

DOI:10.12171/j.1000-1522.20210273

植酸改性木粉制备及其吸附性能研究

丁梦祎 任祺恺 罗婧盈 王明枝

(木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:【目的】将木材加工剩余物木粉和改性木粉作为废水中染料污染物的吸附剂, 并探究其性能, 为木粉高值化利用提供一种策略。【方法】以植酸(PA)为绿色改性剂接枝木粉制备了木粉基吸附剂(PA-WF), 利用 SEM-EDS、ATR-FTIR、XRD、BET 对 PA-WF 的表面形貌、元素分布、官能团、孔隙度、比表面积、结晶度和结晶结构进行表征, 分析了植酸和木粉质量比、尿素和木粉质量比、反应温度和反应时间对木粉接枝率的影响, 以及不同接枝率木粉的亚甲基蓝染料溶液吸附容量, 探究了 PA-WF 在不同吸附时间、亚甲基蓝染料不同初始质量浓度条件下的吸附容量变化规律。【结果】当植酸和木粉质量比 2.5:5、尿素和木粉质量比 3:50、反应温度 70 ℃、反应时间 3 h 时, 可制备接枝率为 11.31% 的改性木粉。SEM-EDS、ATR-FTIR、XRD 和 BET 测试结果表明: PA 成功接枝在木粉上引入磷酸基团, 且增大了木粉的比表面积、平均孔径和孔体积。吸附测试结果表明: PA-WF 在接枝率为 8% 时吸附性能最优, 吸附容量可达 22.53 mg/g, 比未改性木粉的吸附容量(10.50 mg/g)提高了 114.57%; PA-WF 的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温方程与准二级动力学方程。【结论】采用适当条件制备植酸接枝改性木粉, 经推测其吸附过程属于离子交换的单分子层化学吸附。利用植酸中阴离子磷酸基团, 可大幅提升木粉的吸附性能, 为木粉的高值化利用提供新的思路。

关键词: 木粉; 吸附; 染料; 接枝改性; 植酸

中图分类号: TQ424.3; TS69 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2022)02-0131-10

引文格式: 丁梦祎, 任祺恺, 罗婧盈, 等. 植酸改性木粉制备及其吸附性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(2): 131-140. Ding Mengyi, Ren Qikai, Luo Jingying, et al. Preparation and adsorption property of phytic acid modified wood flour [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(2): 131-140.

Preparation and adsorption property of phytic acid modified wood flour

Ding Mengyi Ren Qikai Luo Jingying Wang Mingzhi

(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: [Objective] Exploring the performance of wood flour and modified wood flour from processing residues in the wood industry as an adsorbent for dye pollutants in wastewater provides a strategy for the high-value utilization of wood flour. [Method] Wood flour-based adsorbent (PA-WF) was prepared by grafting wood flour with phytic acid (PA) as the green modifier. The surface morphology, element distribution, functional group, specific surface area, crystallinity, crystal structure and porosity of PA-WF were characterized by scanning electron microscope-EDS energy spectrum, infrared spectrum, X-ray diffractometer, and BET. The effects of mass ratio of phytic acid to wood flour, mass ratio of urea to wood flour, reaction temperature and reaction time on the grafting rate of wood flour were explored. Firstly, the effects of PA-WF grafting ratios on the adsorption capacity of methylene blue dye solution were analyzed, and the changing law of PA-WF adsorption capacity under different adsorption time and initial concentration of methylene blue dye were further explored. [Result] With the mass ratio of phytic acid to wood flour was

收稿日期: 2021-07-22 修回日期: 2021-11-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2019JQ03013)。

第一作者: 丁梦祎。主要研究方向: 木材保护与改性。Email: dingmengyi@bjfu.edu.cn 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 王明枝, 博士, 副教授。主要研究方向: 木材保护与改性。Email: wmingzhi@bjfu.edu.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

2.5 to 5, the mass ratio of urea to wood flour was 3 to 50, the reaction temperature of 70 °C, and the reaction time of 3 h, modified wood flour with a grafting rate of 11.31% can be prepared. PA was successfully grafted on the wood flour to introduce phosphate groups and increase the specific surface area, mean pore size and pore volume of wood flour, which was showed in SEM-EDS, ATR-FTIR, XRD and BET research. The adsorption test results showed that PA-WF had the best adsorption performance when the grafting rate was 8%, and the adsorption capacity was 22.53 mg/g, which was 114.57% higher than that of unmodified wood flour (10.50 mg/g). The adsorption process of the PA-WF conformed to the Langmuir adsorption isotherm equation and the quasi-second-order kinetic equation. [Conclusion] We use proper conditions to prepare phytic acid grafted modified wood flour. It is speculated that the adsorption process of adsorbent belongs to ion-exchange monolayer chemical adsorption. Using the anionic phosphate group in phytic acid can greatly improve the adsorption performance of wood flour, which provides a new idea for the high-value utilization of wood flour.

Key words: wood flour; adsorption; dye; graft modification; phytic acid

木粉(wood flour, WF)又叫做木屑或者木材残渣,是木材加工剩余的边角废料^[1]。作为林业废弃物的一种,木粉2016年全球产量约 2.40×10^{10} t,我国年产量 1.21×10^7 t,并且逐年攀升。木粉仅一小部分被用于燃烧产热或作为工业生产的原料,大部分被丢弃后任其自然降解或者被露天焚烧^[2]。这既造成了资源浪费又对环境造成了严重污染。在2021年国家发布的《产业结构调整指导目录(2021年修订本)》中,将木材加工剩余物的深加工和产品开发列为鼓励类,即以其为原料进行加工利用,能够享受增值税即征即退的鼓励政策。可见,木粉的高值化利用对资源的循环利用和环境的可持续发展具有重要意义。

木粉的主要组成是纤维素、半纤维素和木质素,含有大量羟基、羧基等一系列官能团和特殊的三维网络结构,可以吸附水体中的重金属、染料以及难以降解的有机物质等污染物,有成为廉价、性能优良吸附剂的潜力^[3-4]。染料现已广泛应用于印染纺织、皮革、塑料、医药和食品工业等众多领域^[5-6]。据统计,现在商业用途的染料已超过10万种,如亚甲基蓝、刚果红、罗丹明B、孔雀石绿等。我国对染料的产量和使用位居世界前列,随着染料的广泛使用,有10%~15%的染料在生产和使用中会释放到环境中^[7]。由于染料几乎都具有复杂的芳香环结构,其化学性质大多较为稳定,生物和光可降解性均较差,进入水体环境中难以自然降解,会造成受污染水域色度增加,影响水生动植物的正常生命活动,破坏生态平衡,甚至对人类和其他生物的健康造成极大威胁,所以目前如何有效处理染料废水受到广泛关注^[8-10]。吸附法因具有成本低、脱色效率高、操作简单、处理周期短等诸多优点,已被广泛应用于染料废水处理领域,被认为是一种很有应用前景的技术^[11-12]。

Si等^[13]研究了B-环糊精/柠檬酸/木粉接枝共聚物木粉基吸附剂的制备,及其对亚甲基蓝染料的吸附性能,结果表明:其吸附容量可达17.21 mg/g,而未经处理的木粉吸附容量为16.52 mg/g。Tumlos等^[14]研究了改性椰树木屑吸附甲基红染料,结果表明:与化学处理相比,真空干燥和等离子预处理改性方式的吸附效果更好。陈光浩^[15]研究了改性与未改树木屑对亚甲基蓝和刚果红染料的吸附效果,结果表明:木屑经过NaOH改性后,能明显提高对两种染料的吸附效果,且对阳离子染料亚甲基蓝的去除率明显更高,达到98.6%。可见,由于木粉中的羟基吸附能力有限,未改性木粉吸附能力相对较低,限制了木粉作为吸附材料的广泛应用。

在表面引入离子基团是提高木粉吸附性能的一种有效方法^[16]。常用的离子基团有羟基、磷酸基、氨基等^[17-19]。植酸(phytic acid, PA),又称肌醇六磷酸,是一种无毒的天然有机酸,广泛存在于豆类和谷物种子中^[20]。PA对很多金属阳离子有很强的螯合能力^[21];且1个PA分子含有6个磷酸基团,可提供多个交联位点。因此,PA可用于多种物质进行表面改性。用PA对小麦(*Triticum aestivum*)秸秆进行改性后作为吸附剂,发现其对亚甲基蓝染料有选择吸附性,且吸附容量较未改性的小麦秸秆大幅提升^[22]。PA因其特殊结构、环境友好性、生物相容性等优点,已被广泛应用于抗氧化、环境保护、新材料制备等领域^[23-24],但用于染料吸附的报道较少。

本研究利用磷酸基团含量高的PA对杉木木粉进行改性,拟制备一种绿色环保的木粉基吸附剂,以期实现木粉的高值化利用。为了评估改性木粉的吸附能力,将其作为吸附剂去除水溶液中的阳离子染料亚甲基蓝。探究PA和WF质量比、尿素和WF质量比、反应时间与温度等因素对木粉接枝率的影响,

在此基础上研究植酸改性木粉(PA-WF)在不同吸附时间和染料不同初始质量浓度条件下吸附性能的变化规律,并根据吸附等温和动力学进一步探讨改性木粉的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 材料

杉木(*Cunninghamia lanceolata*),取自浙江省湖州市林场,取其边材制备成刨花,经高速粉碎机(FW,北京市永光明医疗仪器有限公司)粉碎后过筛得60~100目WF,烘干,密封备用。PA、尿素、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、亚甲基蓝染料均为分析纯,购自上海麦克林生物有限公司。本试验用水均为去离子水。

1.2 植酸改性木粉制备

称取1.00 g干燥木粉加入到盛有DMF的三颈烧瓶中,置于40 kHz、300 W的超声波清洗器(KQ-600DE,昆山市超声仪器有限公司)中超声处理30 min。取出后放入水浴锅(DZKW-D-2,北京市永光明医疗仪器有限公司)中,在200 r/min的机械搅拌条件下,分别将与WF成特定质量比的PA和尿素加入到三颈烧瓶中,在恒定温度(50~80℃)下反应特定的时间(1~4 h)并保持匀速搅拌。反应完成后将体系冷却至室温,用无水乙醇洗涤产物后抽滤过滤3~5次。将产物放在60℃烘箱中干燥,得到不同接枝率的PA-WF。

1.3 植酸改性木粉接枝率测定

测定PA-WF的接枝率(%),计算公式为:

$$C = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

式中: C 为PA-WF的接枝率(%); m_1 为初始干燥WF质量(g); m_2 为干燥PA-WF质量(g)。

1.4 植酸改性木粉表征

1.4.1 扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)测试

采用ZEISS Gemini 300型扫描电子显微镜观察样品表面形貌。用能谱仪(能谱型号: Smartedx)进行能谱扫描。将干燥样品粉末置于样品台,喷金预处理后抽真空,再进行扫描分析。

1.4.2 傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试

采用美国赛默飞世尔科技有限公司 nicolet 6700型红外光谱仪,取200目干燥样品粉末置于样品台上进行扫描分析。测试范围为500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为0.09 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

1.4.3 X射线衍射(XRD)测试

采用德国布鲁克 Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪,取适量干燥样品粉末,分别制片送入仪器

检测。测试电压40 kV,电流40 mA,扫描范围0°~40°,扫描速率5 (°)/min。通过DIFFRAC. EVA 3.1软件扣除非晶漫散峰的面积,计算得到样品结晶度。

1.4.4 BET测试

采用美国麦克 ASAP 2460.3.01型BET比表面积仪,取适量干燥样品粉末测试比表面积和孔径分布。通过测得的比表面积,用更适合多级孔结构的DFT方法对孔内所有位置计算平衡密度分布图,得到孔体积。

1.5 植酸改性木粉吸附性能测定

1.5.1 亚甲基蓝吸附容量测定

采用紫外可见分光光度计(752N,上海精科实业有限公司)测定亚甲基蓝的吸光度。在亚甲基蓝的最大吸收波长664 nm处测定质量浓度为1、2、3、4和5 mg/L的亚甲基蓝溶液吸光度,绘制标准方程,每个样品测3次取平均值。

分别取0.02 g干燥的不同接枝率的PA-WF和20 mL质量浓度为100 mg/L的亚甲基蓝加入到50 mL具塞锥形瓶中,在恒温振荡器(THZ-C,苏州培英实验设备有限公司)中振荡12 h至吸附平衡,根据下式计算其吸附容量:

$$Q = (C_0 - C_1) \times V / m$$

式中: Q 为吸附容量(mg/g); C_0 为吸附前染料初始质量浓度(mg/L); C_1 为吸附后亚甲基蓝溶液的质量浓度(mg/L); V 为亚甲基蓝溶液的体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。重复试验3次,取平均值。

1.5.2 吸附等温线试验

取0.02 g干燥PA-WF和20 mL质量浓度分别为20、50、100、200、300、400、500 mg/L的亚甲基蓝染料加入到50 mL具塞锥形瓶中,恒温振荡12 h至吸附平衡后测定其吸附容量。

分别采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型拟合吸附等温线,探讨PA-WF吸附亚甲基蓝染料固液平衡的吸附机制。Langmuir模型的表达式为:

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中的染料浓度(mg/L); Q_m 为吸附剂理论最大吸附容量(mg/g); Q_e 为吸附剂平衡吸附容量(mg/g); K_L 为Langmuir吸附常数(L/mg)。

Freundlich模型的表达式为:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln C_e$$

式中: K_F 为Freundlich吸附常数(L/mg); n 为Freundlich吸附模型平衡常数。

1.5.3 吸附动力学试验

取0.02 g干燥PA-WF和20 mL质量浓度为

100 mg/L 的亚甲基蓝染料加入到 50 mL 具塞锥形瓶中, 分别恒温振荡 5、10、20、30、40、50、60、80、100、120 min 后, 测试 PA-WF 对染料的吸附容量。

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行数据拟合, 考察染料离子在不同时间的吸附状态, 分析吸附过程中时间对吸附容量的影响, 探讨染料在不同时间的吸附状态和吸附原理。准一级动力学方程为:

$$\ln(Q_{e1} - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_{e1}$$

式中: t 为吸附时间(min); Q_{e1} 为准一级模型中吸附剂吸附平衡时的染料吸附容量(mg/g); Q_t 为 t 时刻吸附剂对染料的吸附容量(mg/g); k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数(min^{-1})。

准二级动力学方程为:

$$t/Q_t = t/Q_{e2} + 1/k_2 Q_{e2}^2$$

式中: Q_{e2} 为准二级模型中吸附剂吸附平衡时的染料吸附容量(mg/g); k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。

2 结果与讨论

2.1 植酸接枝改性木粉机理

PA 接枝改性 WF 的制备机理是 PA 中的磷酸基团与 WF 表面的羟基进行接枝。如图 1 所示: 在催化剂作用下, PA 在 WF 表面接枝特征官能团, 使得 WF 表面的吸附位点增加, 且增大了 WF 的比表面积, 从而提高其对阳离子染料的吸附效率。

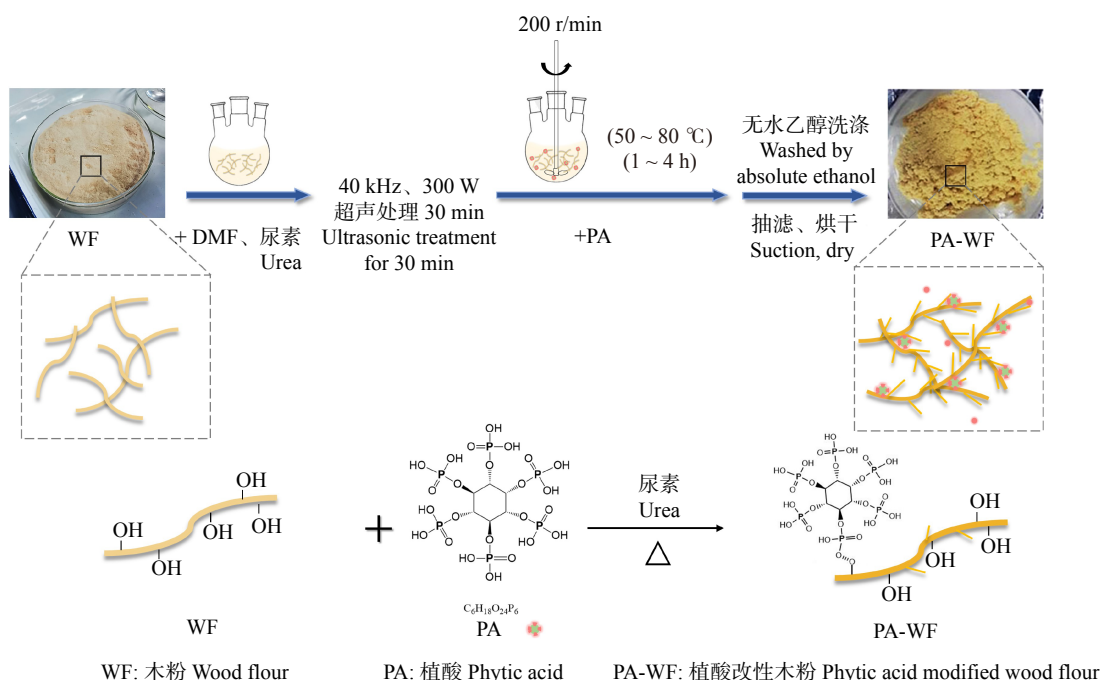


图 1 植酸接枝改性木粉机理

Fig. 1 Mechanism of phytic acid (PA) grafted modified wood flour (WF)

2.2 改性木粉接枝率

2.2.1 植酸对接枝率的影响

尿素和 WF 质量比为 3:50, 反应时间 3 h, 反应温度 60 °C 条件下, PA 和 WF 的质量比对接枝率的影响如图 2a 所示。其他条件相同, 当 PA 和 WF 的质量比低于 2.5:5 时, PA-WF 的接枝率急剧增加; 当质量比高于 2.5:5 时, PA-WF 的接枝率有所下降。这是因为在 PA 和 WF 质量比低于 2.5:5 时, 随着质量比逐渐升高, 反应物分子间的有效碰撞几率增大, 有利于酯化反应的进行。而随着两者质量比进一步提高, 由于其分子体积较大, 已接枝到 WF 的纤维素分子链上的 PA 基团对 WF 与 PA 的进一步酯化反

应产生了空间位阻, 导致 PA-WF 接枝率下降。

2.2.2 尿素对接枝率的影响

尿素和 WF 的质量比对 PA-WF 接枝率的影响如图 2b 所示。当尿素和 WF 质量比低于 3:50 时, 随着尿素和 WF 质量比增加, PA-WF 接枝率显著上升; 但当尿素和 WF 质量比高于 3:50 时, 随着质量比的增加, 接枝率明显下降。这是因为在 PA 与 WF 的酯化反应中, 尿素充当催化剂, 降低酯化反应所需活化能, 所以 WF 的接枝率随着尿素和 WF 质量比的增加而增加。随着其质量比进一步提高会引起接枝率降低的原因可能是: PA 与 WF 反应的同时, 尿素也与 WF 中纤维素和半纤维素表面的

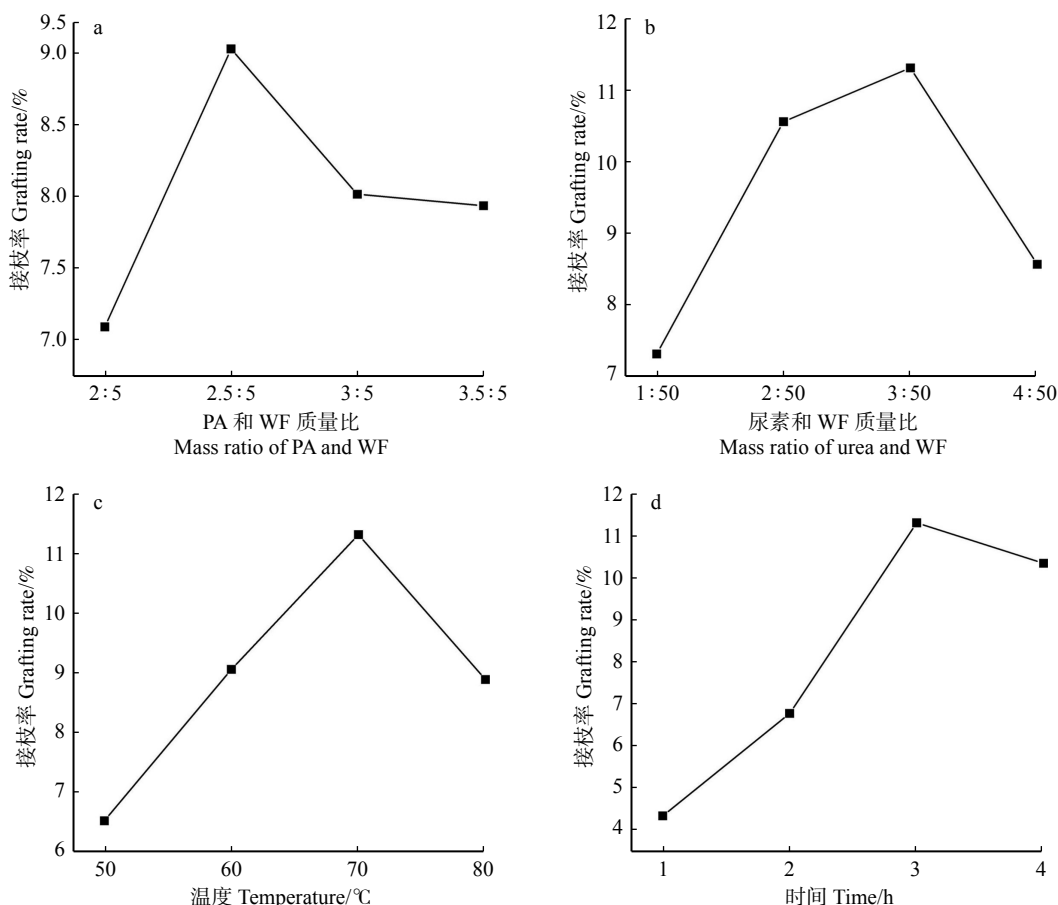


图2 PA 和 WF 质量比(a)、尿素和 WF 质量比(b)、反应温度(c)和反应时间(d)对 PA-WF 接枝率的影响

Fig. 2 Effects of mass ratio of PA and WF(a), mass ratio of urea and WF(b), temperature of reaction(c), time of reaction(d) on the grafting rate of PA-WF

—OH 发生了反应,消耗了 WF 表面的一OH, 导致可与 PA 发生酯化反应的一OH 减少。

2.2.3 反应温度对接枝率的影响

由图 2c 可见:在温度较低时,PA-WF 的接枝率随着反应温度的升高而提高,当温度升至 70 °C 时,达到最大接枝率 11.31%。这是因为温度较低,活化分子较少,分子间有效碰撞次数少,随着温度升高,分子活化能增加,运动加剧,扩散速率增大,分子间的有效碰撞次数增加,使得 PA-WF 接枝率提高。当温度超过 70 °C 后,PA-WF 的接枝率下降,这是因为酯化反应是吸热反应,过高的温度会促进其逆反应,使已有产物分解和细胞壁成分降解,从而导致 PA-WF 接枝率降低。

2.2.4 反应时间对接枝率的影响

反应时间对 PA-WF 接枝率的影响如图 2d 所示,随着反应时间的延长,PA-WF 接枝率明显提高。反应 3 h 时达到最大接枝率,进一步延长反应时间,接枝率有所下降。PA 与 WF 之间的酯化反应是可逆的,反应时间过长,酯化产物分解,酯键断裂使 PA 从纤维素分子链上脱落,导致 WF 接枝率降低;而且 WF 被分解成更小颗粒,不利于进一步接枝。

2.3 改性木粉形貌表征

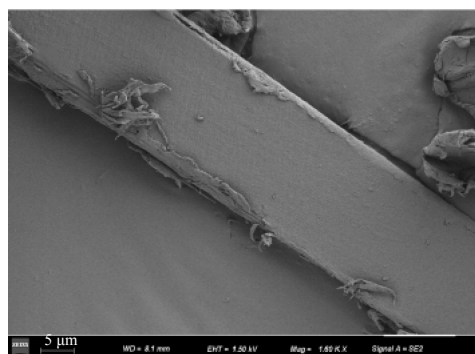
2.3.1 SEM-EDS 分析

图 3 为 WF 和 PA-WF 的扫描电镜形貌。从图 3a 中可以看出:WF 的微观结构呈条状,且表面光滑,仅在边缘有少许毛刺。图 3b 中显示:PA-WF 的表面变得粗糙,原有结构遭到破坏,出现不规则片层结构和深浅不同的龟裂。不规则裂纹与片层结构增加了其表面积,有利于吸附。图 3c 显示木材表面接枝了成片新物质,从局部放大图 3d 可见该物质连续且紧密附着在木材表面。

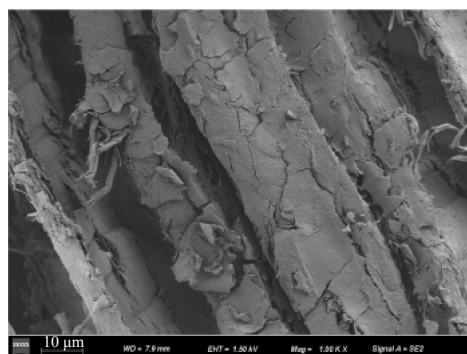
图 4a 和图 4b 表明:WF 中含有的 C、O、P 元素均匀分布在 WF 表面,且 C 元素质量百分比较高。图 3d 位置的 EDS 能谱分析如图 4c 所示,WF 含有大量的 C、O 元素,PA-WF 的 P、O 元素质量百分比明显高于 WF 的。可见 PA 成功接枝到了 WF 表面,提供了大量的磷酸基团与羟基官能团。

2.3.2 ATR-FTIR 分析

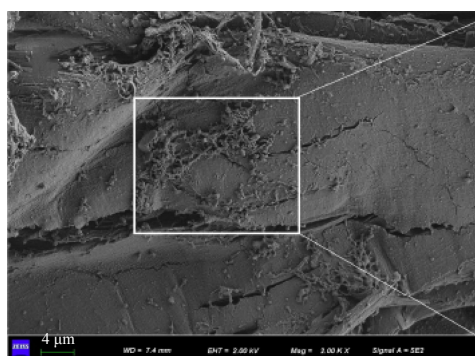
图 5 为 WF 与 PA-WF 的 ATR-FTIR 光谱图,3 300 ~ 3 500 cm^{-1} 处宽峰归属于纤维素、半纤维素和木质素中 O—H 的拉伸振动,2 890 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基上的 C—H 振动吸收峰^[25]。1 604 和 1 508



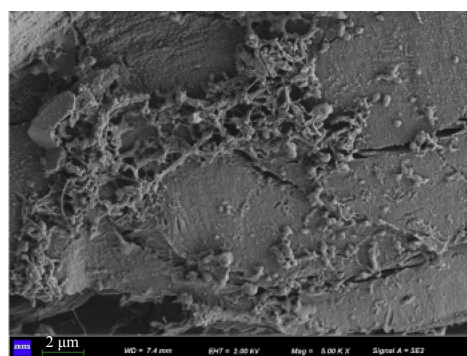
a WF 放大 1 600 倍 1 600 times magnification for WF



b PA-WF 放大 1 000 倍 1 000 times magnification for PA-WF



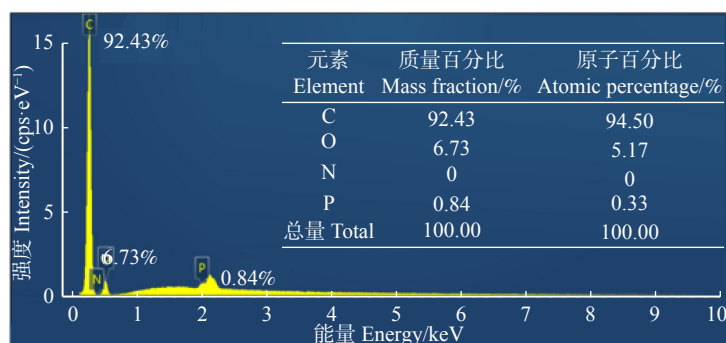
c PA-WF 放大 2 000 倍 2 000 times magnification for PA-WF



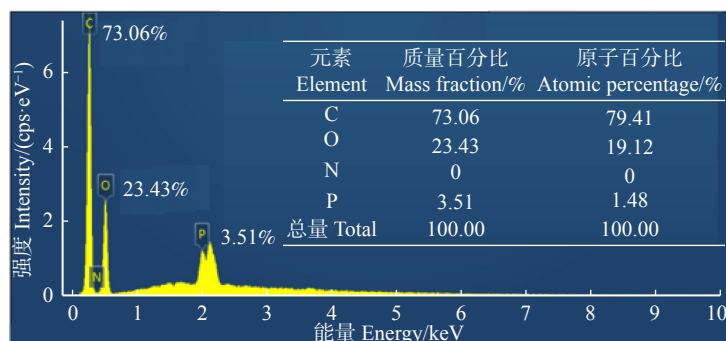
d PA-WF 放大 5 000 倍 5 000 times magnification for PA-WF

图3 WF 和 PA-WF 在不同放大倍数下的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM morphology of WF and PA-WF at different magnification



a WF 能谱分析图 Energy spectrum analysis diagram (EDS) of WF



c PA-WF 能谱分析图 EDS of PA-WF

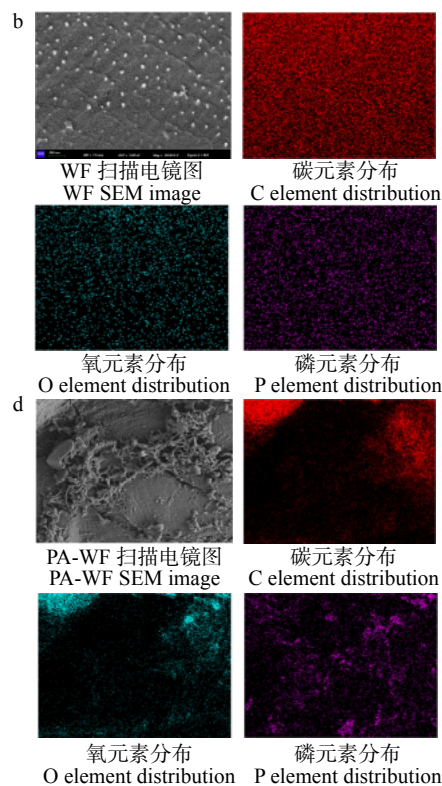


图4 WF 和 PA-WF 的能谱分析图与元素分布

Fig. 4 EDS and element distribution of WF and PA-WF

cm^{-1} 处为木质素苯环的振动吸收峰, 811 cm^{-1} 为与木质素苯环相连的 C—H 的振动吸收峰^[26]。 1737 cm^{-1} 处为乙酰基 C=O 振动, 主要来源于半纤维素

中的木糖^[27]。 1400 cm^{-1} 处的对称伸缩振动峰为纤维素中 C=O 的振动, 1076 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素骨架糖苷键的伸缩振动^[28]。 PA-WF 在 $3300 \sim$

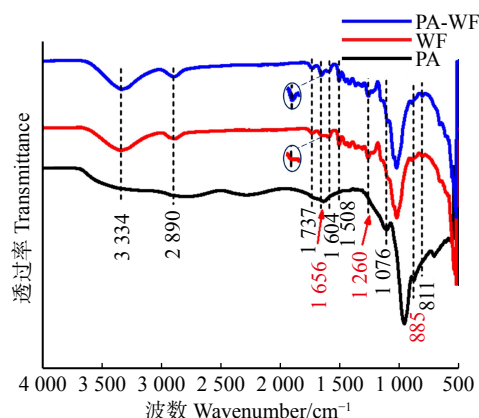


图5 PA-WF、WF 和 PA 全反射红外光谱图

Fig. 5 ATR-FTIR spectra of PA-WF, WF and PA

3 500 cm^{-1} 处的羟基吸收峰宽度增加且强度变强,可能是由于 PA 引入了大量磷酸基团,且 WF 经超声处理后暴露了更多羟基。1 656 cm^{-1} 处出现的新的 $\text{P}(=\text{O})-\text{OH}$ 吸收峰为 PA 特征峰^[29]。1 260 和 885 cm^{-1} 处的峰分别归属于 $\text{O}=\text{PO}^-$ 和 $\text{P}-\text{OH}$ 的拉伸振动,这两处峰值增强也表明接枝 PA 后引入了更多的 PO_2^- 阴离子,从而有利于进一步吸附阳离子染料亚甲基蓝^[30]。综上,PA 成功接枝到了 WF 分子链上。

2.3.3 XRD 分析

利用 XRD 测试接枝对 WF 纤维结晶度和结晶结构的影响,分析 PA 与木材纤维之间的相互作用。如图 6 所示:WF 与 PA-WF 的主要衍射峰分别位于 2θ 为 16.1° 、 22.5° 和 35.0° 处,分别对应于纤维素的 (101)、(002) 和 (040) 这 3 个晶面^[31]。PA-WF 的衍射峰位置没有明显变化,说明 PA 接枝没有破坏 WF 的纤维素结晶结构。WF 和 PA-WF 的结晶度分别为 29.4% 和 35.6%,PA-WF 在 22.5° 处的弥散峰增强,宽度变窄,结晶度增加,这可能是由于植酸基团嵌入到纤维素非结晶区内部,与其羟基发生化学交联,使纤维素分子链排列更为有序了。这表明 WF 的接枝改性主要是纤维素分子链非结晶区的羟基和 PA 发生了化学反应。

2.3.4 比表面积和孔径分析

WF 与 PA-WF 的比表面积、平均孔径和孔体积分别为 1.629 6 m^2/g 、26.297 1 nm、0.003 648 cm^3/g 和 1.715 1 m^2/g 、28.195 8 nm、0.003 705 cm^3/g 。经过改性处理使 PA-WF 的比表面积、平均孔径与孔体积均增加。由于改性过程中所用 DMF 有机溶剂极性较强,可引起 WF 膨胀,增大 WF 孔隙,故 PA-WF 平均孔径更大。但 PA 会填充 WF 内部孔隙,导致孔径和孔体积减小,所以孔径增幅不大。比表面积的提升,平均孔径与孔体积的增加,均为染料分子的吸附提

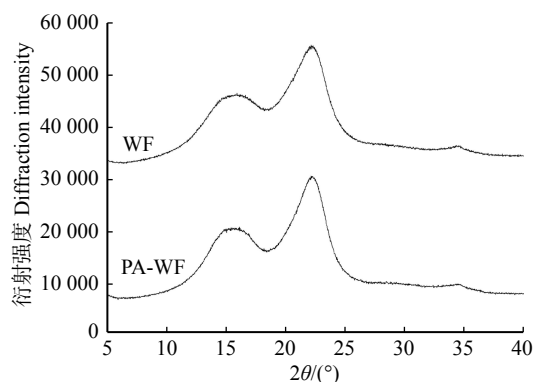


图6 PA-WF 和 WF 的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of PA-WF and WF

供了更大接触面积,从而提升了 PA-WF 的吸附容量。

2.4 改性木粉吸附性能

2.4.1 接枝率对吸附容量的影响

不同接枝率的 PA-WF 对亚甲基蓝染料的吸附容量如表 1 所示。WF 的吸附容量仅为 10.50 mg/g ,PA-WF 吸附容量明显增加。接枝率较小时,PA-WF 的吸附容量随着接枝率提高而增大,当接枝率达 8.04% 时,吸附容量最大达 22.53 mg/g ,比 WF 的吸附容量提升了 114.57%。1 分子 PA 有 6 个亲水磷酸基团,随着接枝率增加,纤维素上接枝的植酸基团增多,增加了 WF 的亲水性和吸附性。但随着接枝率进一步增大,吸附容量有少许降低,这可能是因为植酸基团体积较大,产生空间位阻和静电斥力,WF 表面基团相互作用,影响了亚甲基蓝染料的吸附^[32]。

表 1 不同接枝率 PA-WF 的吸附性

Tab. 1 Adsorption of PA-WF with different grafting rates

组别 Group	接枝率 Grafting rate/%	吸附容量 Adsorption capacity/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0	10.50
2	7.11	18.98
3	8.04	22.53
4	8.89	20.18
5	10.56	18.98
6	11.31	18.22

2.4.2 亚甲基蓝初始质量浓度对 PA-WF 吸附容量的影响与吸附等温线拟合

在温度 25.4 $^\circ\text{C}$, 吸附时间为 12 h 的条件下分析亚甲基蓝初始质量浓度对 PA-WF 吸附性能的影响。由图 7a 可见:随着溶液中亚甲基蓝初始质量浓度的增加,PA-WF 对亚甲基蓝的吸附容量逐渐增加,在初始质量浓度大于 200 mg/L 之后,吸附容量趋于平衡,在亚甲基蓝初始质量浓度为 500 mg/L 时,吸附容量能达到 37.11 mg/g 。这是因为随着亚甲

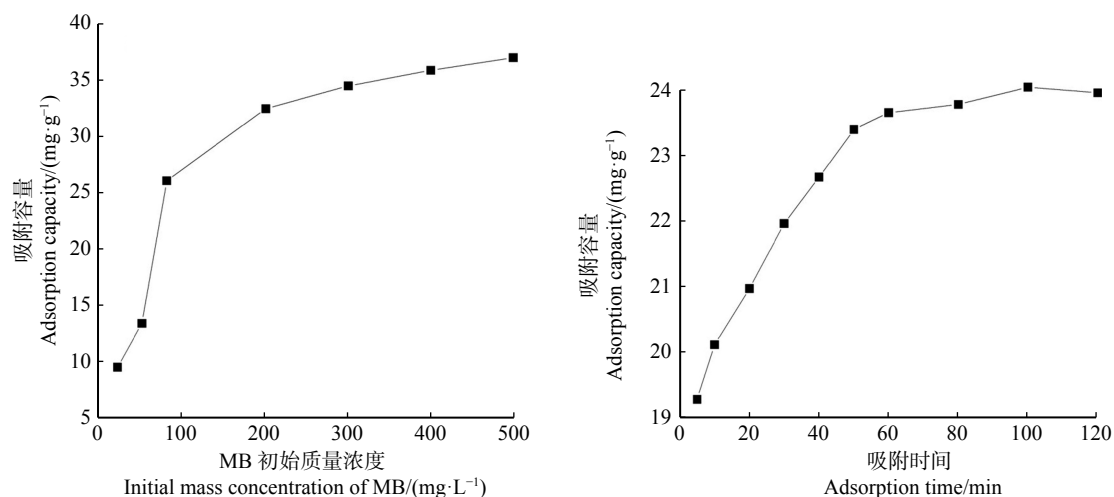


图7 亚甲基蓝(MB)初始质量浓度(a)和吸附时间(b)对 PA-WF 吸附容量的影响

Fig. 7 Effects of initial concentration of methylene blue (a) and adsorption time (b) on adsorption capacity of PA-WF

基蓝质量浓度的增加,溶液中单位体积内所含溶质质量也相应增加,从而单位时间内能够与 PA-WF 接触的溶质分子也增加,吸附容量增大。但当亚甲基蓝溶液质量浓度逐渐升高,溶质分子占满 PA-WF 上的吸附位点后,吸附容量将不再发生变化。

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对 PA-WF 吸附结果进行拟合,PA-WF 对亚甲基蓝染料的吸附等温线拟合曲线及相关参数分别如图 8 所示。由相关参数表明:等温吸附过程对两种模型拟

合的 R^2 均在 0.9 以上,但 Langmuir 等温吸附方程的 $R^2 > 0.99$,且大于 Freundlich 等温吸附方程的 R^2 。Langmuir 方程中理论最大吸附容量为 37.6 mg/g,与实际测得值 37.11 mg/g 更为接近,故 PA-WF 对亚甲基蓝的吸附更符合前者,说明吸附过程以单分子层的化学吸附为主。平衡常数 n 能反映吸附剂与吸附质的作用大小,本试验吸附强度 $1/n$ 均在 0.23 左右且小于 1,为优惠吸附^[33],由此可以认为吸附过程较易发生。

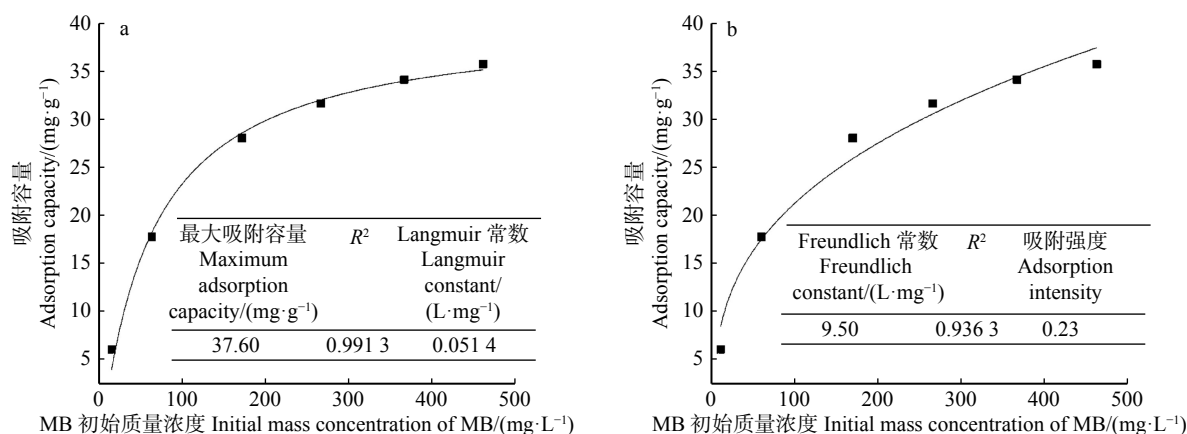


图8 Langmuir(a)与 Freundlich(b)等温方程拟合结果

Fig. 8 Fitting results of Langmuir(a) and Freundlich(b) adsorption isotherm

2.4.3 吸附时间对 PA-WF 吸附容量的影响与吸附动力学

在温度为 25.4 ℃、亚甲基蓝初始质量浓度 100 mg/L 条件下分析时间对吸附性能的影响。如图 7b 所示:吸附容量随着时间的延长先增大后趋于平缓,当吸附时间为 60 min 时,吸附容量接近最大值,之后随着时间的延长吸附容量变化不大。这是因为随着时间的延长,溶液中亚甲基蓝与 PA-WF 接触的时间也越长,在初始时,PA-WF 对亚甲基蓝的吸附容量增加迅速,因为此时 PA-WF 上的吸附位点较多。

随着吸附的进行,吸附位点缓慢减少,PA-WF 的吸附容量增速也减慢。由于亚甲基蓝质量浓度与 PA-WF 表面亚甲基蓝质量浓度差越来越小,传质推动力减弱,吸附速率降低。因此,吸附体系的最佳吸附时间为 60 min。

吸附动力学主要描述的是吸附速率的快慢,通过动力学模型对得到的数据进行拟合,可以从中探讨其吸附机理。为了得到最合适的吸附动力学模型,本试验分别采用最常用的两种吸附动力学模型,如图 9 所示的准一级动力学方程和准二级动力学方

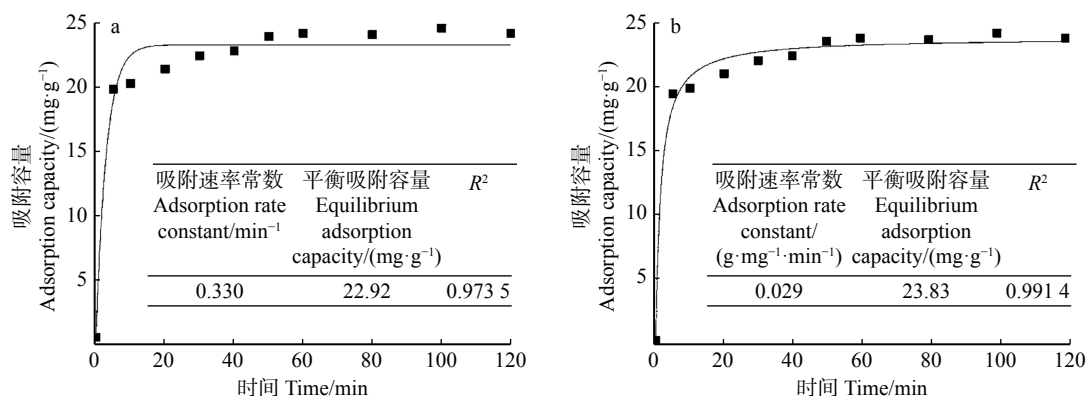


图9 准一级动力学方程(a)与准二级动力学方程(b)拟合结果

Fig. 9 Fitting results of Pseudo-first-order model(a) and Pseudo-second-order model(b)

程对 PA-WF 吸附亚甲基蓝的过程进行分析。

拟合结果和相关参数见图9,在相关系数上,不同亚甲基蓝初始质量浓度下准二级动力学模型 R^2 均高于准一级动力学模型,且 $R^2 > 0.99$ 。根据准一级动力学、准二级动力学模型计算后所得的平衡吸附容量分别为22.92和23.83 mg/g。实际测得最大吸附容量的值为23.97 mg/g,与准二级动力学模型计算后所得吸附容量更为接近。由此可知:相比于准一级动力学模型,吸附过程更符合准二级动力学模型。由于准二级动力学方程能够描述吸附的表面吸附和粒子内扩散等所有过程,涉及共价键的形成和离子的交换,表明PA-WF对亚甲基蓝的吸附以离子交换的化学吸附为主^[34]。

3 结 论

以植酸为改性剂接枝木粉制备了一种对亚甲基蓝染料有良好吸附效果的木粉基吸附剂。探究了植酸和木粉质量比、尿素和木粉质量比、反应时间、反应温度对木粉接枝率的影响,以及不同条件下木粉吸附容量变化,分析吸附机理。研究结果表明:

(1)当植酸、尿素和木粉质量比为25:3:50、反应温度70℃、反应时间3h时,木粉的接枝率最大为11.31%。

(2)SEM-EDS、ATR-FTIR和XRD分析表明植酸已成功接枝到木粉上,且由BET测试结果证实改性后木粉的比表面积、平均孔径与孔体积均增加,均有利于提升木粉的吸附容量。

(3)杉木木粉对亚甲基蓝染料有一定的吸附性。经过植酸接枝改性后,在接枝率为8.04%时吸附容量提升至原来的114.57%,达到22.53 mg/g,随着亚甲基蓝初始质量浓度的提升,其最大吸附容量可达到37.11 mg/g。经过植酸改性后的木粉是一种去除亚甲基蓝的新型环保吸附剂。

(4)通过拟合吸附等温方程和吸附动力学方程,发现制备的改性木粉符合Langmuir等温方程和准

二级动力学方程,推测其吸附过程属于存在离子交换的单分子层化学吸附。

本研究成功制备了植酸改性木粉,将其用于染料吸附表现良好,原料来源环保,可作为绿色环保型木粉基吸附剂使用,为木粉高值化利用提供了一种新的思路。

参 考 文 献

- [1] 卢俊. 废弃木质材料制备高性能复合材料工艺研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
Lu J. Research on preparation of high performance composite materials by waste wood materials [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [2] 王静. 中国环境规制对木材加工业参与全球价值链的影响 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
Wang J. The impact of Chinese environmental regulations on wood processing industry's participation in global value chains [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [3] Nan S, Wang T, Liu C. Preparation, characterization and photocatalytic study of wood-flour/ β -cyclodextrin/ TiO_2 hybrid composite [J]. *Wood Science and Technology*, 2016, 50(6): 1243-1260.
- [4] Chen C J, Hu L B. Nanoscale ion regulation in wood-based structures and their device applications [J/OL]. *Advanced Materials*, 2020 [2021-02-11]. <http://doi.org/10.1002/adma.202002890>.
- [5] 牛增元, 罗析, 叶曦雯, 等. 高效液相色谱-质谱法测定电子电气产品塑料部件中偶氮染料释放的致癌芳香胺 [J]. *色谱*, 2014, 32(1): 34-39.
Niu Z Y, Luo X, Ye X W, et al. Determination of carcinogenic aromatic amines derived from azo colorants in plastic components of electrical and electronic products by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(1): 34-39.
- [6] Ou J H, Yan J J, Xu T, et al. Fabrication of nickel-iron layered double hydroxides using nickel plating wastewater via electrocoagulation, and its use for efficient dye removal [J/OL]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021 [2021-02-12]. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116246>.
- [7] Gupta V K, Pathania D, Agarwal S, et al. Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light [J]. *Journal of Hazardous*

- Materials, 2012, 243: 179–186.
- [8] Deepak P, Sharma S, Singh P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: S1445–S1451.
- [9] Islam M R, Mostafa M G. Characterization of textile dyeing effluent and its treatment using polyaluminum chloride[J]. *Applied Water Science*, 2020, 10: 119.
- [10] Donkadokula N Y, Kola A K, Ifiat N, et al. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19(3): 543–560.
- [11] Ilgin P, Ozay H, Ozay O. Selective adsorption of cationic dyes from colored noxious effluent using a novel N-tert-butylmaleamic acid based hydrogels[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 142: 189–198.
- [12] Yazidi A, Sellaoui L, Dotto G L, et al. Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: application of advanced statistical physics models[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 283: 276–286.
- [13] Si H Y, Wang T, Xu Z W. Biosorption of methylene blue from aqueous solutions on β -cyclodextrin grafting wood flour copolymer: kinetic and equilibrium studies[J]. *Wood Science and Technology*, 2013, 47(6): 1177–1196.
- [14] Tumlos R, Ting J L, Elias O, et al. Results of the study of chemical-, vacuum drying- and plasma-pretreatment of coconut (*Cocos nucifera*) lumber sawdust for the adsorption of methyl red in water solution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205: S425–S429.
- [15] 陈光浩. 杉木木屑对水中亚甲基蓝及刚果红的吸附性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- Chen G H. Adsorption characteristics of methylene blue and congo red on fir sawdust[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [16] 蔡静. 改性木屑的制备及其对铜离子的吸附研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- Cai J. The modification of sawdust and adsorption of copper ion from aqueous solution[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [17] 柏松, 冯亚娥, 骆斌, 等. 桉木木屑对废水中 Hg^{2+} 的静态吸附[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(2): 973–976.
- Bai S, Feng Y E, Luo B, et al. Static adsorption of Hg^{2+} from waste water by alder sawdust[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(2): 973–976.
- [18] Tan Y, Wang K L, Yan Q, et al. Synthesis of amino-functionalized waste wood flour adsorbent for high-capacity Pb(II) adsorption[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 10475–10484.
- [19] Kalavathy M H, Karthikeyan T, Rajgopal S, et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H_3PO_4 -activated rubber wood sawdust[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(2): 354–362.
- [20] Cheng X W, Guan J P, Chen G Q, et al. Adsorption and flame retardant properties of bio-based phytic acid on wool fabric[J]. *Polymers*, 2016, 8(4): 122.
- [21] Wang H, Wen X, Yang F, et al. Preparation of a novel two-dimensional carbon material and enhancing Cu(II) ions removal by phytic acid[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77: 472.
- [22] You H, Chen J C, Yang C, et al. Selective removal of cationic dye from aqueous solution by low-cost adsorbent using phytic acid modified wheat straw[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 91–98.
- [23] Cheng X W, Guan J P, Tang R C, et al. Phytic acid as a bio-based phosphorus flame retardant for poly(lactic acid) nonwoven fabric[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 124: 114–119.
- [24] Shao L, Li Y, Ma Z L, et al. Highly sensitive strain sensor based on a stretchable and conductive poly(vinyl alcohol)/phytic acid/ NH_2 -POSS hydrogel with a 3D microporous structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 26496–26508.
- [25] 黄国红, 敖日格勒, 冯玉, 等. AFM 及其在植物纤维分析方面的应用[J]. *中华纸业*, 2009, 30(15): 69–72.
- Huang G H, Aorigele, Feng Y, et al. A review on AFM and its application to the analysis of plant fiber[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2009, 30(15): 69–72.
- [26] Schwanninger M, Rodrigues J C, Pereira H, et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, 36(1): 23–40.
- [27] Olga D, Dmitry S. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy[J]. *Macromolecular Symposia*, 2008, 265(1): 61–68.
- [28] 孙克时, 李志强, 张淑玲, 等. 水溶液共聚法合成耐盐性高吸水性树脂[J]. *化学与粘合*, 2000(3): 105–107, 126.
- Sun K S, Li Z Q, Zhang S L, et al. Preparation of resins salt resisting and high water absorbing by water solution copolymerization[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2000(3): 105–107, 126.
- [29] Nguyen T M, Chang S, Condon B, et al. Thermal decomposition reactions of cotton fabric treated with piperazine-phosphonates derivatives as a flame retardant[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 122–129.
- [30] Zhang L C, Yi D Q, Hao J W, et al. One-step treated wood by using natural source phytic acid and uracil for enhanced mechanical properties and flame retardancy[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(3): 1176–1186.
- [31] Cave I D. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood[J]. *Wood Science and Technology*, 1997, 31(4): 225–234.
- [32] 彭雄. 纤维素吸附材料的制备及其对六价铬和对氨基苯磺酸吸附性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- Peng X. Preparation of cellulose adsorbent materials and study on their adsorption performance towards hexavalent chromium and *p*-arsanilic acid[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [33] 王洪杰, 兰依博, 李晓东. $KMnO_4$ 改性稻壳、稻秆水热炭吸附染料的研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(6): 1344–1350.
- Wang H J, Lan Y B, Li X D. Hydrothermal synthesis of $KMnO_4$ modified rice husk and rice straw and its adsorption properties[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1344–1350.
- [34] 徐金宝, 董文艺, 王宏杰, 等. $KMnO_4$ 改性活性炭对臭气中甲硫醇的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(6): 1570–1578.
- Xu J B, Dong W Y, Wang H J, et al. Adsorption characteristics of methyl mercaptan in odor by $KMnO_4$ modified activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(6): 1570–1578.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 赵广杰)