

天然有机纳米复合材料的重金属离子吸附应用

成丽媛,王艺玮,孙峰,聂渡,戴家木*,张伟,张瑜,李素英

(南通大学 纺织服装学院,江苏 南通 226019)

摘要:对纤维素、壳聚糖、海藻酸钠、蛋白质的纳米复合材料在重金属离子吸附领域的前沿研究进行了综合介绍,总结了其在重金属离子吸附领域的应用现状,并做出展望。

关键词:重金属离子吸附;纳米材料;改性

中图分类号:TQ424; X703

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)08-0004-04

重金属污染的处理,一直都是难题。以各种形态存在的重金属,进入生态系统后就会随着食物链发生富集、迁移。被汞(水银)、镉、铅、铬、砷等生物毒性显著的重元素污染的水,即使污染程度低,也可在藻类和底层泥沙中富集,被鱼和贝类的体表吸附,这些重金属难以被生物降解,却能在食物链的生物放大作用下,通过食物链浓缩,成千百倍地富集,最后进入人体。如日本的水俣病^[1],就是因为制造工业排放的废水中含有汞,通过食物链在人体中富集,经过生物作用变成有机汞。重金属在人体内不仅可以和蛋白质及酶等发生强烈的相互作用,使它们失去活性,还可以在人体的某些器官中累积,造成慢性中毒。

处理废水中的重金属离子成为生态环境治理的应有之义。重金属离子废水的处理方法主要为氧化还原法、化学沉淀法、离子交换树脂法、生物化学法和吸附法等。一般通过化学沉淀法、氧化还原法,溶液中的金属离子会转化为不溶的物质析出,从而实现分离;而离子交换树脂法、吸附法、生物化学法和离子交换树脂法则是在不改变金属离子化学形态条件下实现缩合分离。

吸附法作为处理重金属污染的一种较为经济的方法,碳材料、介孔材料等很早就应用其中,然而这类没有特异吸附性的材料,总体效率并不高。此外,二次污染和成本问题也亟待解决。

近年来随着纳米技术的兴起,很多研究者尝试将天然有机材料与纳米技术相结合,致力于开发廉价、高效的有机纳米复合吸附剂。

1 纳米复合材料

纳米材料^[2]是指三维空间中至少有一维处于纳米级或者采用尺寸在0.1~100 nm之间的基本单元材料制作而成的材料。纳米材料本身的物理和化学性能有许多特殊性,如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和扩散烧结性能等。广义上其他材料与纳米材料进行复合,形成含有一相纳米尺寸材料的复合体系的材料统称为纳米复合材料。

纳米材料比表面积大,导致和其他原子配位不足,不饱和键及悬键增多,使表面原子具有很高的活性,易与其他原子结合,表现出较强的吸附性能^[3]。纳米材料在重金属离子吸附方面主要是由于粒子表面羟基等活性基团的作用^[4-5],这些活性基团能够与污染物离子键合,形成稳定的结构,从而实现对金属离子的吸附。纳米结构材料可以对吸附的污染物进行较快的质量传递,从而实现对污染物的快速吸附与降解。此外,有研究^[6]指出,纳米复合材料吸附性能与被吸附物种类、浓度有很大关系。纳米材料在制备高性能重金属离子吸附剂方面表现出巨大的潜力^[7]。

2 有机纳米复合材料

储量丰富的天然有机材料,成为了研究者解决二次污染、降低成本的关键。结合纳米技术,将粗犷的原料进行精细加工,一直都是研究的热点。

2.1 纤维素基纳米纤维

天然纤维素是自然界中储量最大的天然生物高分子,具有良好的力学性能、可降解性,同时纤维素含有大量羟基,便于后续多样性功能化的吸附需求,可以进行氧化、酯化、醚化和接枝共聚等改性处理,通过适当的表面官能化制成各样纤维素衍生物,若在化学改性的同时,将纤维素制成纳米尺寸,改善其比表面积、表

收稿日期:2020-03-01;修回日期:2020-04-16

作者简介:成丽媛(1997-),女,本科生,主要研究方向为生物医用非织造材料。

*通信作者:戴家木,博士,讲师,主要研究方向为纳米纤维及生物医用材料, E-mail:jmdai@ntu.edu.cn。

面能、吸附容量等性能,将进一步提高纤维素纤维的吸附能力。

纤维素结晶度大,不溶于一般溶液,因此常以易溶解的纤维素衍生物,如醋酸纤维素、羧基纤维素等为原料,通过适当的加工处理,能够大幅提高其比表面积。臧传锋^[8]以二醋酸纤维素纳米纤维为基材,经过氨基超支化聚合物改性后,对 Cu(II)离子的吸附量由 9.84 mg/g 提升到 22.36 mg/g。贾建茹^[9]以二醋酸纤维素纳米纤维为原料,进行脱乙酰化处理后,再与碳纳米管复合,产物经过 5 次吸附—解吸附试验后,对 Cu²⁺、Pb²⁺ 解吸率分别为 86.14%、93.35%。

除了利用纤维素衍生物,引入羧基、氨基等方法也可大大提高吸附性能。陈培珍等^[10]通过引入羧基得到 Cell-g-SAA 纳米纤维膜,对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的最大吸附容量分别从 51.73 mg/g 和 34.29 mg/g,增加到了 116.41 mg/g 和 51.73 mg/g。Bezerra 等^[11]利用巯基乙胺将纤维素改性,研究了其对水溶液中 Cu²⁺ 的吸附性能,结果改性后的吸附量达到了 0.329 2 mmol/L。

2.2 壳聚糖基纳米纤维

壳聚糖在自然界储量丰富,具有良好的成膜性、生物相容性。由于壳聚糖分子中含有氨基(-NH₂),能与很多重金属离子形成稳定的螯合物,壳聚糖基纳米纤维也可以用于去除重金属离子。

目前关于用壳聚糖纳米纤维材料吸附重金属离子的研究很多,但是还有诸多问题尚待解决。首先是力学性能差,壳聚糖本身易溶胀,会影响重金属离子的扩散,吸附效果有待提高;其次,这些壳聚糖纳米纤维材料未经处理,在酸性条件下效果不理想。研究者采用与其他材料复合、交联聚合、化学改性、接枝改性等方法来改善这些不足。Ichrak Lakhthar 等^[12]制备的壳聚糖/聚氧乙烯纳米纤维,将室温下镍离子的最大吸附量(91.74 mg/g)提高到 75 °C 下 227.27 mg/g。王丽华^[13]以醋酸纤维素为内核,聚己内酯/壳聚糖混合物为外壳,通过改变核溶液的导电性,制备了壳核复合纳米纤维,其对六价铬离子的吸附性显著提高,且在酸性环境中具有良好的耐久性。Yang 等^[14]通过戊二醛交联的壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维,提高了其重金属离子的吸附能力。Manju Rajamani 等^[15]通过一锅法合成了壳聚糖基纳米复合材料,Cd(II)的平均去除率达到 99.54%,Pb(II)的平均去除率为 98.84%,Hg(II)的平均去除率为 67.58%。Alshiana Refaat Alawady 等^[16]将羧基化碳纳米管/甲壳素纳米复合材料作为聚砜膜

的选择截流层,提高膜对金属离子的截留率,在 pH 值为 6~8 的范围内,CNTs/CHIT/PS 和 CNTsCOOH/CHIT/PS 膜对 Co²⁺ 的截留率分别达到 92.2% 和 89.6%。

2.3 海藻酸钠纳米纤维

海藻酸钠中存在着一定量的羟基和羧基,可以捕捉游离的重金属阳离子,进行配位聚合和离子交换,以达到吸附废水中重金属离子的效果。

但是随着吸附的重金属阳离子物质的量增加,物质随之变为凝胶状,其吸附效果也会随之下降,有研究^[17]表明,pH 值为 5 左右时,海藻酸钠对铜离子有较高的吸附效率,约为 85.3%,是一种较为理想的污水吸附材料。Majidnia Z 等^[18]将 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 制成的磁赤铁矿纳米纤维与海藻酸钠和 PVA 复合,将其对重金属离子的吸收率提高到 71%,甚至达到 91%。Xiao Jiang 等^[19]利用海藻酸盐研制出一种新型核/壳型吸附剂,测定了 Cr(VI)、Pb(II)和 Cu(II)的最大吸附容量分别为 497.1、535.6 mg/g 和 163.7 mg/g。经过 10 次吸附后,去除率保持在 80%。Huixue Ren 等^[20]以海藻酸钠和羧甲基纤维素钠为原料,通过共混和多次交联,制备了海藻酸钠—羧甲基纤维素凝胶微珠,在优化条件下,对 Pb(II)的吸附率超过 99%。

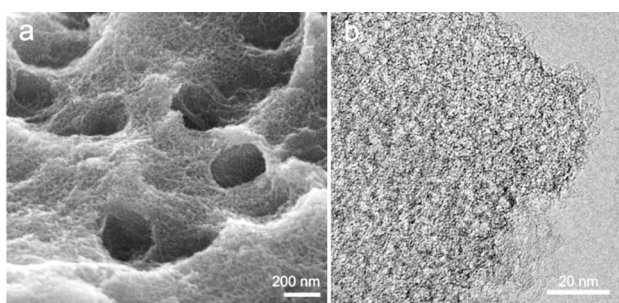
2.4 蛋白质类

蛋白质是毛发的主要成分,结构中含有众多官能团,如酰胺基、氨基、二硫键等,这些官能团可以与废水中的重金属离子进行配位络合,形成沉淀析出,从而实现分离。而吸附之后的角蛋白纤维可以在酸性条件下进行解吸,解吸之后的蛋白纤维可以再次利用^[21]。

在现有的研究中,角蛋白多与一些热塑性高聚物混合,不仅赋予杂化膜以优异的机械性能,而且角蛋白分子链上的活性基团也为离子吸附提供了活性位点。王闻宇等^[22]将从羊毛中提取的角蛋白与聚对苯二甲酸乙二醇酯复合制备纳米纤维膜,发现在酸性条件下,加入角蛋白可使纤维膜对铬离子的最大吸附容量提高 3 倍以上,达到 78.82 mg/g;林燕萍等^[23]将壳聚糖与羊毛角蛋白共纺,主要致力于两者比例的探究,发现当壳聚糖固含量在 10%~15%时,纤维膜对铜离子的吸附性能较好。

丝素蛋白(SF)是从蚕丝中提取的天然高分子纤维蛋白,有着良好的机械性能,丝素蛋白中含有甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸等 18 种氨基酸,而这些极性氨基酸在重金属离子吸附中起主要作用^[24]。

然而,丝素蛋白纳米纤维的机械性能存在的一些缺陷,如干的丝素蛋白纳米纤维又硬又脆,难以控制降解速率。为了解决这些问题,许多科研工作者将它与其他材料进行共混纺丝^[25]。Chang等^[26]通过将羊角质(WK)和蚕丝蛋白进行共混,利用静电纺丝法获得了WK/SF复合纳米纤维膜,该复合纳米纤维膜较羊毛条和滤纸等普通过滤材料有着更高的吸附能力,且在多次循环(解吸和再吸附)后仍有显著的吸附效果。Weitao Zhou等^[27]通过交替沉积带正电的聚乙烯亚胺(PEI)和带负电的SF,制备了涂有PEI膜的纳米纤维丝素蛋白无纺布,显示出比乙醇处理的SF纳米纤维高得多的铜离子吸附能力(图1)。



(a)扫描电镜 (b)透射电镜

图1 蚕茧多孔炭的电镜图像^[28]

3 结语

天然有机材料一直是研究热点,将其与各种新兴技术相结合已经是常态。在现阶段,充分利用天然材料的瓶颈主要是两方面,一是天然材料的性能缺少连续性和稳定性,难以保证产品品质的稳定性;另一方面,目前的研究绝大部分都针对于吸附性能,没能将材料的耐久性问题同实际相结合,没有解决材料这两方面的问题,大规模产业化也就无从谈起。

天然材料本身就具有一些独特的性能和一定的成本优势,伴随着产业在新常态下的精细化需求,随着产业链的逐步完善,精细化生产模式的日渐成熟,将天然有机材料与纳米技术相结合的壁垒终将被打破,天然材料基纳米复合材料在重金属离子的吸附处理领域的兴起是可以预见的。

参考文献:

[1] 许 韞,李积胜.汞对人体健康的影响及其防治[J].国外医学(卫生学分册),2005,(5):278-281.
[2] 方 云,杨澄宇,陈明清,等.纳米技术与纳米材料(I)——纳米技术与纳米材料简介[J].日用化学工业,

2003,(1):55-59.
[3] 范吉祥.新型纳米吸附材料的制备及其在含Cr(VI)有机废水处理中的研究[D].苏州:苏州大学,2018.
[4] 谭丽莎,孙明洋,胡运俊,等.功能化纳米Fe₃O₄磁性材料的制备及其对水中重金属离子的去除[J].化学进展,2013,25(12):2147-2158.
[5] 柏杉山,鲍艳卫,孙秀君,等.纳米吸附性材料去除水环境中污染物的研究进展[J].工业水处理,2016,36(12):1-5,21.
[6] JIAO W, SONG Y, ZHANG D, *et al.* Nanoscale zero-valent iron modified with carboxymethyl cellulose in an impinging stream-rotating packed bed for the removal of lead(II) [J].Advanced Powder Technology,2019,30(10):2251-2261.
[7] 徐铭泽.功能纳米复合材料的制备及其在核废水处理中的应用研究[D].长春:吉林大学,2014.
[8] 臧传锋.纤维素基重金属吸附材料的制备及吸附性能研究[D].苏州:苏州大学,2016.
[9] 贾建茹.醋酸纤维素纳米纤维膜的改性及性能研究[D].天津:天津工业大学,2017.
[10] 陈培珍,刘瑞来,赵璠云,等.丁二酸酐接枝纤维素纳米纤维膜及其重金属离子吸附[J].应用化学,2017,34(8):891-898.
[11] BEZERRA R D S,SILVA M S,FERREIRA F J L, *et al.* Functionalization of cellulose with cysteamine: synthesis, characterization, and adsorption[C]// Materials Science Forum, 2016.
[12] LAKHDHAR I, BELOSINSCHI D, MANGIN P, *et al.* Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions[J].Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3): 3159-3169.
[13] 王丽华.壳聚糖基电纺纤维膜的制备及其对六价铬离子吸附性能研究[D].长春:吉林大学,2018.
[14] YANG J M,FAN C S,WANG N C, *et al.* Evaluation of membrane preparation method on the performance of alkaline polymer electrolyte: Comparison between poly(vinylalcohol)/chitosan blended membrane and poly(vinyl alcohol)/chitosan electrospun nanofiber composite membranes[J].Electrochimica Acta, 2018,266:332-340.
[15] RAJAMANI M, RAJENDRAKUMAR K. Chitosan-boehmite desiccant composite as a promising adsorbent towards heavy metal removal[J].Journal of Environmental Management, 2019,244:257-264.
[16] ALAWADY A R, ALSHAHRANI A A, AOOUAK T A,

- et al.* Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124–267.
- [17] SINGH L, PAVANKUMAR A R, LAKSHMANAN R, *et al.* Effective removal of Cu^{2+} ions from aqueous medium using alginate as biosorbent[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 38(1): 119–124.
- [18] MAJIDNIA Z, IDRIS A, MAJIDNIA Z, *et al.* Evaluation of cesium removal from radioactive waste water using maghemite PVA-alginate beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 372–382.
- [19] JIANG X, AN Q D, XIAO Z Y, *et al.* Versatile core/shell-like alginate@polyethylenimine composites for efficient removal of multiple heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-}): Batch and fixed-bed studies[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 118: 110–126.
- [20] REN H, GAO Z, WU D, *et al.* Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 402–409.
- [21] 马玉单.羊毛角蛋白提取及角蛋白膜对铜离子吸附性能的研究[D].天津:天津工业大学, 2016.
- [22] 王闻宇, 靳 许, 史长曲, 等. 聚酯/角蛋白纳米纤维膜的制备及其铬离子吸附性能[J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(3): 15–21.
- [23] 林燕萍, 杨 陈. 羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜的制备及对铜离子的吸附性能研究[J]. *毛纺科技*, 2018, 46(2): 30–33.
- [24] 周伟涛. 丝素蛋白复合纳米纤维膜的制备及在污水中铜离子的吸附研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- [25] 钱 飞, 刘 艳. 丝素蛋白纳米纤维及其复合材料的制备及应用[J]. *轻纺工业与技术*, 2017, 46(6): 18–20.
- [26] KI C S, GANG E H, UM I C, *et al.* Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 302(1): 20–26.
- [27] ZHOU W, HUANG H, DU S, *et al.* Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption onto novel polyelectrolyte film-coated nanofibrous silk fibroin non-wovens[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345: 160–174.
- [28] SUN J, LI M, ZHANG Z, *et al.* Unravelling the adsorption disparity mechanism of heavy-metal ions on the biomass-derived hierarchically porous carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 615–620.

Application of Natural Organic Nanocomposites in the Adsorption of Heavy Metal Ions

CHENG Li-yuan, WANG Yi-wei, SUN Feng,

NIE Du, DAI Jia-mu*, ZHANG Wei, ZHANG Yu, LI Su-ying

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The research of the nanocomposites of cellulose, chitosan, sodium alginate and protein in the field of heavy metal ion adsorption was introduced. The application status and development prospect of this technology in the field of heavy metal ion adsorption was summarized.

Key words: adsorption of heavy metal ions; nanomaterial; modification

(上接第 3 页)

Research and Application of Negative Ion Functional Textiles

YANG Shu-bin^{1,2}, LIU Min², CAO Xue^{1,2}, LIU Jian-fei^{1,2},

ZHOU Yuan-you¹, ZUO Lu-chuan², LIANG Qian-qian^{1,2,*}

(1. National Insulation Engineering Technology Research Center, Mianyang 621024, China;

2. Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621024, China)

Abstract: The production and efficacy of negative ions, the types of negative ion releasing materials, the preparation method of negative ion textiles, and the application of negative ion textiles in air purification, water purification, and human health care were introduced.

Key words: negative ion; textile; preparation; application