

Preparation of Si Doped TiO₂ Cross-Linked Chitosan and Its Adsorption of Cu²⁺ from Aqueous Solution

Rongguang Feng, Xiaojun Zhang, Jianjun Xue

College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing
Email: 929376219@qq.com

Received: Jun. 18th, 2013; revised: Jul. 10th, 2013; accepted: Jul. 18th, 2013

Copyright © 2013 Rongguang Feng et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In the condition of alkalinescence, the Si doped TiO₂ cross-linked chitosan was prepared by mixing glutaraldehyde, silicon doped titanium dioxide and cross-linking chitosan. Infrared spectra of chitosan before and after modification shows that silicon doped titanium dioxide is mingled successfully into chitosan. The effect of pH value, initial concentration of Cu²⁺ and the amount of adsorbent on the absorption efficiency were studied. The absorption isotherm was described by the models of both Langmuir and Freundlich equations. The results indicated that the removal rate of Cu²⁺ is 96.5% in initial concentration of 50mg/L when pH value is equal to 5 at the temperature of 30°C. The adsorption isotherms were well fitted by the models of Langmuir and Freundlich equations and the maximum adsorption capacity is 119.05 mg/g.

Keywords: Cu²⁺; Chitosan; Silicon Doped; TiO₂ Adsorption

硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖的合成及对水中 Cu²⁺ 的吸附研究

封荣光, 张小军, 薛建军

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京
Email: 929376219@qq.com

收稿日期: 2013 年 6 月 18 日; 修回日期: 2013 年 7 月 10 日; 录用日期: 2013 年 7 月 18 日

摘要: 将壳聚糖与硅掺杂二氧化钛进行共混, 在弱碱性条件下加入戊二醛制的硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖。用红外光谱(FIR)对硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖进行表征, 研究了 pH 值、Cu²⁺初始浓度、吸附剂投加量对 Cu²⁺ 吸附的影响, 并利用 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附进行拟合。实验结果表明最佳吸附 pH = 5, 对 Cu²⁺ 浓度 50 mg/L 的水溶液在 30°C 下最大 Cu²⁺ 去除率可达 96.5%; 吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 最大吸附量为 119.05 mg/g。

关键词: Cu²⁺; 壳聚糖; 硅掺杂; 二氧化钛吸附

1. 引言

来自电镀、冶炼、矿藏采掘、印染厂的含有 Cu²⁺、Ni²⁺、Cr(VI)、Pb²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Hg²⁺等重金属离子废水, 对我们赖以生存的自然环境造成了严重的破坏

[1]。在水中过量的铜对生物来说会产生严重的毒害作用[2,3]。目前已有对水溶液中 Cu²⁺ 的去除的方法包括化学沉淀[4]、离子交换[5]、膜技术、铁氧体[6]、反渗透[7]和电化学等方法。

经甲壳素脱乙酰基而得到的壳聚糖是一种可作为重金属离子的螯合剂和吸附剂天然阳离子多糖。锐钛矿型纳米二氧化钛由于其光催化还原性和表面有大量羟基基团可作为重金属离子的吸附性^[8,9]。经硅掺杂合成的硅掺杂二氧化钛, 由于硅的加入在高温煅烧后可很好的保持二氧化钛的特性^[10], 决定了它可作为重金属污染废水治理的材料。本文使用硅掺杂二氧化钛与壳聚糖共混制的硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖, 对水中 Cu²⁺ 的去除进行研究。

2. 材料与方法

2.1. 主要仪器和试剂

UV-1800 紫外分光光度计(日本津岛公司); PHS-3C 型 pH 计(上海精研有限公司); KQ-400DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); IRAffinity-1 傅立叶变换红外光谱仪(日本津岛公司)。

壳聚糖(脱乙酰度为 80%~95%, 国药集团化学试剂有限公司), 钛酸丁酯(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 正硅酸乙酯(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 戊二醛(生化试剂, 含量为 25%, 国药集团化学试剂有限公司)其它试剂均为分析纯, 实验使用水为超纯水。

2.2. 硅掺杂二氧化钛的制备

本实验采用水热法制备硅掺杂二氧化钛^[11]。

把钛:硅摩尔比为 1:1 钛酸丁酯和正硅酸乙酯混合溶液加入溶有 0.12 g 壳聚糖的 4%醋酸溶液中, 搅拌均匀后移入反应釜中, 在 80℃下, 反应 12 h, 产物离心分离烘干后在 500℃下煅烧 4 h。

2.3. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖的制备

将硅掺杂二氧化钛 0.8 g 加入到 100 mL 溶有 1 g 壳聚糖的 2%乙酸溶液中分散, 加入 25%的戊二醛溶液, 在 40℃下反应 1.5 h, 加入 0.5 mol/L 的 NaOH 和乙醇混合溶液(体积比为 0.5 mol/L NaOH:乙醇 = 4:1), 升温至 55℃, 经过滤, 丙酮、乙醇和高纯水清洗后在 60℃真空干燥即为最终产物。

2.4. 吸附实验

准确称取一定量的硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖,

加入到某一初始浓度的 Cu²⁺溶液中, 在一定的 pH、温度下恒温静置吸附一定时间后, 取上清液用紫外分光光度计测定溶液中 Cu²⁺的吸光度^[12], 通过预先测定的工作曲线求出吸附后的溶液 Cu²⁺浓度, 按照下面公式计算 Cu²⁺吸附量。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}$$

式中: Q 为吸附量, mg/g; C_0 为溶液的初始浓度, mg/L; C_1 为吸附后的溶液浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖的质量, g。

3. 实验结论与讨论

3.1. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖红外光谱图

对硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖进行红外表征并进行分析, 红外表征如图 1。

由谱图 1(b)和 1(c)对比可以看出在谱图中 1055 cm⁻¹ 处仲醇的 C-O 伸缩振动吸收峰(V_{C-O})峰变宽, 2924 cm⁻¹ 处(-CH₂-)峰变宽, 1645 cm⁻¹ 处($V_{C=O}$)、1570 cm⁻¹ 处($\delta_{N=C}$)峰都有所偏移而且变宽, 这些都是戊二醛交联的结果。在图 1(c)中, 在 948 cm⁻¹ 处出现了一个宽度不大 Ti-O-Si 键的吸收峰, 794 cm⁻¹ 和 530 cm⁻¹ 处分别出现了 SiO₂ 四面体的振动吸收峰和 Ti-O-Ti 的振动吸收峰的吸收峰, 而且与图 1(b)对比 1055 cm⁻¹ 处(V_{C-O})峰的偏移和 3425 cm⁻¹ 处(V_{O-H})峰较宽, 说明产生了交联壳聚糖与硅掺杂二氧化钛的氢键键合。

3.2. 溶液 pH 对硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖 Cu²⁺吸附量的影响

在 Cu²⁺浓度为 50 mg/L 50 mL 溶液中加入 0.03 g 的硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖, 30℃恒温反应 3 小时, 改变溶液 pH 测量溶液中 Cu²⁺浓度, 讨论 pH 值对杂化材料吸附量的影响, 结果见图 2。

从图中可以看出随 pH 值的增加硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对 Cu²⁺的吸附量在不断增加, pH = 5 时达到最大吸附量为 77 mg/g, 去除率为 92.4%, pH 大于 5 后吸附量降低。可见随着 pH 的增加溶液中的 H⁺浓度降低, 使得与 H⁺结合成-NH₃⁺数量减少, 在硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖中与 Cu²⁺结合的-NH₂增多, 故吸附量增加, 当 pH 达到最大值时继续增大 pH 值溶

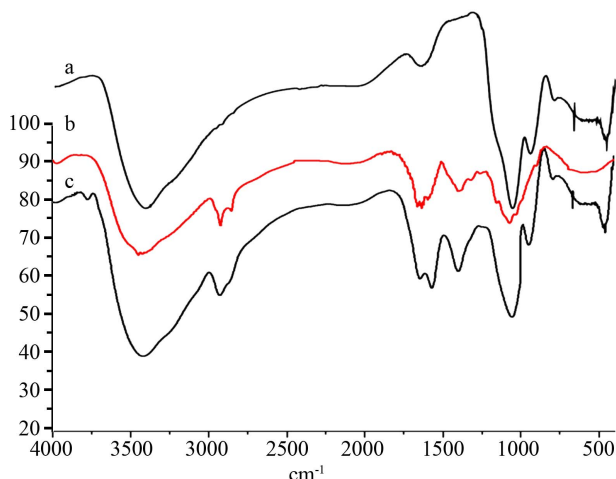


Figure 1. FT-IR spectra of Si Doped TiO_2 (a); chitosan (b); Si Doped TiO_2 Cross-linked Chitosan (c)
图 1. 红外吸收谱图对比: 硅掺杂二氧化钛(a) 壳聚糖(b) 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖(c)

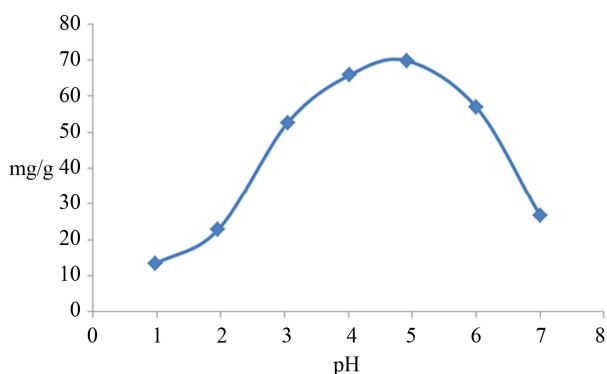


Figure 2. Effect of pH on adsorption amount
图 2. pH 值对吸附量的影响

液中的 Cu^{2+} 就会与溶液中的羟基形成沉淀, 此时吸附量反而降低。

3.3. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖用量对 Cu^{2+} 吸附量的影响

称取 10、20、30、40、50、60、80、100 mg 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖加入到 50 mL Cu^{2+} 浓度为 50 mg/L 溶液中。调节溶液 pH = 5, 30°C 静止吸附 3 小时, 吸取上层清液测量溶液中 Cu^{2+} 浓度, 讨论在恒温条件下溶液中加入硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖量对 Cu^{2+} 吸附量的影响, 结果见图 3。

由图可以看出在改变吸附剂用量的情况下, 随着硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖的加入, 开始时硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖的单位吸附量变化不大, 可去除率在逐渐增加; 用量大于 30 mg 时单位吸附量开始减小

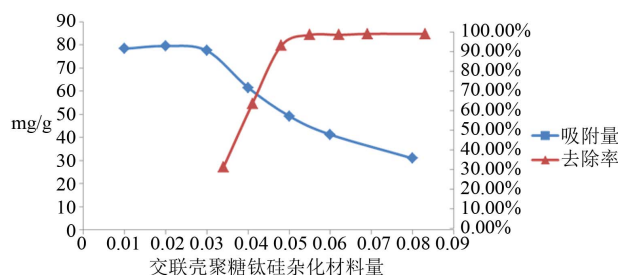


Figure 3. Effect of Dosage of the Si Doped TiO_2 cross-linked chitosan on adsorption amount
图 3. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖用量对吸附量的影响

可去除率却依然在增加, 当用量为 40 mg 时去除率已达到 96.5% 继续增加变化较小。

3.4. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖等温吸附平衡分析

称取 0.03 g 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖加入到 50 mL Cu^{2+} 浓度为 20、40、60、80、100 mg/L 的水溶液中。调节溶液 pH = 5, 在 30°C 静止吸附 3 小时后吸取上层清液测量溶液中 Cu^{2+} 浓度, 讨论在恒温条件下溶液中 Cu^{2+} 初始浓度对硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖吸附量的影响, 结果见图 4。从图可以看出对 Cu^{2+} 的吸附随溶液中 Cu^{2+} 初始浓度的增加而加大。

用 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行拟合, 结果见图 5 和图 6。

由表 1 可以看出硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对 Cu^{2+} 吸附过程同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型(Langmuir 等温吸附, $R^2 = 0.9963$; Freundlich 等温吸附, $R^2 = 0.9756$), 但 Langmuir 等温吸附模型更好的拟合了实验数据, 并得知最大吸附量为 119.05 mg/g。从拟合数据还可以看出硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对 Cu^{2+} 吸附不但有单层吸附, 还有多层吸附。

4. 结论

1) 红外光谱图分析知道, 经戊二醛交联后硅掺杂二氧化钛可以很好的掺杂到交联壳聚糖中并形成了硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖。

2) 在 30°C、pH = 5、硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖在用量为 30 mg 时对溶液中 Cu^{2+} , 吸附量为 77 mg/g, 去除率为 92.4%。

3) 讨论硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖加入量改变对同样的 Cu^{2+} 水溶液进行吸附得知: 随着加入量增加刚开始吸附量保持恒定, 当加入量到达一定量时吸附

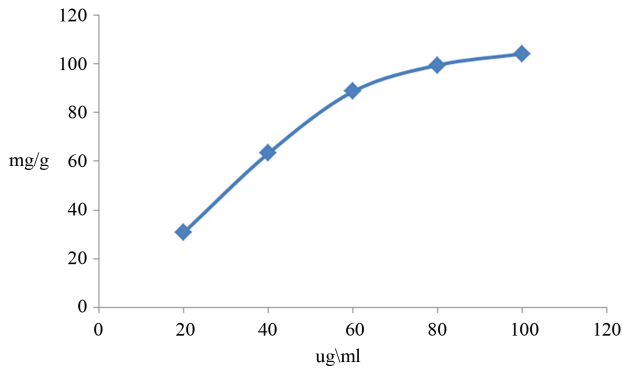


Figure 4. Effect of initial concentration on adsorption amount
图 4. Cu^{2+} 初始浓度对吸附量的影响

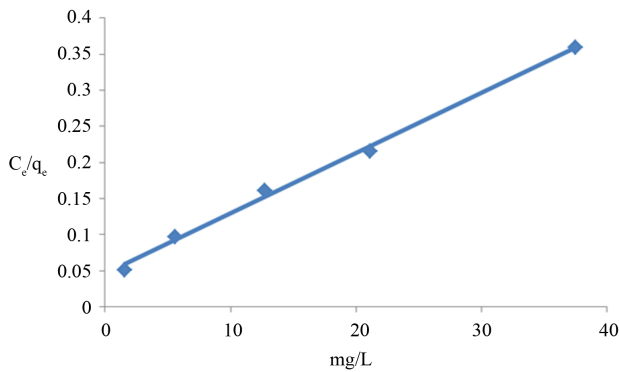


Figure 5. Langmuir plot of the Si Doped TiO_2 cross-linked chitosan for Cu^{2+}
图 5. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对 Cu^{2+} 吸附 Langmuir 等温线

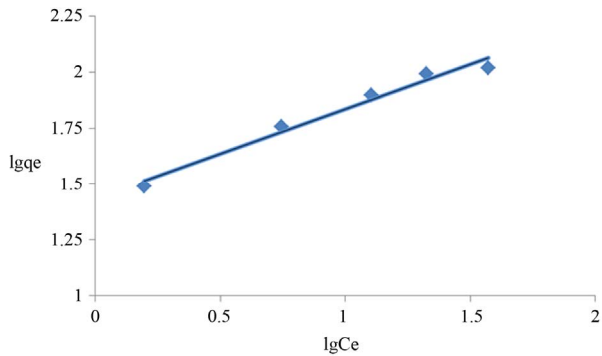


Figure 6. Freundlich plot of the Si Doped TiO_2 cross-linked chitosan for Cu^{2+}
图 6. 硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对 Cu^{2+} 吸附 Freundlich 等温线

Table 1. Constants in Langmuir and Freundlich isotherms
表 1. Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a_m (mg/g)	B (ml/mg)	R^2	K (L/g)	n	R^2
硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖	119.05	0.18	0.9963	27.28	2.50	0.9756

量开始下降；而吸附率则相反开始逐渐增大，增大到 96.5% 后保持恒定。

4) 使用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合，表明硅掺杂二氧化钛交联壳聚糖对水中 Cu^{2+} 吸附符合两模型，其最大吸附量为 119.05 mg/g。

参考文献 (References)

- [1] M. V. Dinu, E. S. Dragan. Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. Chemical Engineering Journal, 2010, 160: 157-163.
- [2] 向华, 于晓英. 铜污染对水体—水生植物的毒害效应研究进展[J]. 湖南农业科学, 2009, 11: 54-56.
- [3] 李志强, 王彬彬, 聂俊华. 铜污染对水体—水生植物的毒害效应研究进展[J]. 生态学报, 2009, 29(3): 1108-1114.
- [4] 尹丽, 郭琳, 查红平等. 化学沉淀法处理线路板厂络合铜废水实验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 149-151.
- [5] 祝春水, 王丽萍, 陈钦等. 非晶态磷酸锡去除高盐介质中 Cu^{2+} 的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 40-45.
- [6] 彭位华, 桂和荣. 国内铁氧体法处理重金属废水应用现状[J]. 水处理技术, 2010, 36(5): 22-27.
- [7] 陈明, 倪文, 黄万抚. 反渗透处理金铜矿山酸性废水[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(3): 95-99.
- [8] 刘艳, 梁沛, 郭丽等. 负载型纳米二氧化钛对重金属离子吸附性能的研究[J]. 化学学报, 2005, 63(4): 312-316.
- [9] A. I. Adel, A. E. Ayman, A. I. Ibreabrahim, et al. Heavy metal removal using SiO_2 - TiO_2 binary oxide: Experimental design approach. Adsorption, 2008, 14: 21-29.
- [10] K. G. K. Warriar, S. Rajesh Kumar, C. P. Sibub, et al. High temperature stabilization of pores in sol-gel titania in presence of silica. Journal of Porous Materials, 2001, 8(4): 311-317.
- [11] 宋礼慧. 纳米二氧化钛材料的制备与性能研究[D]. 天津大学 2007.
- [12] 白利涛, 张丽萍, 林红等. 铜含量测定方法研究[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 903-905.