

纤维素吸附剂相关进展

罗业桑^{1,2}, 谢炎坤^{1,2}, 郭玉玥^{1,2}

(1. 中国科学院大学, 北京 101408; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要:随着工业化进程加快, 人类活动加剧, 各种环境问题日益突出, 水污染首当其冲。工业生产和日常生活排放的有毒重金属离子和有机废物等造成了严重的水体污染。因此, 开发出一种实用有效的吸附剂迫在眉睫。研究发现, 天然纤维素可以用作吸附剂, 通过化学改性可以显著增强其吸附性能。本文主要概述了纤维素吸附剂的物理化学性质、吸附机理及化学改性研究。从现有文献发现纤维素吸附剂具有十分广阔的应用前景, 但工业化生产应用还存在一定的困难, 需做进一步的研究。

关键词:纤维素; 吸附剂; 化学改性; 水污染

引言

水是人类生命、生活不可缺少的物质。随着工业化发展和人类活动加剧, 水污染问题日益突出。大量重金属离子、有机废物、农药、化肥、染料等的排放^[1,5,7], 严重威胁着人类和环境的安全。因此, 寻找一种方便、快捷的水污染处理方法迫在眉睫。从早期活性炭吸附^[4], 到现在的电解离、降解、沉降、膜分离、萃取、氧化还原、结晶、蒸发、微生物降解等^[2,3], 不同污染物的处理方法具有很大的差别。目前, 人类面临着能源短缺和资源匮乏的问题, 天然可再生材料成为研究领域广泛关注的焦点, 污染物吸附处理材料的研究也转向天然物质^[8]。纤维素不仅在自然界中广泛存在, 而且具有吸附能力强、可再生、环保和价格低廉的优点, 非常适于作吸附剂处理废水中的污染物。本文介绍了纤维素的物理化学性质, 总结了近年来关于纤维素吸附剂化学改性等方面的研究进展。

1 纤维素吸附剂

纤维素(cellulose)是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖, 由 β -D-吡喃葡萄糖单元和 β -1,4-糖苷键连接组成^[9]。由于分子中的羟基之间的氢键作用和极性作用, 使纤维素分子链之间具有强烈的相互作用, 影响了纤维素的反应活性。在许多研究中, 通常对天然纤维素进行化学改性, 以改善纤维素的吸附性能。改性后的纤维素可通过物理和化学作用吸附重金属离子^[10], 表现出优异的吸附性能。

2 纤维素吸附剂的吸附机理

研究吸附机理对了解纤维素吸附过程中的影响因素以及开发新型高效纤维素吸附剂具有极其重要的作用。纤维素吸附剂的吸附过程主要由物理吸附和化学吸附所控制。物理吸附过程主要由物理相互作用控制, 主要有范德华力、氢键、静电相互作用等^[11]。Qiao等^[12]研究了羧基功能化改性纤维素纳米晶吸附剂对阳离子染料的吸附性能, 发现该吸附剂表面上的氢键和带弱电的硫酸酯基团可通过静电相互作用将阳离子染料吸附在吸附剂的表面上。而Hokkanen等^[13]在研究琥珀酸酐改性丝光化纳米纤维对水溶液中重金属离子的吸附性能时发现, 改性后的纳米纤维素吸附剂的羧酸钠离子或氢氧根离子通过化学相互作用对水溶液中重金属离子进行吸附, 并逐渐堆积于纤维素表面。

溶剂的极性、pH、温度和吸附时间等因素都会对吸附过程产生影响。Hokkanen等^[13]在研究改性纳

米/微纤维纤维素吸附剂时发现在较高温度下,吸附剂的吸附效率和吸附时间均有较大提高。此外,Hokkanen 等还发现了溶剂的 pH 通过影响吸附剂表面的电荷密度、离子化程度和吸附过程的形成,从而控制吸附剂对水溶液中的 H_2S 的吸附过程。此外,Qiao 等^[12]、Zhang 等^[14]和 Gao 等^[15]在研究吸附剂的吸附过程时也发现了溶液的 pH 对吸附剂的吸附性能产生类似的影响。

因此,吸附过程不仅由物理吸附和化学吸附所控制,而且易受多种因素的影响,深入研究吸附剂的吸附机理和影响吸附过程的因素对纤维素吸附剂的改性和提高吸附剂的吸附性能具有十分重要的指导作用。

3 纤维素吸附剂的化学改性

3.1 单体接枝改性

单体接枝改性是纤维素改性的一个重要方法,它是指在聚合物主链上以共价键接枝单体以形成带支链的共聚物。不同的单体接枝可以赋予了纤维素新的特性,同时又不完全破坏纤维素自身优异的性能。常用的接枝单体功能基有羧基、氨基、氰基等^[16]。纤维素接枝反应合成可分为自由基聚合、离子聚合和开环聚合。自由基接枝共聚是常用的接枝改性方法,其引发方式主要是辐射引发和化学试剂引发。接枝反应能在均相或非均相介质中进行,在均相介质中反应易于进行,而在非均相中需添加适当的引发剂^[17]。

3.1.1 光引发法 光化学接枝改性需要选择合适的光引发剂,光引发剂在接受或吸收外界能量后本身发生化学变化,分解为自由基或阳离子,从而引发聚合反应,该改性方法易吸收紫外光,反应具有选择性,对能量要求较低(与 γ -射线、高能电子束等相比),因而被广泛用于纤维素材料的改性研究。Waly 等^[18]用棉纤维胺与丙烯酸(Acrylic Acid, AA)光化学接枝得到的材料对染料的吸附效果可达 100%,对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附量可分别增加到 54% 和 40%。Wen 等^[19]用 AA 和 N-异丙基丙烯酰胺对纤维素进行光化学接枝改性,得到无规共聚纤维素和嵌段共聚纤维素两种不同类型的改性纤维素,研究发现,相同条件下两种类型的纤维素对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附能力无规共聚纤维素比嵌段共聚纤维素好,而对于无规共聚纤维素中 AA 的含量越高吸附能力越强。

3.1.2 高能辐射法 辐射法接枝改性有着独特的优势,商业化的电磁辐射(如由 Co-60 产生的 γ -射线,)具有简便性和灵活性^[20,21]。辐射接枝引发主要有同时辐射和预辐射两种方法;前者是聚合物骨架引入单体且同时接枝的辐射^[22],预辐射则是对聚合物骨架在真空或惰性介质中进行辐射产生自由基,在一定条件下使单体与之发生反应。

Desmet 等^[20]用 γ 射线辐射接枝甲基丙烯酸缩水甘油醚改性棉纤维制备了环氧基型疏水纤维素,发现该纤维素对水中的芳香污染物具有很好的吸附效果,同时用 β -环糊精做固定剂可以进一步增强其吸附性能。Chauhan 等^[22]在纤维素上接枝不同的基团,如接枝聚苯乙烯,发现用 γ 射线辐射引发得到的改性纤维素与化学改性得到的纤维素对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸收可增加到原来的 2 倍,辐射接枝的聚丙烯酸纤维素对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附与化学修饰的纤维素相比也有所增加。Basarir 等^[23]用 ^{60}Co - γ 射线辐射接枝氨脒到纤维素上,得到的羟丙基甲基纤维素膜在 pH 为 4.1 时可吸附水中的 UO_2^{2+} 达到 765mg/g。

3.1.3 化学法 化学接枝改性可分为自由基聚合和离子聚合^[24],引发剂的选择十分重要,其控制着接枝反应的过程。常用的自由基聚合引发剂有硝酸铈铵(ceric ammonium nitrate, CAN)、偶氮二异丁腈(azodiisobutyronitrile, AIBN)及各种过硫酸盐。离子聚合中常用路易斯碱做引发剂,如烷基铝(R_3Al)或三氟化硼(BF_3)。此外,原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)以及可逆加成-断裂链转移聚合(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)等可控/活性自由基聚合方法也用于化学接枝改性研究。

Hajeeth 等^[25]用化学机械法从剑麻纤维中提取纤维素,并用丙烯酸对其进行接枝改性,得到了高吸

附性能的纤维素吸附剂。该吸附剂对水溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量可达 5.17mmol/g , $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附量为 5.09mmol/g 。Zhou 等^[26]在温和条件下在麦秸纤维素表面进行 ATRP 反应将聚甲基丙烯酸接枝到纤维素上,形成规整的“毛刷型”接枝纤维,并表现出对废水中 $\text{Ce}(\text{III})$ 优异的吸附性能,其吸附量可达到 298.56mg/g 。

3.2 纤维素的直接化学改性

原始纤维素存在吸附量少、物理稳定性差等缺点,经化学改性可优化纤维素的化学结构,并提高对重金属离子和其它污染物的吸附能力。纤维素直接化学改性的主要途径有酯化反应、醚化反应、卤化反应、氧化反应和碱处理。

3.2.1 酯化反应 纤维素酯类是以纤维素作为醇的多聚体,通过纤维素上游离的羟基与一个或多个酸发生酯化反应而得到的纤维素衍生物。纤维素酯类通常由天然纤维素与有机酸、酸酐或酰基氯反应制备。利用酸酐处理纤维素,在其表面引入羧基,能够较好地增加纤维素吸附剂的吸附性能。Melo 和 Hokkanen 等^[27,28]利用丁二酸酐对纤维素进行酯化反应改性后得到的纤维素吸附剂对 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 具有较好的吸附性能。Melo 等以纤维素/丁二酸酐比例 = 1:10 反应利用其离子交换性质对水溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附量达 $2.46 \pm 0.09\text{mmol/g}$, Hokkanen 则是首次将丝光化纳米纤维素进行酯化修饰,修饰后的纳米纤维素对 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 均有吸附能力。Teodoro 等^[29,30]利用偏苯三甲酸酐对纤维素进行酯化反应改性后得到的纤维素偏苯三甲酸酯吸附剂对水溶液中的 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 吸附量分别为 1.001 、 1.487 和 0.749mmol/g 与其课题组 2015 年报道的偏苯三甲酸酐改性甘蔗渣吸附剂($\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 吸附量分别为 1.295 、 1.121 和 0.950mmol/g)对比纤维素吸附剂对于 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附更为经济有效,对 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 则为甘蔗渣吸附剂更经济有效。

3.2.2 卤化反应 卤化反应是有机物通过与含卤原子的化合物反应引入卤素的反应。通过卤化反应可将卤素引入到纤维素的主链上,其中氯是最为有效的卤素^[31]。

Dania 等^[32]先用氯氧化磷对纤维素进行卤化处理,然后再与四乙撑五胺和二硫化碳反应制备的纤维素吸附剂,对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的最大吸附量能够达到 38mmol/g 。Zhou 等^[33]将 D-葡萄糖(D-Glucose, D-Glu)和三甲基氯化铵固定到纤维素粉末表面,得到的 D-GluN+型的纤维素吸附剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最大吸附量可达 1.38mmol/g ,且可重复使用六次以上。

3.2.3 氧化反应 氧化反应是研究较为广泛的提高纤维素吸附性能的又一重要方法。纤维素氧化改性可归为三点:(1)末端醛基被氧化成羧基;(2)伯羟基可被氧化成醛基或羧基;(3)乙二醇基(2,3-二羟基)可被氧化成酮、醛或羧基。Zhang 等^[34]研究了在水溶液中用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)/NaBr/NaClO 催化氧化天然纤维素,发现 TEMPO-氧化纤维素对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的最大吸附量达到 20.16mg/g 。Huang 等^[35]通过 TEMPO/NaBr/NaClO 体系将纳米纤维素表面的伯羟基氧化成羧基后,用来吸附水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 。研究发现,氧化纤维素对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量分别由 250mg/g 和 180mg/g 增加到 376mg/g 和 402mg/g 。

3.2.4 醚化反应 通过纤维素分子的脱水葡萄糖单元中 C-2、C-3 和 C-6 的羟基和其它基团发生醚化反应合成纤维素醚。细菌纤维素可分别通过与环氧氯丙烷和 CS_2 的醚化反应在结构中引入环氧基与二硫代羧基^[36]。这两种纤维素在微波的照射和相应的硫酸盐处理下生成硫酸盐改性细菌纤维素和黄原酸酯改性细菌纤维素,使细菌纤维素对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量分别达到 126.58mmol/g 和 144.93mmol/g 。

4 结论

纤维素经化学改性后,其表面活性接触位点的增多以及新官能团的形成赋予了纤维素吸附剂更优异的污染物吸附性能。直接化学改性法具有反应步骤短、生产成本低等优点,并逐渐受到人们的青睐。目

前,许多纤维素吸附剂的研究主要集中在水处理方面,但工业化生产和应用尚存在一定的困难。总的来说,纤维素吸附剂在控制水污染方面的应用具有十分广阔的应用前景,随着当前水处理用纤维素吸附剂改性方法的进一步发展和合成工艺的不断进步,相信在未来能够开发出更多高效和更加经济的纤维素吸附材料。

参考文献:

- [1] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W-H. *Chem Eng J*, 2006, 118 (1/2):83~98.
- [2] Zhou D, Zhang L, Zhou J, Guo S. *Water Res*, 2004, 38(11):2643~2650.
- [3] Fu F, Wang Q. *J Environ Manag*, 2011, 92 (3):407~418.
- [4] Bhatnagar A, Hogland W, Marques M. *Chem Eng J*, 2013, 219: 499~511.
- [5] Hubbe M, Rojas O, Fingas M, Gupta B. *BioResources*, 2013, 8(2):3038~3097.
- [6] Hubbe M, Hasan S, Ducoste J. *Met Bioresour*, 2011, 6(2):2161~2287.
- [7] Hubbe M, Beck K, Oneal W, Sharma Y. *BioResources*, 2012, 7(2):2592~2687.
- [8] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. *Chem Eng J*, 2015, 270:244~271.
- [9] Low K S, Lee C K, Mak S M. *Wood Sci Technol*, 2004, 38 (8):629~640.
- [10] Gurung M, Adhikari B B, Gao X P, Alam S, Inoue K. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(20):8565~8576.
- [11] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M, *Water Res*, 2016, 91:156~173.
- [12] Qiao H, Zhou Y, Yu F. *Chemosphere*, 2015, 141:297~303.
- [13] Hokkanen S, Repo E, Sillanpää M. *Chem Eng J*, 2013, 223:40~47.
- [14] Zhang L Y, Zhang H Y, Guo W, Tian Y L. *Appl Clay Sci*, 2014, 93/94:85~93.
- [15] Guo J, Li B, Liu L, Lü K. *Chemosphere*, 2014, 111:225~231.
- [16] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. *Bioresour Technol*, 2008, 99(15):6709~6724.
- [17] Wojnárovits L, Földváry C M, Takács E. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79 (8):848~862.
- [18] Waly A, Abdel-Mohdy F A, Aly A S, Hebeish A. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68 (13): 2151~2157.
- [19] Wen O H, Shin-ichi K, Hitoshi K. *Eur Polym J*, 2001, 37(4):807~813.
- [20] Desmet G, Takacs E, Wojnarovits L, Borsá J. *Radiat Phys Chem*, 2011, 80(12):1358~1362.
- [21] Hemvichian K, Chanthawong A, Suwanmala P. *Radiat Phys Chem*, 2014, 103:167~171.
- [22] Chauhan G S, Mahajan S, Guleria L K. *Desalination*, 2000, 130(1): 85~88.
- [23] Basarir S S, Bayramgil N P. *Cellulose*, 2013, 20(2):827~839.
- [24] Bhattacharya A, Misra B N. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(8):767~814.
- [25] Hajeeth T, Vijayalakshmi K, Gomathi T, Sudha P N. *Int J Biol Macromol*, 2013, 62: 59~65.
- [26] Zhou Q, Yan C J, Luo W J. *Material Design*, 2016, 97: 195~203.
- [27] Melo J C P, Silva F E C, Santana S A A, Airoidi C. *Thermochim Acta*, 2011, 524 (1/2):29~34.
- [28] Hokkanen S, Repo E, Sillanpää M. *Chem Eng J*, 2013, 223:40~47.
- [29] Teodoro F S, Ramos S N C, Elias M M C, Mageste A B, Ferreira G M D, Silva L H M, Gil L F, Gurgel L V A. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 483:185~200.
- [30] Ramos S N C, Xavier A L P, Teodoro F S, Elias M M C, Gonçalves F J, Gil L F, Freitas R P, Gurgel L V A. *Ind Crop Prod*, 2015, 74:357~371.
- [31] Zhou Y, Zhang M, Hu X, Wang X, Niu J, Ma T. *J Chem Eng Data*, 2013, 58 (2):413~421.
- [32] Donia A M, Yousif A M, Atia A A, Abd El-Latif H M. *J Dispers Sci Technol*, 2014, 35(3):380~389.
- [33] Zhou Y, Jin Q, Zhu T, Zhang Q. *Cellul Chem Technol*, 2012, 46(5/6):319~329.
- [34] Zhang N, Zang G L, Shi C. *J Hazard Mater*, 2016, 316:11~18.
- [35] Huang C F, Chen J K, Tsai T Y, Hsieh Y A, Andrew Lin K Y. *Polymer*, 2015, 72(18):395~405.
- [36] Fox S C, Li B, Xu D, Edgar K J. *Biomacromolecules*, 2011, 12(6):1956~1972.

Progress in Cellulose Adsorbent

LUO Ye-shen^{1,2}, XIE Yan-kun^{1,2}, GUO Yu-yue^{1,2}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;*

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: Since industrialization, a variety of pollutions from human activities have increased greatly than before in China. As we know, China is facing a serious water pollution challenge especially. The water was infected with toxic materials from industrial production and daily life, such as heavy metal ions and organic waste. Therefore, it is urgent to draw up and introduce an effective and practical adsorbent. Depending on a recent study, we found that cellulose is abundant in nature, and its adsorption effect is very obvious. Meanwhile, adsorption capacity can be enhanced with chemical modification. Given this, in this thesis, the physical chemical property of cellulose, adsorption mechanism as well as chemical modification will be summarized. From the present articles, we can discover that the application of cellulose adsorbent enjoys great potential and promising prospects. However, industrial applications of cellulose should be explored further.

Key words: Cellulose; Adsorbent; Chemical modification; Water pollution