用粒子内扩散模型的研究有助于解释吸附速率的控制因素。如图 10 所示, 没食子酸在改性蒙脱石上的吸附初始速度很快, 吸附进行到一定时间后速度变慢, 显示出偏离原点的多层次线性关系^[1]。结果表明, 内扩散并不是影响吸附速率的唯一因素。

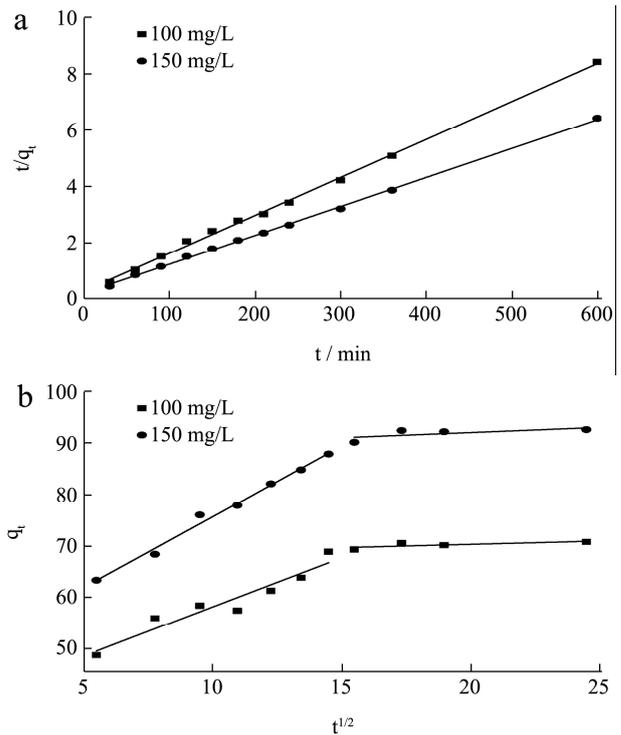


图 10 准二级 (a) 和颗粒内扩散动力学 (b) 方程拟合

Fig.10 Fitting of pseudo first order (a) and diffusion kinetic equation in particles (b)

2.4 等温吸附线研究

可以通过等温吸附线模型拟合对吸附过程中的吸附容量与平衡浓度进行描述, 进而分析改性蒙脱石的吸附特性。本文拟合的等温吸附方程式为式 (5) Langmuir 等温吸附方程和式 (6) Freundlich 等温吸附方程, 通过 2.2.4 数据进行拟合, 拟合结果见表 4。

表 4 等温吸附线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of isotherm adsorption line

温度/°C	Langmuir			Freundlich		
	k_L	q_m	相关系数 R^2	k_F	n	相关系数 R^2
30	0.0576	103.09	0.9902	17.07	2.58	0.9673
40	0.1017	120.48	0.9846	26.948	2.79	0.9810
50	0.1556	129.87	0.9911	33.10	2.75	0.9719

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中:

C_e —改性蒙脱石吸附没食子酸达到平衡时吸附质的浓度, mg/g;

q_m —改性蒙脱石对没食子酸的吸附达到饱和时的吸附量, mg/g;

q_e —改性蒙脱石对没食子酸的吸附平衡时的吸附量, mg/g;

k_L —Langmuir 方程式的常数;

k_F —Freundlich 方程式的常数;

$1/n$ —Freundlich 方程式的特征常数。

由表 4 可知在不同温度下 Langmuir 等温吸附模型的相关系数均大于 Freundlich 模型, 所以 Langmuir 等温吸附模型可以更加准确的描述吸附过程的机理, 改性蒙脱石对没食子酸的吸附属于单分子层吸附, 不同温度下均有 $0 < k_L < 1$ 的规律, 吸附过程属于优惠吸附^[28]。根据 Langmuir 等温吸附方程拟合参数可知在 30、40 和 50 °C 下饱和吸附量分别为 103.09、120.48 和 129.87 mg/g。

2.5 吸附热力学研究

对吸附过程进行热力研究可以进一步探索吸附的机理, 确定吸附过程是自发还是非自发。研究采用的方程式见式 (7)、(8) 和 (9)。使用 2.2.4 的试验数据进行热力学方程拟合, 结果见表 5。

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (8)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中:

q_e 与 C_e 含义与前文相同;

$T(K)$ —热力学温度;

$R(8.314)$ —热力学常数。

由表 5 可知 ΔG 在试验中为负值, 说明吸附过程

为自发进行的反应^[1]。随着温度提高, ΔG 从 -2.05 kJ/mol 降低到 -5.35 kJ/mol, 呈现减小的趋势, 说明提高温度可以增强在改性蒙脱石对没食子酸的吸附能力, 有利于吸附的进行^[29]。 $\Delta H > 0$, 说明吸附是一个吸热过程, 提高温度有利于改性蒙脱石对没食子酸的吸附^[28]。 $\Delta S > 0$, 表明没食子酸和改性蒙脱石二者的吸附界面的吸附存在随机性^[1]。热力学研究表明载锆蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附是一个自发吸热的过程。

表 5 吸附热力学方程拟合参数

Table 5 Fitting parameters of adsorption thermodynamic equation

T(K)	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(mol·K))
303	-2.05		
313	-3.60	47.94	164.81
323	-5.35		

2.6 再生性能研究

吸附剂的再生性能是影响实际使用过程中经济成本的主要因素之一, 对吸附后的载锆蒙脱石通过 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生 8 h 后继续用于没食子酸的吸附, 不同再生次数对载锆蒙脱石吸附性能的影响见图 9。载锆蒙脱石的再生性能良好, 经过 5 次再生后对没食子酸吸附量为 60.03 mg/g, 是初始吸附量的 84.31%, 说明载锆蒙脱石再生性能良好, 在实际应用中可以通过再生减少吸附剂的使用量。

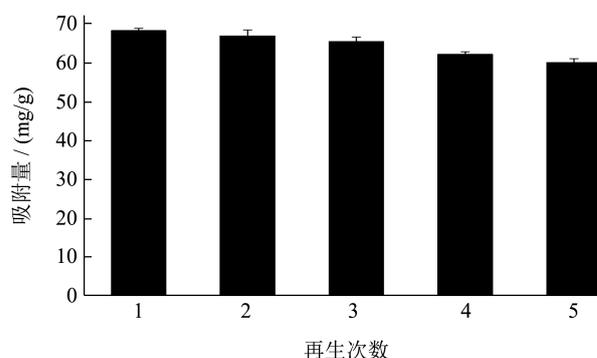


图 12 载锆蒙脱石的再生性能研究

Fig.12 Study on regeneration performance of zirconium loaded montmorillonite

3 结论

3.1 通过共沉淀法制备载锆蒙脱石, 通过 SEM、FT-IR、XRD、XPS 和 BET 对其进行表征。由表征结果可知: 改性过程成功地将氧化锆负载到蒙脱石表面, 制备出载锆蒙脱石; 改性后蒙脱石比表面积达到了 $204.47 \text{ m}^2/\text{g}$, 是蒙脱石的 3.39 倍, 载锆蒙脱石等电点为 7.39; 对比吸附前后的载锆蒙脱石的 FT-IR 和 XPS 谱图可知载锆蒙脱石通过氧化锆的配位离子交换作用对没食子酸进行吸附。

3.2 吸附试验结果表明改性蒙脱石相较于蒙脱石对没食子酸吸附性能提高了 102.54%, 改性蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸吸附的最佳 pH 为 7.0, 平衡时间为 300 min。由吸附剂的等电点和 pH 对吸附的影响试验结果可知载锆蒙脱石通过静电引力对没食子酸进行吸附。

3.3 对试验结果进行模型拟合可知, 载锆蒙脱石对没食子酸的吸附过程更加符合 Langmuir 模型和准二级吸附动力学方程, 吸附过程主要为单分子层吸附和化学吸附, 饱和吸附量达到 129.87 mg/g ; 通过热力学研究可知吸附过程为自发的吸热过程。本研究对于改性蒙脱石在吸附处理蔗汁中没食子酸有一定的实际意义。

参考文献

- [1] Song X R, Chai Z H, Zhu Y, et al. Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 274: 48-55
- [2] 周友全, 唐婷范, 程昊, 等. 壳聚糖对蔗糖溶液中单宁酸的吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 12-15, 21
ZHOU Youquan, TANG Tingfan, CHENG Hao, et al. Study on the adsorption properties of chitosan for tannic acid in sucrose solution [J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(3): 12-15, 21
- [3] Hugot E. Purification of juice-handbook of cane sugar engineering-23 [J]. Handbook of Cane Sugar Engineering, 2014, 23: 265-266
- [4] Aparecida D S S J, Figueiredo Angolini C F, Eberlin M N, et al. Criegee mechanism as a safe pathway of color reduction in sugarcane juice by ozonation [J]. Food Chemistry, 2017, 225(15): 181-187
- [5] Heru S, Anis R, I Nyoman W. Production of colorless liquid sugar by ultrafiltration coupled with ion exchange [J]. Food and Bioproducts Processing, 2016, 98: 11-20
- [6] Nene S, Kaur S, Sumod K, et al. Membrane distillation for the concentration of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice [J]. Desalination, 2002, 147(1): 157-160
- [7] Laksameethanasana P, Somla N, Janprem S, et al. Clarification of sugarcane juice for syrup production [J]. Procedia Engineering, 2012, 32: 141-147
- [8] 程昊, 孙黎明, 唐婷范, 等. 多孔硅酸镁的表征及其对糖汁中没食子酸的吸附[J]. 食品工业科技, 2020, 41(9): 8-13
CHENG Hao, SUN Liming, TANG Tingfan, et al. Characterization of porous magnesium silicate and its adsorption of gallic acid in sugar juice [J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(9): 8-13
- [9] Zhao Z G, Zhu L C, Yu S J, et al. Simultaneous determination of ten major phenolic acids in sugarcane by a reversed phase HPLC method [J]. Zuckerindustrie, Sugar Industry, 2008, 133(8): 503-507
- [10] 钟宜航, 彭陈亮, 王观石, 等. 蒙脱石对 Y-(3+) 的吸附特性及机制研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(6): 713-723
ZHONG Yihang, PENG Chenliang, WANG Guanshi, et al. Study on adsorption characteristics and mechanism of montmorillonite for Y (3+) [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2019, 37(6): 713-723
- [11] Ahmat A M, Thiebault T, Guegan R. Phenolic acids interactions with clay minerals: a spotlight on the adsorption mechanisms of gallic acid onto montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2019, 180: 1-8
- [12] 邓庶男, 黄红燕, 战德松, 等. 牙科氧化锆氧化铝陶瓷复合材料的生物相容性[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(3): 370-376
DENG Shunan, HUANG Hongyan, ZHAN Desong, et al. Biocompatibility of dental zirconia alumina ceramic composites [J]. China Tissue Engineering Research, 2016, 20(3): 370-376
- [13] 彭延波, 叶昌邦, 陶灿, 等. 磁性介孔氧化锆载药体系的制备及其抗肺癌活性研究[J]. 广东药科大学学报, 2020, 36(2): 205-209
PENG Yanbo, YE Changbang, TAO Can, et al. Preparation of magnetic mesoporous zirconia drug delivery system and its anti lung cancer activity [J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2020, 36(2): 205-209
- [14] Dou X, Mohan D, Pittman Jr C U, et al. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198: 236-245
- [15] Muthu Prabhu S, Meenakshi S. Chemistry of defluorination by one-pot synthesized dicarboxylic acids mediated

- polyacrylamide-zirconium complex [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 224-234
- [16] Gatabi M P, Moghaddam H M, Ghorbani M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 216: 117-125
- [17] Aswin K I, Viswanathan N. Fabrication of zirconium (IV) cross-linked alginate/kaolin hybrid beads for nitrate and phosphate retention [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(2): 1-13
- [18] 胡超,王有宁,郑足红,等.蒙脱石-壳聚糖复合物对磷吸附性能的研究[J].农业环境科学学报,2017,36(10):2086-2091
HU Chao, WANG Youning, ZHENG Zuhong, et al. Study on phosphorus adsorption properties of montmorillonite chitosan complex [J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2017, 36(10): 2086-2091
- [19] Wei J, Tu C, Yuan G, et al. Carbon-coated montmorillonite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 541-549
- [20] Aswin K I, Viswanathan N. Hydrothermal fabrication of zirconium oxyhydroxide capped chitosan/kaolin framework for highly selective nitrate and phosphate retention [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 26: 1-38
- [21] Kumar I A, Viswanathan N. Hydrothermal fabrication of zirconium oxyhydroxide capped chitosan/kaolin framework for highly selective nitrate and phosphate retention [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 9: 1-35
- [22] 智伟迪,涂耀仁,段艳平等.有机改性蒙脱石负载纳米零价铁去除水体新兴污染物双氯芬酸[J].环境化学,2020,39(5): 1225-1234
ZHI Weidi, TU Yaoren, DUAN Yanping, et al. Removal of diclofenac by organic modified montmorillonite loaded with nano zero valent iron [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1225-1234
- [23] Duan P J, Xu X, Shang Y N, et al. Amine-crosslinked shaddock peel embedded with hydrous zirconium oxide nano-particles for selective phosphate removal in competitive condition [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 9: 1-13
- [24] 赵天赐,周世真,马小龙,等.负载铁锰氧化物的玉米芯炭对Pb(2+)的吸附作用[J].环境科学学报,2019,39(9):2997-3009
ZHAO Tianci, ZHOU Shizhen, MA Xiaolong, et al. Adsorption of Pb (2⁺) on corncob carbon loaded with Fe Mn oxides [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 2997-3009
- [25] Zou Y, Zhang R, Wang L, et al. Strong adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium-loaded Ca-montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2020, 192: 105-112
- [26] Cheng W P, Gao W, Cui X, et al. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016: 192-198
- [27] Chen J, Yan L G, Yu H Q, et al. Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 162-172
- [28] 吴春,孙天一.改性磁性壳聚糖对胭脂红的吸附性能评价[J].食品工业科技,2020,41(1):25-31,37
WU Chun, SUN Tianyi. Evaluation of adsorption performance of modified magnetic chitosan for carmine [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(1): 25-31, 37
- [29] 杨琴淋,施文健,张晓东.交联壳聚糖微球对表面活性剂的吸附性能研究[J].功能材料,2019,50(7):7120-7125
YANG Qinlin, SHI Wenjian, ZHANG Xiaodong. Study on adsorption properties of crosslinked chitosan microspheres for surfactants [J]. Functional Materials, 2019, 50(7): 7120-7125