

纳米纤维素重金属离子吸附材料研究进展

白盼星, 陈 胜, 郑庆康

(四川大学 轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

摘要: 重金属离子广泛存在于制革、印染、电镀等行业排放的废水中, 这些离子大多具有毒性和致癌性, 且不可被生物降解而易在环境和生物体中大量积聚。纳米纤维素具有可降解、可再生、高比表面积、高孔隙率、高吸水性和高反应活性等特性, 近年来成为吸附材料领域的研究热点。综合介绍了纳米纤维素吸附材料的制备及其在重金属离子吸附方面的应用研究进展。

关键词: 纳米纤维素; 吸附材料; 重金属离子; 废水

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2015)06-0001-06

从环境污染角度讲, 重金属主要是指生物毒性显著的一些元素, 常见的包括铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、汞(Hg)、锌(Zn)等^[1-2]。重金属企业、制革、电镀、纺织、印染等行业排放的工业废水中均含有大量的重金属离子, 排入水体后, 这些重金属离子不能被微生物降解, 经过迁移在环境和生物体内聚集, 给生态系统和人体健康造成巨大的伤害。因此, 重金属污染问题已经成为近年来危害较大的水污染问题之一^[3]。目前, 国内外重金属离子废水的处理方法主要有离子交换法、化学沉淀法、反渗透法、膜分离法、电化学法和吸附法等^[4]。在这些处理方法中, 吸附法由于具有操作简单、可吸附污染物范围广、吸附剂种类多且可循环使用等优点^[5], 被认为是最有效和最经济的方法之一^[6]。传统的吸附剂在处理重金属废水方面的工艺已经比较成熟, 但仍表现出运用成本高、去除低浓度重金属离子的能力不强的缺陷^[7-8], 因此开发和研究更加易于制备、廉价、高效、可重复使用的吸附材料是目前科研工作者的主要研究方向。

天然纤维素是自然界中分布最广、储量最大的天然生物高分子, 是构成植物细胞壁的基础物质。纤维素分子结构中含有大量的羟基, 且可用酸类、有机化合物等对纤维素表面进行改性^[9], 引入新的化学活性基团来提高纤维素的吸附性能^[10]。而若将纤维素降低到纳米尺寸, 使其具有纳米材料的高比表面积、高表面能等独特性能, 吸附能力会进一步提高。纳米纤维素吸附材料相比于传统的吸附剂, 还具有资源丰富、可降

解、可再生、生物相容性等特性, 目前已成为国内外的研究热点。现主要介绍近年来基于纳米纤维素的重金属吸附材料的制备及其在吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子方面的应用。

1 纳米纤维素吸附材料的制备

纳米纤维素是至少有一维尺度为 1~100 nm 的纤维素纳米材料, 通常可分为三类: 纳米纤维素晶体(晶须)、纳米纤维素纤维和纳米纤维素复合物^[11]。常用的纳米纤维素制备的方法有化学水解法、物理机械法、化学人工合成法、生物细菌合成法和静电纺丝法等。在将纳米纤维素作为吸附材料的研究中, 除了利用其高比表面积和表面羟基外, 还有多种方法可进一步提高其吸附性能, 如将所得纳米纤维素进行表面化学改性或制备成气凝胶材料^[12]、膜材料^[13]、杂化材料^[14]等。纳米纤维素吸附材料按照制备方法大致可以分为 4 类。

1.1 表面化学改性制备纳米纤维素吸附材料

纳米纤维素表面具有大量羟基, 易于改性。针对不同的吸附对象, 将纳米纤维素进行选择性表面化学改性可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。纤维素的化学改性主要包括直接改性和接枝改性^[15]。直接改性是指向纤维素骨架引入功能性基团来改善纤维素的性质, 包括氧化、酯化、醚化和卤化等。接枝改性是指纤维素通过自由基聚合、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)等聚合方式得到多种功能化材料^[16]。

1.2 纳米纤维素气凝胶吸附材料

气凝胶是在保持凝胶三维网络结构不变条件下,

收稿日期: 2015-08-31

基金项目: 四川省科技计划项目(2014JY01460); 国家级大学生创新创业训练项目(201510610087)

作者简介: 白盼星(1992-), 女, 本科在读, 主要从事功能纳米材料的研究, E-mail: 1803698640@qq.com.

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^[17-19]。气凝胶具有高比表面积、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^[20-21]。纤维素气凝胶兼具天然可再生高分子及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新一代气凝胶材料^[22],除了具有气凝胶的普遍特性之外,还具有韧性好、易加工、亲水性强等特性。纤维素气凝胶通常的制备过程为:首先通过溶解分散、再生、得到纤维素凝胶,然后通过冷冻干燥或超临界 CO₂ 干燥后得到^[20,22]。纳米纤维素在纳米尺度上特殊的物性,使其气凝胶拥有极高的孔隙率、超低的密度、极高的比表面积,因此具有更加优异的吸附性能。

1.3 纳米纤维素膜吸附材料

纳米纤维膜作为吸附材料不仅易于分离再生和回收利用,而且具有较高的比表面积和孔隙率,纤维表面暴露出更多的功能基团,能明显增加纤维表面对重金属离子的吸附位数量,从而显著提高材料对重金属离子的吸附性能^[23]。静电纺丝法可简单有效地制备直径为微米级和纳米级的连续纤维膜^[24-25]。由于纤维素仅可溶解于有限的几种溶剂中,且溶解时间较长,溶解过程容易发生糖苷键的断裂,因此,常以易溶解的纤维素衍生物如醋酸纤维素^[26]、羟甲基纤维素^[27]等为原料,经过静电纺丝将其制备成纳米纤维膜,增大其比表面积,在有限的体积中为重金属离子的吸附提供充足的空间,并在纤维膜表面引入功能性基团,可进一步提高其对重金属离子的吸附^[28]。

1.4 基于纳米纤维素的有机-无机杂化吸附材料

无机纳米相-纳米纤维素杂化纳米材料因兼具了纳米纤维素和无机纳米材料单一组分的性能优点,在光电、催化、吸附等领域有重要应用,引起了人们的广泛关注^[29]。利用溶胶-凝胶法、共混法、插层法、仿生矿化法和模板组装等方法可制备纤维素有机-无机杂化纳米材料。有研究表明,某些氧化物如 R-POSS、TiO₂^[30]、Fe₃O₄^[31]、Fe₂O₃^[32]与纳米纤维素形成杂化材料后,可吸附废水中的重金属离子。

2 纳米纤维素吸附材料对重金属离子的吸附

2.1 对 Cu²⁺ 的吸附

工业电镀、钢铁生产、有色金属制造等产生的废水中含有大量的 Cu²⁺,这不仅会造成铜资源的消耗,而且如果被人体接触或吸收会引发皮炎和湿疹、失眠、肝

损伤和溶血性贫血等疾病。邹瑜等^[33]研究了由葡萄糖杆菌产生的细菌纤维素对 Cu²⁺ 的吸附。发现直径为 60~80 nm 的细菌纤维素可以快速吸附 Cu²⁺,吸附过程在 60 min 达到吸附平衡。马波等^[34]采用乙二胺对细菌纤维素进行表面改性制得了易解吸、可再生性好的乙二胺螯合细菌纤维素 Cu²⁺ 吸附材料。在 Cu²⁺ 质量浓度为 100 mg/L 时,乙二胺螯合细菌纤维素在 25 min 内便可达到吸附平衡,最终的吸附容量可达到 8.993 mg/g,这比乙二胺螯合棉纤维^[35]的吸附容量增大大约 75%。Zhang 等^[36]以竹浆粕为原料,采用剪切匀质和超声结合的方法制得了竹纤维素纳米纤维(BCN),并通过自由基接枝共聚反应分别将聚丙烯酸(PAA)和聚丙烯酸/腐植酸钠(PAA/SH)接枝到 BCN 表面,得到 BCN-g-PAA 和 BCN-g-PAA/SH,平衡吸附量分别为 46.528、45.376 mg/g,其吸附性能较改性前大幅度提高。叶代勇等^[37]和伊双莉^[38]也通过接枝共聚的方法,将丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)接枝到纳米纤维素晶须表面,制得了对 Cu²⁺ 有很好吸附性能的纳米纤维素吸附材料。其中伊双莉利用紫外光接枝聚合的方法制得的改性纳米纤维素晶须对 Cu²⁺ 的最大吸附容量达到 124 mg/g,吸附行为符合 Langmuir 准二级动力学模型,并且吸附剂具有很好的再生性能。他们的研究表明,由于纳米纤维素晶须具有极小的尺寸,较高的比表面积,改性后可以制得吸附性能极好的吸附材料。H.Schaqui 等^[39]报道了一种新颖的方法,他们从自然界土壤吸附污染物的原理中受到启发,采用季铵盐将纸浆纤维素醚化使其带上正电荷,再通过机械分解作用得到高比表面积的纤维素纳米纤维(CNF),再利用带正电荷的 CNF 吸附腐殖酸 HA 形成复合物,将复合物冷冻干燥制备了多孔泡沫。该泡沫具有高孔隙率和较大的孔洞尺寸,加上表面腐殖酸对重金属离子的亲和性,其可用来吸附 Cu²⁺,同时也可以吸附阳离子染料。

2.2 对 Pb²⁺ 的吸附

Pb²⁺ 来源于制革行业、冶炼行业、电池行业、烷基铅厂和制酸工业等,会通过尘埃、饮水及食物链的累积作用进入到人或者动物体内,严重损坏神经系统、血液系统和生殖系统,被列为水体中优先控制的污染物之一。Chen 等^[40-41]研究了细菌纤维素(BC)、羧甲基化的细菌纤维素(CM-BC)和偕胺肟基细菌纤维素(Am-BC)对 Pb²⁺ 的吸附,经表面改性的细菌纤维素多孔网状结构保持完整,改性后对 Pb²⁺ 的吸附能力有显著的

提升,三者对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 22.56、60.42、67 mg/g。Shen 等^[42] 也采用二亚乙基三胺对细菌纤维素进行表面改性制得氨基化细菌纤维素(EABC),EABC 对 Pb^{2+} 的最大吸附量达到 87.41 mg/g。Wang 等^[43] 仍以细菌纤维素作为基体,采用浸涂-交联的方法将聚乙烯亚胺(PEI)涂覆到细菌纤维素纳米纤维膜上,制得的 BC@PEI 纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附性能优异,当 Pb^{2+} 初始值为 550 mg/g 时,吸附量可达 130 mg/g,且其吸附量在三次循环后仍可超过 90%。Zhou 等^[44] 采用瞬时凝胶的方法将壳聚糖(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。研究表明:复合水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量可达 171.0 mg/g,比未添加 CCNFs 的 m-CS/PVA 水凝胶微球增加 53.4 mg/g;而且 m-CS/PVA/CCNFs 水凝胶微球可再生,四次循环使用后仍可保持 90% 的 Pb^{2+} 吸附率。

2.3 对 Cd^{2+} 的吸附

Cd^{2+} 来源于皮革厂、颜料厂、石油化工厂和电镀厂。镉在人体内会取代钙形成镉硫蛋白,会引起新陈代谢不良、分泌失调、贫血、骨质疏松、肾炎、神经痛等症状,严重的会使得肝肾等发生病变以致死亡。鲁敏等^[45-46] 以木葡糖酸醋杆菌为菌株制备了细菌纤维素(BC),以 BC 和纳米 Fe_3O_4 为原料,采用共混沉淀法制备了新型的 BC 负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂(NFBC);还通过化学改性制备了表面氨基化的细菌纤维素(amino-BC),并用于吸附重金属离子 Cd^{2+} ,其吸附符合二级反应动力学特征和 Langmuir 吸附等温方程。NFBC 和 amino-BC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 27.97、52.09 mg/g,较纯 BC 分别提高了约 40%、160%,吸附能力大大提高。Stephen 和 Xiang 均采用静电纺丝的方法制备了醋酸纤维素纳米纤维膜,并对其进行不同改性得到了纳米纤维素膜吸附材料。Stephen 将醋酸纤维素纳米纤维膜进行脱乙酰化处理和丁二酸酐改性后,对 Cd^{2+} 的吸附量为 272.008 mg/g。Xiang 用巯基乙酸对醋酸纤维素和聚乙烯吡咯烷酮复合膜进行改性引入巯基,对 Cd^{2+} 的吸附量为 34.70 mg/g。Yu 等用酸水解医用脱脂棉得到纤维素纳米晶须(CNCs),经丁二酸酐酯化改性得到 SCNCs,将其经饱和 $NaHCO_3$ 溶液处理后得到含钠的纳米吸附剂(NaSCNCs),这三种物质对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 1.9、259.7、344.8 mg/g,其中 NaSCNCs 的吸附机理为离子交换,其吸附速

率与吸附量最大,是一种很有潜力的 Cd^{2+} 吸附剂。

2.4 对 Cr^{6+} 的吸附

铬离子的污染主要来源于制革、电镀、冶金、印染和化工等行业排放的废水。铬在水中通常以 Cr(VI) 或 Cr(III) 形式出现,Cr(III) 为人体必需的微量元素,对人体几乎没有危害。Cr(VI) 具有很强的毒性,对呼吸道、消化道有刺激、诱变和致癌作用。Lu 等^[47] 以细菌纤维素(BC)为原料,制备了氨基磺酸铵-细菌纤维素(ASBC),即在 BC 分子结构中引入了氨基、磺酸基等对吸附更有利的基团,对 Cr(VI) 的最大吸附量为 22.73 mg/g,相比于 BC 吸附量和吸附速率均大大提高。这也表明, $-NH_3^+$ 比 $-OH_2^+$ 对 Cr(VI) 的络合能力大。连媛等利用静电纺丝技术制备了醋酸纤维素和聚乙烯吡咯烷酮纳米纤维膜。此纤维膜材料经水和 NaOH 处理后,去除了聚乙烯吡咯烷酮,脱乙酰化后进一步在表面接枝氨基($-NH_2$)。发现在 pH=2、吸附振荡时间为 240 min 时,对 Cr(VI) 的吸附达最大量 55.55 mg/g。Rui 等通过 TEMPO 氧化法制备了超细纳米纤维素,经半胱氨酸表面处理后,得到硫醇表面功能化纳米纤维素,再与静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维热交联,制备了改性纳米复合膜。该复合膜有高比表面积,且含较多硫醇基团,因而对 Cr(VI) 具有很好的吸附能力,在 15~20 min 内便可达到最大吸附量 87.5 mg/g;且性能稳定,有高重复利用性。Xu 等发现纤维素纳米纤维与 2,3 环氧丙基三甲基氯化铵在碱性环境中发生化学反应后,得到了季氨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。在 50 min 内,1 g 水凝胶就可以清除 1 L Cr(VI) 含量为 1 mg/L 水溶液中的 Cr(VI),最终平衡吸附量为 17.66 mg/g。且吸附过程简单高效,水凝胶也表现出优异的可重复利用性。他们的研究表明,纳米纤维素吸附材料的开发过程中将化学改性、静电纺丝等方法结合起来,能较大幅度地提高其吸附性能。

2.5 对 Ni^{2+} 的吸附

Ni^{2+} 主要来源于工业酸洗废水和电镀废水。镍是常见的致敏性金属,镍离子可通过毛孔和皮脂腺渗透到皮肤里面去,从而引起皮肤过敏发炎。刘鹤等以纳米纤维素晶体为稳定剂,通过水热合成法制备了氧化铁与纳米纤维素晶体的复合物,制备了纳米纤维素与金属氧化物的杂化材料。并研究了 CN_s 与 CN_s/Fe_2O_3

对 Ni^{2+} 的吸附性能。在浓度为 4.653 mg/L 的条件下,经 120 min 吸附后,两种物质对 Ni^{2+} 的吸附量分别为 2.457、2.496 mg/g,表明氧化铁的加入对纳米纤维素晶体的吸附性能提高较小。但 Xie 等通过交联反应合成了含反应功能基团的活性多面体低聚倍半硅氧烷(R-POSS)的纳米纤维素杂化材料,对 Ni^{2+} 的最大吸附量可达 8.183 3 mg/g。其吸附过程符合 Langmuir 等温方程。Maatar^[48] 将纤维素纳米纤维冷冻干燥制备了纳米纤维素气凝胶(NFC-aerogel),再与甲基丙烯酸和马来酸接枝共聚,得到 NFC-MAA-MA 纳米复合气凝胶。其可高效吸附重金属离子,对 Ni^{2+} 的最大吸附量为 117 mg/g,明显高于前面几种方法。

2.6 对其他重金属离子的吸附

除了上述重金属离子外,基于纳米纤维素的吸附材料对 Zn^{2+} ^[49-50]、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} ^[51]、 Ag^+ ^[52]、 Mn^{2+} ^[53]、 Hg^{2+} 的吸附也有广泛的研究。

3 结语

纳米纤维素经化学改性或与其他材料复合制备而成的吸附材料,相比于传统的吸附材料,具有吸附容量大、可再生、可降解、对环境友好等优点,在各种吸附材料中,基于纳米纤维素的复合纤维膜、气凝胶和杂化材料是目前的研究热点,在工业废水处理和环保领域将具有巨大的应用前景。为了开发出高效的纳米纤维素吸附材料,并进行广泛的推广应用,首先,需要研发出高效便捷、绿色无毒、低能耗的纳米纤维素的制备方法;第二,纳米纤维素重金属吸附材料的再生重复使用性能值得深入研究;第三,不同类型纳米纤维素重金属离子吸附材料的吸附及解析机理有待深入研究。

参考文献:

[1] 田野,孟令蝶,吴敏,等. 纤维素基吸附剂——绿色、经济的水处理材料[J]. 环境化学,2011,30(1):326-330.

[2] 姜娜. 吸附法去除废水中重金属研究进展[J]. 江西化工,2014,(1):81-83.

[3] Srivastava N K, Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 1-8.

[4] Yu X, Tong S, Ge M, *et al.* Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(5): 933-943.

[5] Ali I. New generation adsorbents for water treatment[J].

Chemical Reviews, 2012, 112(10): 5 073-5 091.

[6] 刘志明. 纳米纤维素功能材料研究进展[J]. 功能材料信息,2013,(5):35-42.

[7] 王秀莉,尚玉俊,宋丹丹. 新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理,2014,34(7):5-9.

[8] 王未君,耿存珍. 吸附材料处理重金属废水的研究进展[J]. 环境科技,2014,27(1):26-31.

[9] Wu C H, Kuo C Y. Removal of copper by surface-modified celluloses: kinetics, equilibrium, and thermodynamics[J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 55(5): 1 254-1 263.

[10] 张秀兰,贾鑫,鲁建江. 高分子材料在重金属吸附中的研究进展[J]. 工业水处理,2015,35(6):19-22.

[11] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展,2007,19(10): 1568-1575.

[12] Xu H, Long C, Wang Y, *et al.* Aerogels from quaternary ammonium-functionalized cellulose nanofibers for rapid removal of Cr(VI) from water[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(20): 683-687.

[13] Rui Y, Aubrecht K B, Ma H, *et al.* Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption[J]. Polymer, 2014, 55: 1 167-1 176.

[14] Xie K, Jing L, Zhao W, *et al.* Adsorption removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from waste water using nano-cellulose hybrids containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 2 864-2 868.

[15] 伊双莉,叶代勇. 纳米纤维素吸附剂的研究进展[J]. 化工新型材料,2015,43(1):17-20.

[16] Roy D, Semsarilar M, Guthrie J T, *et al.* Cellulose modification by polymer grafting: a review[R]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 2 046-2 064.

[17] Gesser H D, Goswami P C. Aerogels and related porous materials[J]. Chemical Reviews, 1989, 89(4): 765-788.

[18] Hüsing, Nicola, Schubert, Ulrich. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1998, 37(1-2): 22-45.

[19] Tan C Fung, B M Newman, J K Vu C. Organic aerogels with very high impact strength[J]. Adv Mater 2001, 13(9): 644-646.

[20] 张金明,张军. 基于纤维素的先进功能材料[J]. 高分子学报,2010,28(12):1376-1398.

[21] Zheng Q, Cai Z, Ma Z, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors[J]. ACS Ap-

- plied Materials & Interfaces, 2015, 7(5): 3 263–3 271.
- [22] 马书荣, 米勤勇, 余 坚, 等. 基于纤维素的气凝胶材料[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 796–809.
- [23] 闫成成, 贾永堂, 曾显华, 等. 静电纺纳米纤维膜用于重金属离子吸附的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(9): 139–143.
- [24] Stephen M, Catherine N, Brenda M, *et al.* Oxolane-2,5-dione modified electrospun cellulose nanofibers for heavy metals adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 922–927.
- [25] Tian Y, Wu M, Liu R, *et al.* Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 743–748.
- [26] 连 媛, 王红梅, 庞 明. 原子吸收光谱法研究纳米纤维膜对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 129–133.
- [27] 林晓艳, 陈 哲, 李 莹, 等. 用于重金属离子吸附的改性纤维素/聚乳酸纳米纤维复合膜制备方法[P]: CN, 102605555A, 2012.
- [28] Xiang T, Zhang Z L, Liu H Q, *et al.* Characterization of cellulose-based electrospun nanofiber membrane and its adsorptive behaviours using Cu(II), Cd(II), Pb(II) as models[J]. Science China Chemistry, 2013, 56(5): 567–575.
- [29] 吴巧妹, 陈燕丹, 黄 彪, 等. 无机纳米相-纳米纤维素杂化纳米材料的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2014, 48(1): 28–36.
- [30] Kettunen M, Silvennoinen R J, Houbenov N, *et al.* Photoswitchable superabsorbency based on nanocellulose aerogels[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(3): 510–517.
- [31] 鲁 敏, 关晓辉, 魏德洲. 细菌纤维素负载纳米 Fe₃O₄ 的制备及其吸附 Cd²⁺ 的研究[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(5): 22–25.
- [32] 刘 鹤. 纤维素纳米晶体及其复合物的制备与应用研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
- [33] 邹 瑜, 陈仕艳, 王静芸, 等. 细菌纤维素吸附 Cu²⁺ 的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(3): 426–429.
- [34] 马 波, 孙东平, 朱春林, 等. 乙二胺螯合细菌纤维素的制备及其吸附 Cu²⁺ 研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(7): 60–62.
- [35] 聂国朝. 乙二胺螯合棉纤维的制备及吸附性能研究[J]. 江南大学学报: 自然科学版, 2003, 2(6): 631–635.
- [36] Zhang X, Zhao J, Cheng L, *et al.* Acrylic acid grafted and acrylic acid/sodium humate grafted bamboo cellulose nanofibers for Cu²⁺ adsorption[J]. Rsc Advances, 2014, (4): 5 5195–5 5201.
- [37] 叶代勇, 杨 洁. 纳米纤维素晶须双重接枝共聚物对 Cu²⁺ 的吸附[J]. 功能材料, 2014, (6): 1–5.
- [38] 伊双莉. 纳米纤维素晶须紫外光接枝聚丙烯酸及其吸附性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [39] Sehaqui H, Larraya U P D, Tingaut P, *et al.* Humic acid adsorption onto cationic cellulose nanofibers for bioinspired removal of copper (II) and a positively charged dye[J]. Soft Matter, 2015, (26): 5 294–5 300.
- [40] Chen S, Yu Z, Yan Z, *et al.* Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2–3): 1 355–1 359.
- [41] Chen S, Shen W, Yu F, *et al.* Preparation of amidoximated bacterial cellulose and its adsorption mechanism for Cu²⁺ and Pb²⁺ [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(1): 8–15.
- [42] Shen W, Chen S, Shi S, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1): 110–114.
- [43] Wang J, Lu X, Ng P F, *et al.* Polyethylenimine coated bacterial cellulose nanofiber membrane and application as adsorbent and catalyst[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 440(2015): 32–38.
- [44] Zhou Y, Fu S, Zhang L, *et al.* Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II)[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(1): 75–82.
- [45] 鲁 敏, 李彦英, 关晓辉, 等. 细菌纤维素的制备及其吸附 Cd²⁺ 的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2010, 31(8): 1 196–1 199.
- [46] Min L U, Zhang Y M, Guan X H, *et al.* Thermodynamics and kinetics of adsorption for heavy metal ions from aqueous solutions onto surface amino-bacterial cellulose[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1 912–1 917.
- [47] MinLu Xiao. Characteristic and mechanism of Cr(VI) adsorption by ammonium sulfamate-bacterial cellulose in aqueous solutions[J]. Chinese Chemical Letters, 2013, 24(3): 253–256.
- [48] Maatar W, Boufi S. Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2015: 199–207.
- [49] 周碧辉, 陈仕艳, 胡伟立, 等. 表面预处理对细菌纤维素吸附性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(16): 66–70.
- [50] Oshima T, Kondo K, Ohto K, *et al.* Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal i-

- ons[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68(1): 376-383.
- [51] Peng L, Borrell P F, Bo06i00 M, *et al.* Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} from industrial effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 177-185.
- [52] 黄燕. 静电纺木质素/醋酸纤维素微纳米纤维及其对重金属离子的吸附研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [53] Zhu H, Jia S, Wan T, *et al.* Biosynthesis of spherical Fe_3O_4 /bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1558-1564.

Research Development of Nano-cellulose Heavy Metal Ions Absorbent Materials

BAI Pan-xing, CHEN Sheng, ZHENG Qing-kang

(College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Heavy metal ions were widely existed in waste water of leather tanning, dyeing and electroplating industries, which could accumulate in living organisms and had toxicity and carcinogenicity. Nano-cellulose was an excellent adsorbent material because of the high specific surface and porous structure, high water holding capacity, biodegradability, renewability, high reaction activity. The development in the preparation and application of nano-cellulose heavy metal ions absorbent materials were introduced.

Key words: nano-cellulose; absorbent materials; heavy metal ions; waste water

欢迎订阅 2016 年《丝绸》

《丝绸》1956年创刊,由浙江理工大学主管,浙江理工大学、中国丝绸协会、中国纺织信息中心主办。月刊,大16开本,72页,每月20日出版。国际标准连续出版物号:ISSN 1001-7003,国内统一连续出版物号:CN 33-1122/TS。主要栏目有:研究与技术、设计与产品、标准与测试、改革与管理、历史与文化等;副栏目有:行业之窗、技术讲堂、经验杂谈、简讯报道等。

《丝绸》是纺织丝绸行业内发行量大且具权威的专业期刊,主要选登纺织丝绸领域内具有较好创新性、新颖性和参考性的原创性论文。文章类型涉及基础研究、工艺技术、产品设计、历史文化、改革管理等。《丝绸》是CSCD收录期刊、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国核心学术期刊和中国高校特色期刊,刊出的文章技术水平高、实用性强、信息量大、

可读性强,50多年来一直深受国内外订户的青睐。

订阅办法:

1.全国各地邮局订阅(邮发代号32-28),全年12期,240元/年。

2.漏订的读者可以向编辑部补订,订阅办法详见《丝绸》杂志社官网。

电话:0571-88839613,88081769;

传真:0571-88839613;

邮箱:zgsilk@189.cn

网址:www.cnsilk.cn

地址:浙江省杭州市下沙高教园区浙江理工大学1号楼

5F

欢迎订阅 2016 年《现代纺织技术》

《现代纺织技术》是浙江理工大学、浙江省纺织工程学会联合主办的纺织科技期刊。国内外公开发行(CN33-1249/TS),邮发代号32-118。是全国中文核心期刊和中国科技核心期刊。我们致力于促进纺织科学技术转化为生产力,应用高新技术改造和提高传统纺织产业。以现代纺织科技为重点,报道理论研究,应用开发,生产技术和管理的成果或经验,为生产实际服务,为振兴纺织业服务。为纺织企事业单位生产人员、工程技术人员、科研人员,大中专院校的师生,纺织业经营管理人员等提供最新的纺织资讯与技术报道。《现代纺织技术》欢迎各界人士踊跃投稿,欢迎刊登广告。

《现代纺织技术》为双月刊,大16开,64-72页,每单月10日出版。国内定价每期8.00元,另加邮资费6.00元,全年共54.00元。

订阅办法:

1.全国各地的读者请向当地邮局订阅(邮发代号32-118)。

2.漏订的读者也可以直接向编辑部订阅,订阅款请通过邮局汇款(注明订阅人或订阅单位),订阅信息发到编辑部邮箱。

请注明订阅单位、收件人、邮编、邮寄地址、联系电话和订阅份数。

地址:浙江杭州市下沙高教园区2号大街928号浙江理工大学《现代纺织技术》编辑部(310018)

联系人:陈老师

电话:0571-86843150,86843151

传真:0571-86843150