

纳米纤维素的改性及其吸附重金属离子的应用研究

殷晓春*, 思广慧, 师玉卓, 王新华, 顾永娥, 孟军亮, 张娜娣

(公共卫生学院 甘肃中医药大学, 兰州 730000)

摘要: 纳米纤维素材料(cellulose nanomaterials, CNs)作为一种可再生材料, 具有比表面积大、高结晶度、高强度、高杨氏模量、高表面活性、化学性质稳定等优异性能。纤维素作为天然高分子材料, 在清除水体重金属离子中具有较好的应用的价值, 因此本文对纤维素的改性及其吸附重金属的应用进行了综述。首先简要地介绍了纳米纤维素的结构与命名方法; 其次, 对纳米纤维素的改性(即小分子改性与高分子改性)进行了详细的介绍, 并重点阐述了改性纳米纤维素基材以粉末、凝胶(包括水凝胶与气凝胶)两种不同的形态通过吸附清除水体重金属离子的应用研究。最后, 对改性纳米纤维素基水吸附材料存在的优缺点进行了探讨, 并指出了该材料在生产 and 应用过程中还需解决的问题。

关键词: 纤维素; 吸附剂; 纳米纤维素; 重金属; 改性

引言

近几十年以来, 人口的剧增和工业化的快速发展对环境造成了严重污染。大量有毒重金属离子、无机阴离子、大分子污染物、有机污染物(如染料、酚类、杀虫剂等)造成的水体污染已被大量报道。制革、电镀、纺织、采矿工业、印染等行业将含有大量重金属离子(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr(VI) 和 Co(II))等废水排入水体^[1]。环境水体中的重金属离子在环境中具有高迁移性, 且在食物链中具有较强的生物富集性^[2], 对人类、水生物及生态系统造成巨大的影响^[3,4]。因此, 废物排放前有效清除其中的重金属离子显得尤为重要。

重金属离子的清除通常可采用化学沉淀、凝聚-絮凝、过滤、离子交换、吸附和生物膜方法^[5]。其中, 吸附法是公认的具有广阔应用前景的一种水处理技术^[6]。上世纪 40 年代, 活性炭作为功能吸附剂初次在市政和工业废水处理中得以应用^[7]。活性炭吸附剂具有耐热、耐酸碱、不溶于水和有机溶剂、吸附性能佳等优点, 是应用最为广泛的吸附材料。但其制备成本高、难再生、吸附效果有限等缺点促使研究者不断探索新的吸附材料。为了降低成本, 提高经济效益, 采用廉价吸附剂清除水体污染物成为不二之选。研究者已对廉价吸附剂、更有效的处理技术、降低废水产量及提高处理后水质等工作做了大量的研究, 如采用微生物通过降低重金属的价态降低金属的毒性、细胞外化学沉淀或蒸发等^[8]。吸附性能良好的天然高分子材料或者特定工业的废弃物, 可用于清除重金属或者其它污染, 具有易获得和廉价的优点。近年来, 寻找环境友好、生物相容性、可生物降解、低毒可再生的材料处理废水已成为研究热点^[9]。

生物天然高分子因具有环境友好、廉价、吸附性能佳、烂泥产量少、可再生和易获得(在自然界中含量丰富)等优点逐渐吸引了研究者们的眼球^[10]。纤维素是自然界中最为丰富的天然高分子材料, 已在不同的领域得以广泛应用。然而在上世纪, 先进的加工和分析仪器得以使研究者发现纳米纤维素结构具有优良的性能^[11,12]。这些纳米纤维素材料的纳米结构式是自然形成的, 尺寸从几纳米到微米不等, 强度性能与凯夫拉相当^[13]。这些性能优良的纳米材料广泛地应用于各个领域: 如造纸和包装^[14,15]、食品添加

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.002

收稿: 2019-02-25; 修回: 2019-06-21;

基金项目: 甘肃省自然科学基金项目(17JR5RA170), 兰州市科技计划项目(2017-4-77), 甘肃省高等学校计划(2018A-047);

* 通讯联系人: 殷晓春(1979-), 博士, 主要从事环境友好高分子材料的制备和水体污染修复的研究。E-mail: lzyxc@126.com.

剂^[16]、个人护理产品^[17]、航空航天和汽车复合材料^[18,19]、建筑和构造^[20]、生物医药和能源^[21]。已有较多的文献和综述对纳米纤维素的应用进行了报道,尽管纳米纤维素在环境处理领域具有较好的应用前景^[22],但是在水处理领域的应用报道较少。因此,本文将简要地介绍纳米纤维素的分类和制备,并详细综述纤维素的改性方法以及纳米纤维素基在去除废水中重金属离子方面的应用。

1 纳米纤维素的结构和命名

国际标准化组织于 2017 年 8 月最新出台纤维素纳米材料的标准术语及其定义(ISO/DTS 20477: 2017)^[23]:任何材料的外部尺寸、内部结构或表面结构在纳米级别,且大部分由纤维素组成的都是纤维素纳米材料。纳米纤维素只是一个总称,因其纳米尺寸大小、来源及制备方法的不同,故纳米纤维素材料有多种不同的命名。这些名称包括纳米纤维素、微晶纤维素、纳米晶纤维素、纤维素纳米晶体、纤维素纳米晶须、多糖纳米晶体、纤维素微纤维、纤维素纳米纤维、纳米原纤化纤维素、微纤维化纤维素和细菌纤维素等^[24]。

综合国内外文献,将纳米纤维素按照材料来源、制备方法及纤维形态等差异,分为三大类^[25,26]:(1)纳晶纤维素(nanocrystalline cellulose,NCC)或纤维素纳米晶(cellulosenanocrystals,CNCs);(2)纳纤化纤维素(nanofibrillated cellulose,NFC; microfibrillated cellulose,MFC)或纤维素纳米纤维(cellulose nanofibrils,CNFs);(3)细菌纳米纤维素(bacterial nanocellulose,BNC),详细分类见下表 1。

表 1 纳米纤维素材料分类
Table 1 The classification of nanocellulose materials

类型	别名	来源	尺寸
纤维素纳米晶(CNC) 或纳晶纤维素(NCC)	非晶态纤维素,晶须,棒状纤维素微晶	木材,棉花,大麻,亚麻,麦秸,桑树皮,苕麻等	直径:5~70nm;长度:100~250nm
纳纤化纤维素(MFC) 或纤维素纳米纤维(CNF)	微原纤化纤维素纳米纤维和纳米原纤化纤维素	木材,甜菜,马铃薯块茎,大麻,木浆分层,木浆,棉花,麦秆,苕麻,厚痘,藻类,某些细菌等	MFC:化学或酶处理之前和/或之后的机械压力直径:5~60nm;CNF:通过纤维素原料的均质化分离或直接由细菌产生直径:5~100nm;长度:数 μm
细菌纳米纤维素(BNC)	细菌纤维素,微生物纤维素,生物纤维素	细菌或低分子量糖和醇类发酵	直径:5~10nm;长度:100nm~数 μm

CNCs 与 CNFs 均为棒状纳米颗粒^[27]。如图 1 所示,CNF 通过纤维素原料的均质化或直接由细菌产生而分离,呈现纤丝无规缠结的网状形态,结晶度相对较低。CNC 通常是纤维素原料通过强酸水解制备而成,其中硫酸是水解纤维素的首选。硫酸水解产生的纳米纤维素悬浊液更为稳定,并且可以在 CNCs 的表面引入磺酸酯基团^[28],使其具有高结晶度特性。细菌纳米纤维素(BNC)是由微生物发酵合成的多孔性网状纳米级生物高分子聚合物,是一种高纯度、高结晶度、机械性能优异、持水性好的生物纳米纤维素^[29,30]。

2 纳米纤维素的化学改性

纳米纤维素作为一种新型生物吸附剂可以以不同形式去除水环境中的污染物。这主要是由于纤维素表面含有丰富的羟基,通过对纤维素表面的羟基进行不同的化学修饰,可增加纳米纤维素的选择性和吸附性能。化学改性可分为两大类:第一种是高分子改性,是指多种特定基团以自由基聚合、开环聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等聚合方式连接到纤维素主链上^[33,34];另一种是小分子改性,官能团可以通过各种化学物质与纤维素骨架的羟基连接^[35],如图 2 所示。

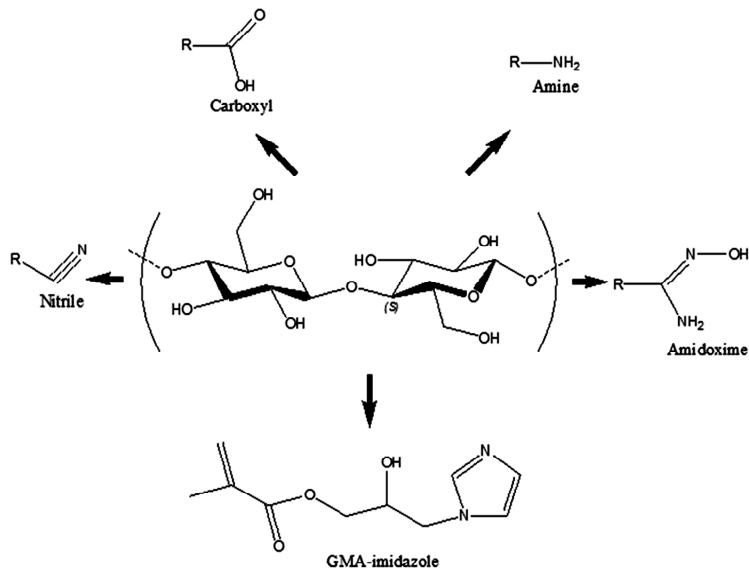


图 3 接枝纤维素上的官能团,具有良好的吸附性能^[37]

Figure 3 Functional groups on grafted cellulose with good adsorption properties^[37]

2.1.2 高能化学接枝 不同于光和等离子体引发,高能化学接枝仅从表面进行改性。辐射诱导的接枝可以通过两种方法进行:(1)共照射法接枝,是同时辐照被加工物质和单体,物质在射线作用下产生自由基,直接单体聚合,并与被加工物质反应得到接枝共聚物^[42]; (2)预辐照法接枝,是指先将被加工物质放入辐照场,辐照一定时间后取出,再放入单体反应溶液中进行接枝共聚反应^[43,44]。邓圣^[45]采用微波辅助合成法,以纤维素纤维为基体材料,环氧氯丙烷为醚化剂,聚乙烯亚胺为胺化试剂,快速制备多氨基改性的纤维素基功能纤维。结果表明:微波辅助条件下,纤维素基功能纤维对 As(V)和 As(III)的最大吸附容量分别为 81.35mg/g 和 53.03mg/g,采用 HCl 为再生试剂,5 次再生后,功能纤维对砷的吸附容量仍可达到初始吸附容量的 85%以上。

2.1.3 引发接枝 引发接枝可以通过自由基或离子聚合实现。引发剂在该方法中的作用至关重要,因为它决定了化学过程中接枝的路径。常用的引发剂有硝酸铈铵(CAN)、各种过硫酸盐、偶氮二异丁腈(AIBN)和 Fenton 试剂(Fe(II)-H₂O₂)^[46,47]。Zhang 等^[48]以硝酸铈铵为引发剂,通过自由基接枝共聚反应分别将聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)和聚丙烯酸/腐植酸钠(sodium humate, SH)(PAA/SH)接枝到竹基 NFC 悬浮液(bamboo cellulose nanofibers, BCN)表面,得到 BCN-g-PAA 和 BCN-g-PAA/SH 吸附材料,结果显示,以上两种材料对 Cu(II)吸附量均大于纯 NFC,并且平衡吸附量分别达到 46.528mg/g 和 45.376mg/g。

2.2 小分子改性

未改性的纳米纤维素吸附容量低,稳定性差,经化学改性后可获得足够的机械稳定性和高效的吸附性能^[49]。纳米纤维素改性后性质(如其亲水性/疏水性、弹性、机械性、吸附性、离子交换能力、抗微生物性和耐热性等)会发生改变^[50,51]。纤维素链上的 β -D 吡喃葡萄糖含有一个伯羟基和两个仲羟基,官能团可以通过各种反应与这些羟基连接。小分子改性的途径主要包括酯化、醚化、卤化和氧化等。

(1)酯化:酯化纤维素是纤维素的衍生物,由纤维素的游离羟基与一种或多种有机酸、酸酐或酰氯经酯化反应产生。在酯化反应中,主要通过琥珀酸酐^[52,53]、EDTA 二酐、柠檬酸酐和马来酸酐增加纤维素表面的羧基^[54,55]。其中,琥珀酸酐最为常见,琥珀酸氢化物与纤维素的反应如图 4 所示。此外,酯化纤维素通常用饱和碳酸氢钠溶液处理,因为羧酸盐官能团具有比羧基更好的螯合能力^[56]。例如,琥珀酸氢化物改性的纤维素纳米晶体对 Pb²⁺和 Cd²⁺的最大吸附容量分别是 367.6mg/g 和 259.7mg/g,然后使用

饱和碳酸氢钠处理上述吸附剂,该吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别达到 465.1mg/g , 344.8mg/g ^[57]。

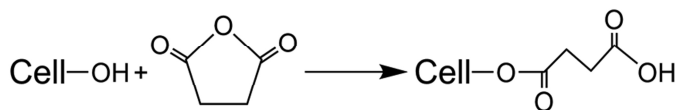


图 4 木纤维素和琥珀酸酐之间的改性反应^[56]

Figure 4 Modification reactions between wood cellulose and succinic anhydride^[56]

(2) 卤化: 卤化是指纤维素与卤素的反应, 将卤素转移到纤维素聚合物链上^[58,59]。通常使用季铵盐 ($-\text{R}_3\text{NX}^+$, X 为卤素负离子或酸根) 改性纳米纤维素^[60], 如图 5 所示。Hu 等^[61] 在碱性环境中, 将 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵接枝到纤维素纳米纤维表面, 得到了季铵基官能团化的纤维素纳米纤维, 经冷冻干燥法制备了改性纤维素纳米纤维的气凝胶。该气凝胶的高度多孔性和高比表面积使其对污染水中的 Cr(VI) 有很强的吸附性能, 其平衡吸附量为 17.66mg/g 。

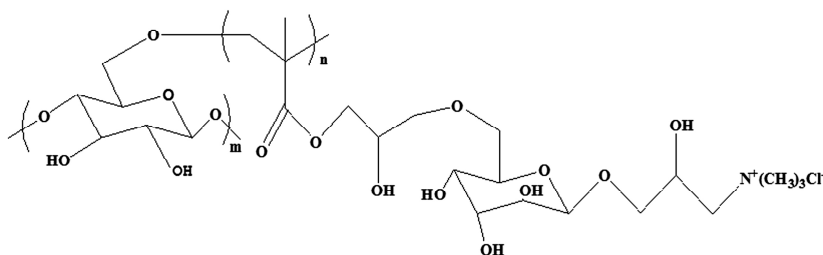


图 5 D-GluN⁺ 型纤维素衍生物结构^[60]

Figure 5 Structure of D-GluN⁺-type cellulose derivatives^[60]

(3) 氧化: 氧化改性是指氧化剂与纤维素中羟基发生反应, 氧化剂作用于纳米纤维素的要点在于羟基转变为羧基, 使其表面带负电荷^[62,63]。常用的氧化剂有 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物氧化体系 (TEMPO/NaBr/NaClO) 和高碘酸盐^[64]。如 Ma 等^[65] 以木浆为原料, 经 TEMPO 氧化改性后, 得到表面含有羧基 ($-\text{COOH}$) 的 NFC 悬浮液 (TEMPO-NFC), 该悬浮液对 UO_2^{2+} 的吸附量为 167mg/g , 较未氧化 NFC 材料的吸附能力有所提高。

(4) 醚化: 醚化纤维素是指在碱性介质中, 纤维素分子链上的羟基与烷基化试剂反应生成的一系列衍生物^[66]。如 Zheng 等^[67] 将玉米秸秆产生的纤维素与丙烯腈反应, 进行化学改性, 在纤维素结构中引入氰基, 随后又与羟胺反应进一步氨基化, 得到的酰胺化纤维素对 Cd^{2+} 的吸附容量达到 12.73mg/g 。

3 纳米纤维素吸附剂在水处理中的应用

据国内外文献报道, 纳米纤维素材料可制备成不同形态的吸附剂, 如粉末、凝胶等, 广泛应用于水处理净化领域, 用以清除废水中的重金属离子。纳米纤维素应用于水环境中重金属离子的处理具有以下优点: (1) 机械强度高; (2) 比表面积大; (3) 纳米纤维素的固有亲水性可以有效降低材料的生物污染和有机污染; (4) 化学性质稳定; (5) CNCs 高度的晶格结构, 使纳米纤维素基水净化材料在广泛的 pH 值范围下保持其化学稳定性, 即在水介质中具有耐酸碱性 (pH 值特别高除外)^[68]; (6) 纤维素表面可进行功能化修饰, 如羧基化^[69]、磺化^[70]、(2,2,6,6-四甲基吡啶-1-基) 酰基 (TEMPO)-介导氧化^[71]、磷酸化^[72]、酯化^[73]、醚化^[74]、硅化^[75] 和酰胺化^[76] 等均可显著增加纤维素对金属离子的选择性; (7) 应用范围广泛。

3.1 粉末纳米纤维素吸附剂

纳米纤维素粉末表面具有大量羟基, 易于改性。针对不同的吸附对象, 纳米纤维素表面化学改性可

选择性地引入特定的功能基团,增加与相应重金属离子的结合位点和络合能力,改善其吸附性能^[77]。

Liu 等^[78]比较了单纯纤维素纳米晶(CNC)和纤维素纳米纤维(CNF)粉末与引入磷酸官能团的纤维素纳米晶(CNC)粉末和纤维素纳米纤维(CNF)粉末对金属离子的吸附能力,如图 6 所示,结果表明酶促磷酸化纳米纤维素对铜具有较高的吸附能力,吸附能力增强 5850 倍。

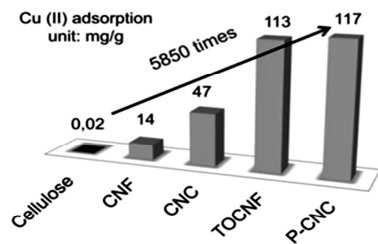


图 6 比较纤维素、纳米纤维素和表面改性纳米纤维素的 Cu(II)吸附容量^[79,80]

给出了纤维素与纤维素纳米纤维(CNF)、纤维素纳米晶体(CNC)、表面氧化纤维素纳米纤维(TOCNF)和磷酸基纤维素纳米晶体(P-CNC)的比较。

Figure 6 Comparison of Cu(II) adsorption capacities among cellulose, nanocellulose and surface modified nanocellulose^[79,80]
Comparison of cellulose with cellulose nanofibers (CNF), cellulose nanocrystals (CNC), tempo oxidized cellulose nanofibers (TOCNF), and phosphoryl cellulose nanocrystals (P-CNC) are given.

此外,硫酸与纤维素表面羟基反应,引入特定基团使材料带有负电荷,可吸附与之电荷相反的金属离子^[81,82]。如 Liu 等^[83]通过硫酸水解纤维素,得到表面含有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)和羧基($-\text{COOH}$)的 NCC 粉末,并与 NFC、甲壳素纳米晶体(chitin nanocrystals, ChNC)对 Ag^+ 吸附量进行比较,结果显示,当 $\text{pH}=6.39$ 时,三种材料对 Ag^+ 的吸附容量均达到最大值,而带有一 SO_3H 和一 COOH 的 NCC 对 Ag^+ 吸附量最大(34.35mg/L)。Suman 等^[84]通过硫酸和盐酸水解制得 NCC 粉末,对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的移除率分别为 99.48% 和 98.3% ,吸附容量分别为 9.42mg/L 和 8.93mg/L 。实验证明,负电荷基团($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$)的纳米纤维素与带有正电荷的金属可发生结合反应,有利于金属离子的去除。

纳米纤维素材料引入羧基的数量也是影响金属离子吸附量的因素之一。Yu^[85]用琥珀酸酐(succinic anhydride)处理纳米纤维素,引入羧酸基团,通过真空干燥得到表面含有羧基的 NCC 粉末,研究该材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力。结果表明, $\text{pH}=5.5$ 时, NCC 粉末对两种金属离子吸附量分别为 367.6mg/L 和 259.7mg/L 。该材料再通过 NaHCO_3 改性,增加羧酸基团数量,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别增至 465.1mg/L 和 344.8mg/L 。

引入特定官能团是影响纳米纤维素吸附重金属离子的主要因素,同时 pH 也是影响因素之一。Oshima 等^[86]将 N,N -二甲基酰胺(DMF)和尿素的混合液与粉末状细菌纤维素(BC)混合,经过搅拌滴加磷酸,得到接枝磷酸基团的 BC 粉末(P-BC),结果显示 P-BC 在 $\text{pH}=3$ 时对铜系金属离子的吸附性能最佳,对不同铜系金属离子吸附选择性为 $\text{Ho}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{La}^{3+}$,当 $\text{pH}=4.5$ 时,其对过渡金属离子的吸附性最好,移除率均超过 90% ,吸附选择性次序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。这一结果证明, pH 是影响纳米纤维素吸附重金属的因素之一。

虽然粉末形态的纳米纤维素材料吸附重金属离子具有比表面积大等优点,但是也存在易流失、难回收、重复利用率低等情况。研究者们发现,凝胶状态的纳米纤维素材料在一定程度上克服了粉末状材料的缺点,并在水处理领域得到了更广泛的研究。

3.2 纳米纤维素凝胶

3.2.1 水凝胶 水凝胶是通过物理缠结或者化学交联而成的一种具有三维网络结构的特殊半固体材料(如图 7 所示)。纤维素水凝胶由于其低价、亲水性、安全性、生物相容性、生物降解性等本身固有的优点引起了人们的关注^[87]。

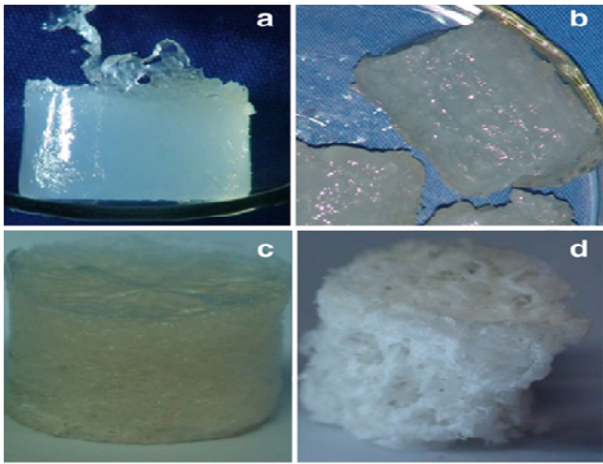


图 7 通过微波辐射获得的角蛋白基水凝胶(a,c);常规加热方法获得的水凝胶(b,d);
样品(a,b)是新鲜水凝胶,(c,d)是冷冻干燥后的水凝胶^[88]

Figure 7 Photograph of hydrogel K-PmaH samples (a, c) were taken via microwave radiation, and contrast (b, d) taken by conventional heating method. Samples (a, b) are fresh hydrogels, and (c, d) are dry K-PmaH^[88]

纳米纤维素复合水凝胶的出现改变了传统凝胶吸附性能差、力学性质差、生物相容性不高、利用率低等缺点。

Zhou 等^[89]采用瞬时凝胶法将壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)、胺基化磁性纳米颗粒与羧基化纤维素纳米纤维(CCNFs)进行复合制得 *m*-CS/PVA/CCNFs 水凝胶微球。结果表明:复合水凝胶 *m*-CS/PVA/CCNFs 对 Pb^{2+} 的吸附容量比 *m*-CS/PVA 水凝胶微球对 Pb^{2+} 吸附容量增加了 53.4mg/g,其平衡容量可达 171.0mg/g,4 次循环使用后仍可保持 90% 的 Pb^{2+} 吸附率,说明该纳米纤维素材料水凝胶复合微球不仅吸附能力强,并且具有可再生特性。

盛超等^[90]以壳聚糖(CS)与聚乙烯醇(PVA)为原料,氧化纳米纤维素(O-CNWs)作为纳米填料和潜在的交联剂,采用瞬时凝胶法制得了 CS/PVA/O-CNWs 水凝胶,结果表明:与使用单一纳米纤维素作填料的水凝胶,加入 O-CNWs 水凝胶,其储能模量和损耗模量分别提高了 734% 和 581%,但水凝胶的含水量和溶胀度也相对降低了;TGA 分析表明,O-CNWs 的加入提高了水凝胶的热稳定性和机械性能。

综上所述,不论是粉末还是凝胶状态的纳米纤维素,改性对其性能的增强具有重要作用,可大幅增加材料的吸附性能。

3.2.2 气凝胶 气凝胶是在保持凝胶三维网络结构不变条件下,用气体代替其中的液体溶剂而形成的高度多孔、轻质的固体材料^[91,92],具有高比表面积、高孔隙率、超低密度等性能,常应用于废水处理、催化、吸附等领域^[93,94]。纳米纤维素气凝胶兼具天然可再生高分子材料和纳米多孔材料的诸多优点,是继硅基气凝胶、合成高分子基气凝胶之后的新一代气凝胶材料^[95],具有韧性好、易加工、亲水性强、孔隙率高、密度低、比表面积大等特性,因此具有更加优异的吸附性能。

耿璧垚等^[96]采用竹浆箔为原料,通过 TEMPO 介导氧化制得 TO-NFC 后,经 3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-mercaptopropyl-trimethoxysilane,MPTS)改性,制得 TO-NFC-MPTs 气凝胶(如图 8 所示),结果表明,该气凝胶对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的最大吸附量可达 718.5mg/g,而比表面积却只有 43m²/g,“吸附-解吸”循环 4 次后,该气凝胶对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的清除率仅从 97.5% 降至 93.2%。Maatar 等^[97]以 H_2O_2 和硫酸亚铁铵作为引发剂,通过甲基丙烯酸(methacrylic acid,MAA)和马来酸(maleic acid,MA)与 NFC 表面发生接枝共聚,得到 NFC-MAA-MA 气凝胶。结果显示,该气凝胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 均有良好的吸附能力,2 次“吸附-洗脱”循环,解吸率均接近 98%。这一实验结果证明,改性后纳米纤维素气凝胶不仅吸附性能高,而且具有较高的重复利用效率。

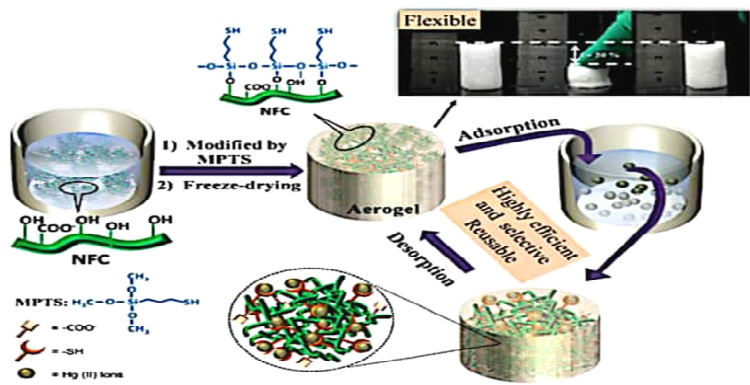


图 8 巯基甲硅烷基化 TO-NFC 气凝胶制备工艺及其对 Hg(Ⅱ) 离子吸附的示意图^[96]
Figure 8 Schematic illustration of fabrication process of the mercaptosilylated TO-NFC aerogel and its adsorption for Hg(Ⅱ) ion^[96]

此外,有相关文献报道,与单一的纳米纤维素气凝胶相比,复合气凝胶对重金属离子的吸附性能更优,使用范围更为广泛。复合气凝胶不仅具有较强的吸附降解能力和优异的重复利用能力,并且在多次使用之后结构保持完整,不易变形。如焦晨璐^[98]先以硝酸铈铵为引发剂,以 MCC 为基材,经一系列改性过程制得一种高强度、多功能、可再生的 DAO-MCC@MnO₂/SA(DMMS)复合气凝胶。该研究比较了 MCC、DAO-MCC、DAO-MCC@MnO₂、DAO-MCC@MnO₂/SA(DMMS)复合气凝胶对金属离子 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺ 和 Cd²⁺ 的去除效果:DAO-MCC@MnO₂/SA(DMMS)复合气凝胶>DAO-MCC@MnO₂>DAO-MCC>MCC。DAO-MCC@MnO₂/SA(DMMS)复合气凝胶对四种金属离子的最大吸附容量分别达到 219.8、325.9、214.7 和 275mg/g,经过 5 次再生循环后,DMMS 气凝胶仍能维持原貌,且饱和吸附容量可保持原始值的 78%以上。Zheng 等^[99]以戊二醛(GA)为交联剂,与 TEMPO-NFC 和聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol),PVA)溶液混合,制得具有疏水性能的 PVA/NFC 复合气凝胶。该气凝胶比表面积为 172m²/g,并与 PVA 气凝胶比较了对 Hg²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ag⁺ 的吸附能力(如图 9 所示),疏水性 PVA/NFC 复合气凝胶比 PVA 气凝胶吸附量高 3~6 倍。纳米纤维素结合聚合物材料制备的复合气凝胶不仅具有极高的比表面积,且与单纯聚合物气凝胶相比,吸附性能更优。纳米纤维素与聚合物结合得到的复合材料被视为新一代生物质基纳米复合材料。

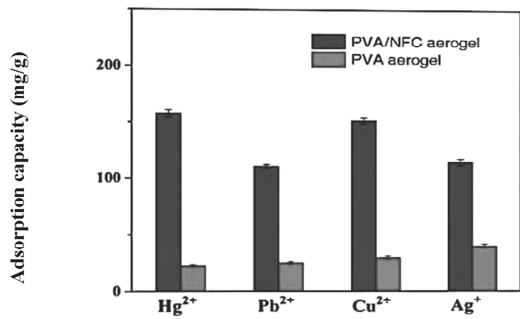


图 9 PVA 和 PVA/NFC 气凝胶的重金属离子清除能力^[99]
Figure 9 Heavy metal ion scavenging capabilities of the PVA and PVA/NFC aerogels^[99]

4 总结

纳米纤维素作为高效生物吸附剂的优良基材,在经济方面不仅价格低廉、来源广泛,还可将废用的植

物纤维回收利用,以废治废;在性能方面,与传统的吸附材料相比,该吸附材料通过化学改性或与其它材料复合制得的吸附材料,具有吸附性能佳、易降解、可再生、对环境友好等优点。但是,为了使纳米纤维素基吸附材料得到更广泛的应用,仍有以下问题尚需解决:(1)在制备方面,需要研发工艺简单、耗能低、绿色无毒的制备方法;(2)在改性方面,纳米纤维素基不论以何种形式应用于水处理领域,改性都是一个重要的过程,简化改性步骤,减少改性过程产生的污染,也是未来值得研究的课题;(3)提高纳米纤维素与聚合物之间的界面相容性,开发以纳米纤维素为主体成分的新型纳米复合材料是今后发展的一个重要方向;(4)纳米纤维素在水处理领域只能在小范围内使用,缺乏在大规模实际中的应用。

参考文献:

- [1] Fu F, Wang Q. *Environ Manag*, 2011, 92 (3): 407~418.
- [2] Clemens S, Ma J F. *Annu Rev Plant Biol*, 2016, 67(1): 489.
- [3] Keng P S, Lee S L, Ha S T, Hung Y T, Ong S T. *Environ Chem Lett*, 2014, 12(1): 15~25.
- [4] Xinli L, Yuzhen W, Yujun S. *Biosens Bioelectron*, 2018, 117: 644~650.
- [5] Liu M M, Yu S L, Hou L A. *Eng Sci*, 2014, 16(7): 100~105.
- [6] Xiao M, Hu J. *Cellulose*, 2017, 24(6): 2545~2557.
- [7] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H, Babel S. *Chem Eng J*, 2006, 118 (1/2):83~98.
- [8] Babel S, Kurniawan T A. *J Hazard Mater*, 2003, 97 (1): 219~243.
- [9] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanp M. *Water Res*, 2016, 91: 156~173.
- [10] Khoo R Z, Chow W S, Ismail H. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4303~4330.
- [11] Charreau H, Foresti M L, Vazquez A. *Recent Pat Nanotechnol*, 2013, 7(1): 56~80.
- [12] Mariano M, Kissi N E, Dufresne A. *J Polym Sci*, 2014, 52(12): 791~806.
- [13] Klemm D, Cranston E D, Fischer D, Gama M, Kedzior S A, Kralisch D, Kramer F, Tetsuo K, Lindström T, Nietzsche S, Welcke K-P, Rauchfuß F. *Mater Today*, 2018, 21(7): 720~748.
- [14] Hassan E A, Hassan M L, Abou-Zeid R E, El-Wakil N A. *Ind Crops Prod*, 2016, 93: 219~226.
- [15] Viviane D C C, Santos S F, Soares Teixeira R, Savastano Junior H. *Constr Build Mater*, 2018, 160: 376~384.
- [16] Gómez H C, Serpa A, Velásquez-Cock J, Gañán P, Castro C, Vélez L, Zuluaga R. *Food Hydrocoll*, 2016, 57: 178~186.
- [17] Plackett D V, Letchford K, Jackson J K, Burt H M A. *Nord Pulp Pap Res*, 2014, 29, 105~118.
- [18] Yan C Y, Fang Z Q, Tang A M, Liu W Y, Liu Y, Shi H Z. *Cellulose*, 2018, 25(4): 2405~2417.
- [19] Miao C W, Hamad W Y. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2221~2262.
- [20] Jorfi M, Foster E J. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(14): 41719.
- [21] Mishra R K, Cherusseri J, Joseph K. *Micro & Nano Fibril Compos Polym Blends*, 2017:213~231.
- [22] Kargarzadeh H, Mariano M, Huang J, Lin N, Ahmad I, Dufresne A, Thomas S. *Polymer*, 2017, 132:368~393.
- [23] ISO. Standard terms and their definitions for cellulose nanomaterials; ISO/TS 20477:2017[S]. Geneva, Switzerland; International Organization for Standardization, 2017.
- [24] Pitkänen M, Kangas H, Laitinen O, Sneek A, Lahtinen P, Peresin M S, Niinimäki J. *Cellulose*, 2014, 21(6):3871~3886.
- [25] Charreau H, Foresti M L, Vazquez A. *Recent Pat Nanotechnol*, 2013, 7 (1): 56~80.
- [26] 茹静, 耿壁鑫, 童聪聪, 王海英, 吴胜春, 刘宏治. *化学进展*, 2017, 29(10): 1228~1251.
- [27] Salas C, Nypelö T, Rodriguez-Abreu C, Carrillo C, Rojas O J. *Cur Opin Colloid Interface Sci*, 2014, 19(5): 383~396.
- [28] Qiao H, Zhou Y, Yu F, Wang E, Huang Q, Pang L, Ma T, Min Y. *Chemosphere*, 2015, 141: 297~303.
- [29] Hestrin S, Schramm M. *Biochem J*, 1954, 58(2):345.
- [30] Jozala A F, de Lencastre-Novaes L C, Lopes A M, de Carvalho S E V, Mazzola P G, Pessoa-Jr A, Grotto D, Gerenutti M, Chaud M V. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2016, 100(5): 2063~2072.
- [31] Gatenholm P, Klemm D. *MRS Bull*, 2010, 35(3): 208~213.
- [32] Jiang F, Hsieh Y L. *Carbohydr Polym*, 2013, 95(1):32~40.
- [33] Kang H, Liu R, Huang Y. *Polymer*, 2015, 70:A1-A16.
- [34] 张琳. *人造纤维*, 2016, 46(1): 26~28.
- [35] Daud J B, Lee K Y. *Surface Modification of Nanocellulose//Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, 101~122.

- [36] Voisin H, Bergström L, Liu P, Mathew A P. *Nanomaterials*, 2017, 7(3):57.
- [37] Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*, Volume 1[M]. ResearchGate, 2004,167~173.
- [38] Hemvichian K, Chanthawong A, Suwanmala P. *Radiat Phys Chem*, 2014, 103(5): 167~171.
- [39] Allen N S, Hamzah H, Edge M, Liauw C M, Catalina F, Edge R, Navaratnam S. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2018, 356: 530~544.
- [40] Peng T, Cheng Y L. *Polymer*, 2001,42(5): 2091~2100.
- [41] 叶代勇, 伊双莉. *功能材料*, 2014, (5):5097~5101.
- [42] Desmet G, Takács E, Wojnárovits L, Borsa J. *Radiat Phys Chem*, 2011, 80(12): 1358~1362.
- [43] Bhattacharya A, Misra B N. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(8): 767~814.
- [44] 徐晓, 刘西艳, 赵晓燕, 马红娟. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2017, 35(5): 28~37.
- [45] 邓圣. 微波辅助制备功能纤维及其对重金属吸附性能与作用机制. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2018.
- [46] Wojnárovits L F Ö, Ildváry C M, Takács E. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79(8): 848~862.
- [47] Bao S, Li K, Ning P, Peng J, Jin X, Tang L. *Appl Surf Sci*, 2017, 393: 457~466.
- [48] Zhang X F, Zhao J Q, Cheng L, Lu C H, Wang Y R, He X, Zhang W. *RSC Adv*, 2014, 4(98):55195.
- [49] Mohamed M F, Essawy H A, Ammar N S, Ibrahim H S. *Int J Biol Macromol*, 2017, 94:771~780.
- [50] Wang S, Lu A, Zhang L. *Prog Polym Sci*, 2016, 53: 169~206.
- [51] Chen W H, Kuo P C. *Energy*, 2011, 36(11): 6451~6460.
- [52] Chand P, Shil A K, Sharma M, Pakade Y B. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2014, 90: 8~16.
- [53] Hokkanen S, Repo E, Sillanpää M. *Chem Eng J*, 2013, 223(3): 40~47.
- [54] Zhu W X, Song H, Jia C, Yao S. *J Centr South Univers*, 2014, 21(7):2832~2836.
- [55] Hugo V, Lennart B, Peng L, Aji P M. *Nanomaterials*, 2017, 7(3): 57.
- [56] Anirudhan T S, Deepa J R, Christa J. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 467: 307~320.
- [57] Yu X, Tong S, Ge M L, Wu J, Zuo C, Cao W. *J Environ Sci*, 2013, 25(5): 933~943.
- [58] Donia A M, Yousif A M, Atia A A, Abd El-Latif H M. *Dispers Sci Technol*, 2014, 35 (3):380~389.
- [59] 王倩, 杜杰毫, 曹学锋, 敬波, 谢海波. *纤维素科学与技术*, 2018, 26(2): 63~81.
- [60] Zhou Y, Jin Q, Zhu T, Zhang Q. *Chem Technol*, 2012, 46 (5/6): 319~329.
- [61] He X, Cheng L, Wang Y R, Zhao J Q, Zhang W, Lu C H. *Carbohydr Polym*, 2014, 111: 683~687.
- [62] Oun A A, Rhim J W. *Carbohydr Polym*, 2017, 174:484~492.
- [63] Gao X, Zhang H, Chen K, Zhou J, Liu Q. *Cellulose*, 2018, 25(4): 2531~2545.
- [64] Sang X H, Qin C R, Tong Z F, Kong S, Jia Z, Wan G C, Liu X L. *Cellulose*, 2017, 24 (6):2415~2425.
- [65] Ma H Y, Hsiao B S, Chu B. *ACS Macro Letters*, 2012,1(1): 213~216.
- [66] Fox S C, Li B, Xu D, Edgar K J. *Biomacromolecules*, 2011, 12 (6): 1956~1972.
- [67] Zheng L, Dang Z, Yi X, Zhang H. *J Hazard Mater*, 2010, 176(1/3): 650~656.
- [68] Mohmood I, Lopes C B, Lopes I, Ahmad I, Duarte A C, Pereira E. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(3): 1239~1260.
- [69] Božić M, Liu P, Mathew A P, Kokol V. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2713~2726.
- [70] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. *Nanoscale*, 2011, 3(1):71~85.
- [71] Tamura Y, Kanomata K, Kitaoka T. *Sci Reports*, 2018, 8(1): 5021.
- [72] Oun A A, Rhim J W. *Cellulose*, 2018, 25(4): 2143~2149.
- [73] Singh K, Arora J K, Sinha T J M, Srivastava S. *Clean Technol Environ Policy*, 2014, 16(6):1179~1191.
- [74] Liu P, Oksman K, Mathew A P. *Colloid Interface Sci*, 2016, 464: 175~182.
- [75] Liu P, Sehaqui H, Tingaut P, Wichser A, Oksman K, Mathew A P. *Cellulose*, 2014, 21(1): 449~461.
- [76] Sehaqui H, Mautner A, de Larraya U P, Pfenninger N, Tingaut P, Zimmermann T. *Carbohydr Polym*, 2016, 135: 334~340.
- [77] 白盼星, 陈胜, 郑庆康. *纺织科技进展*, 2015, (6): 1~6.
- [78] Liu P, Borrell P F, Božić M, Kokol V, Oksman K, Mathew A P. *Hazard Mater*, 2015, 294: 177~185.
- [79] Sehaqui H, de Larraya U P, Liu P, Pfenninger N, Mathew A P, Zimmermann T, Tingaut P. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2831~2844.
- [80] Ulmanu M, Marañón E, Fernández Y, Castrillón L, Anger I, Dumitriu D. *Water Air Soil Pollut*, 2003, 142(1/4): 357~373.
- [81] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. *Chem Rev*, 2010, 110(6): 3479~3500.
- [82] Habibi Y. *Chem Soc Rev*, 2014, 45(20):1519~1542.
- [83] Liu P, Sehaqui H, Tingaut P, Wichser A, Oksman K, Mathew A P. *Cellulose*, 2014, 21(1): 449~461.

[84] Suman, Kardam A, Gera M, Jain V K. Environ Technol. 2016, 36(6):706~714.

[85] Yu X L, Tong S R, Ge M F, Wu L Y, Zuo J C, Cao C Y, Song W G. J Environ Sci, 2013, 25(5): 933~943.

[86] Oshima T, Kondo K, Ohto K, Inoue K, Baba Y. React Funct Polym, 2008, 68(1):376~383.

[87] Silva A K A, Richard C, Bessodes M, Scherman D, Merten O W. Biomacromolecules, 2009, 10(1):9.

[88] Pan S J, Yin X C, He Y F, Xiong Y B, Wang R M. Arab J Sci Eng, 2015, 40(10): 2853~2859.

[89] Zhou Y, Fu S, Zhang L, Zhan H, Levit M V. Carbohydr Polym, 2014, 101(1): 75~82.

[90] 盛超, 周益名, 薛国新. 中华纸业, 2018, 39(2): 16~21.

[91] Hüsing N, Schubert U. Angew Chem Int Ed, 2010, 37(1/2): 22~45.

[92] Li J, Zuo K, Wu W, Xu Z, Yi Y, Jing Y, Dai H, Fang G. Carbohydr Polym, 2018, 196: 376~384.

[93] 张金明, 张军.高分子学报. 2010(12): 1376~1398.

[94] Zheng Q, Cai Z, Ma Z, Gong S. Acs Appl Mater Interfaces, 2015, 7(5): 3263~3271.

[95] 马书荣, 米勤勇, 余坚, 何嘉松, 张军. 化学进展, 2014, 26(5): 796~809.

[96] Chen Y, Geng B, Ru J, Tong C, Liu H, Chen J. Cellulose, 2017, 24(11): 1~14.

[97] Maatar W, Boufi S. Carbohydr Polym, 2015, 126: 199~207.

[98] 焦晨璐. 微晶纤维素基气凝胶的制备及对重金属、染料的吸附降解性研究. 苏州:苏州大学, 2017.

[99] Zheng Q F, Cai Z Y, Gong S Q. J Mate Chem A, 2014, 2(9):3110.

A Review on Adsorption of Heavy Metal Ions by Modified Nanocellulose-Based Materials

YIN Xiao-chun*, SI Guang-hui, SHI Yu-zhuo, WANG Xin-hua, GU Yong-e,
MENG Jun-liang, ZAHNG Na-di
(School of Public Health, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

Abstract: As a renewable material, cellulose nanomaterials (CNs) have good performance for removal of the metal ions from wastewater due to their excellent surface area, high crystallinity, high strength, high Young's modulus, high surface activity, and chemical stability. So, in this paper the modifications of cellulose and its application to adsorb heavy metal ions were reviewed. Firstly, the structure and naming method of nanocellulose are briefly introduced. Secondly, the modifications of nanocellulose (ie, small molecule modification and polymer modification) are introduced respectively, and the modified nanocellulose-based materials are focused on describing in application of removing water metal ions by adsorption in two different forms of powder and gel (including hydrogel and aerogel). Finally, the advantages and disadvantages of the modified nanocellulose-based adsorbent materials were discussed, and the problems that the materials need to solve during the production and application process were pointed out.

Key words: Cellulose; Adsorbent; Nanocellulose; Heavy metal; Modified