



氧化纤维素气凝胶的制备及其吸附性能

朱莹^a, 刘涛^{a,b}, 丁新波^a, 王莉^a, 郑洁^a

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 科技与艺术学院, 杭州 310018)

摘要: 以微晶纤维素为原材料制备二醛纤维素, 然后通过冻干燥法获得氧化纤维素气凝胶, 并探究氧化纤维素气凝胶去除重金属离子的能力。分析氧化时间对纤维素醛基含量的影响, 利用扫描电子显微镜、红外光谱仪、热重分析仪等仪器对制备所得气凝胶的形貌和结构进行表征, 优化影响气凝胶吸附性能的时间、溶液浓度和 pH 值等条件。结果表明: 氧化纤维素醛基含量会随氧化时间在一定范围内的增加而增加, 超过 8 h 时, 醛基含量反而会下降; 氧化改性 6 h 后的氧化纤维素气凝胶性能较优, 轻质且具有高度多孔性, 孔隙率高于 94.93%; 合成的氧化纤维素气凝胶材料的吸附量在一定范围内随时间、初始浓度和 pH 的增加而增加, 并在 pH 为 4.5 时最高, 3600 min 后达到吸附平衡, 吸附量高达 1834.01 mg/g, 明显高于纤维素气凝胶, 体现出优越的吸附性能, 可作为一种高效吸附剂。

关键词: 微晶纤维素; 高碘酸钠; 二醛纤维素; 气凝胶; 重金属吸附

中图分类号: TQ352.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)11-0806-09

Preparation and adsorption properties of oxidized cellulose aerogels

ZHU Ying^a, LIU Tao^{a,b}, DING Xinbo^a, WANG Li^a, ZHENG Jie^a

(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk);

b. Keyi College, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Microcrystalline cellulose was used as the raw material to prepare dialdehyde cellulose, and oxidized cellulose aerogel was obtained by freeze-drying. The ability of oxidized cellulose aerogel to remove heavy metal ions was explored. The effect of oxidation time on aldehyde group content of cellulose was analyzed, and the morphology and structure of the dialdehyde cellulose were characterized by SEM, FTIR and TGA, etc. Meanwhile, the conditions influencing adsorption properties of the aerogel were optimized, such as time, pH and solution concentration. The results showed that the content of aldehyde group increased with the increase of oxidation time, but it declined after 8 h. After oxidation modification for 6 h, oxidized cellulose aerogel had the best performance, and the aerogel was highly porous and light, with the porosity of above 94.93%. What's more, the adsorption capacity of the oxidized cellulose aerogel material increased with the increase of time, initial concentration and pH in a certain range, and reached the maximum at pH 4.5. The adsorption equilibrium was achieved after 3600 min, and the adsorption capacity was up to 1834.01 mg/g, significantly higher than that of cellulose aerogel. Therefore, oxidized cellulose aerogel has excellent adsorption ability and can be used as an efficient adsorbent.

Key words: microcrystalline cellulose; sodium periodate; dialdehyde cellulose; aerogel; heavy metal adsorption

收稿日期: 2020-07-28 网络出版日期: 2020-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31900964); 浙江理工大学研究生优秀学位论文培育基金项目(2019M24)

作者简介: 朱莹(1996-), 女, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要从事高技术纤维制品开发方面的研究。

通信作者: 刘涛, E-mail: maggie_liu310@163.com

0 引言

随着现代化工业的高速发展,重金属离子水污染问题日趋严重,这个问题亟待解决。当前,处理重金属离子污水的常规方法有反渗透、离子交换、超滤和沉淀法等^[1-3],但以上几种方法都存在能耗和成本高的问题。因此,开发一种高效、低成本的重金属离子污水处理方法具有一定的现实意义。吸附法因其成本低而被认为是一种经济且较为可行的方法^[4-5],引起了研究者的持续关注。

纤维素是大自然中最大宗可再生自然资源,其结晶度高且分子内氢键多、分子层间范德华力强,且高分子链上每个分子都有三个羟基,能够结合水分子,是一种具有较大吸附优势的材料^[6]。但由于强氢键的作用,使得纤维素在许多有机溶剂和水中是不可溶的。因此,研究者们通过不同的方法制备纤维素衍生物以使其改性成为溶于水的物质。众多研究表明:通过醚化、酯化、接枝共聚等反应^[7-8],可对纤维素的羟基进行改性,从而可以引入不同的官能团而对纤维素的性质进行优化,以赋予纤维素新的功能。Zhao等^[9]采用双交联法制备了PAF-1@纤维素纳米纤维(CNF)复合气凝胶,并将其作为吸附剂从水中去除BPA,所制备的复合气凝胶具有高效吸附性能;Sheng等^[10]制备了壳聚糖水凝胶,与氧化的CNW进行化学交联,有效利用纤维素和壳聚糖的可再生性;Li等^[11]采用交联和冷冻干燥技术制备壳聚糖衍生物对重金属进行吸附,有利于对重金属离子进行选择性的吸附。

本文将微晶纤维素溶于氢氧化钠(NaOH)和尿素组成的混合水溶液中,使纤维素发生溶胀,以提高其可及度,接着采用高碘酸钠水体系氧化纤维素,由此得到氧化纤维素,再采用冷冻干燥法对氧化纤维素进行处理,得到氧化纤维素气凝胶材料,并进一步研究制备所得氧化纤维素气凝胶对金属离子的吸附性能。本文的研究可为高效氧化纤维素气凝胶吸附剂的制备提供策略支撑。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

微晶纤维素(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),尿素(分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),高碘酸钠(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),盐酸(分析纯,杭州双林化工试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),淀粉碘化钾试纸(上海三爱思试剂有限公司),乙二醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),甲醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),硝酸铅(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司),去离子水(电导率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,实验室自制)。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司),FD-1 A-5O型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),FE2O型pH计(上海梅特勒-托利多仪器公司),台式高速离心机(TGL-16G,湖南星科科学仪器有限公司),UV-2600型紫外分光光度计(日本Shimadzu公司),Ultra55型场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国CarlZeiss公司),Nicolet5700型傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国ThermoElectron公司),Pyris-1热重分析仪(TG,美国Perkin-Elmer公司),JSM-5610LV EDS电子能谱仪(日本Jed公司)。

1.2 纤维素和氧化纤维素的制备

纤维素和氧化纤维素气凝胶制备流程如图1所示。首先,配制出质量百分比为7 wt%的NaOH和12 wt%的尿素混合水溶液^[12-13],将水溶液放置在 $-18 \sim -16 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中预冷冻。然后称取一定量的微晶纤维素缓缓加入预冷冻后的NaOH/尿素混合水溶液中,并在室温下用磁力搅拌器搅拌得到均匀澄清的纤维素/NaOH/尿素混合水溶液。接着将纤维素/NaOH/尿素混合水溶液放入 $-18 \sim -16 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中冷冻24 h,取出在室温下自然解冻,并浸入乙醇中凝固24 h。最后用去离子水洗至混合水溶液pH呈中性,放在一次性培养皿中作为待用纤维素。

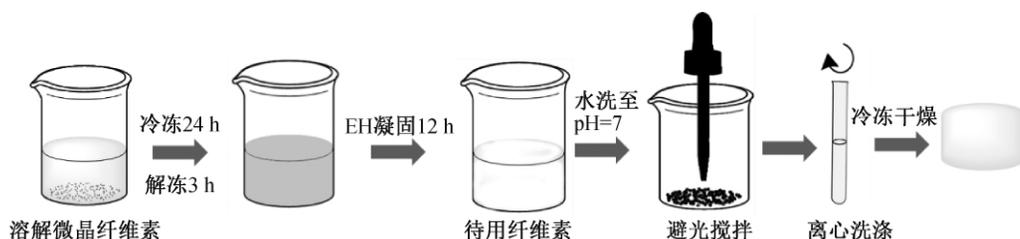


图1 纤维素和氧化纤维素气凝胶制备流程

配置一定质量分数的高碘酸钠溶液,与上述pH已洗至为中性的纤维素水凝胶混合,然后在避光的条件下于40℃水浴锅中搅拌一定时间,以研究氧化时间对氧化纤维素气凝胶性能的影响。用乙二醇控制反应终点,以去除未反应的高碘酸钠,接着用淀粉-碘化钾试纸判断高碘酸钠是否还具有氧化性。若还有氧化剂剩余,则淀粉-碘化钾试纸呈紫色;若氧化剂去除,则为白色。将氧化改性的纤维素用去离子水洗涤至中性,并用离心机离心三次,倒出上层清液,收集到的下层纤维素即为氧化改性后的纤维素。制备所得氧化纤维素分装在一次培养皿中,在-18~-16℃冰箱预冷冻24h,最后放入冷冻干燥机进行冷冻干燥(-52℃,48h),干燥后即可获得氧化改性纤维素气凝胶。

1.3 氧化纤维素气凝胶的离子吸附性能研究

硝酸铅(Pb(II))水溶液在300.5nm处的吸光度对标准浓度进行线性拟合得到的标准曲线如图2所示。配置出浓度为5.000mg/mL的硝酸铅水溶液,使用若干10mL规格的容量瓶,稀释并配置出浓度梯度在5.000~0.003mg/mL范围内的Pb(II)标准溶液。借助紫外分光光度计测得Pb(II)标准溶液在300.5nm处出现最大吸收峰。

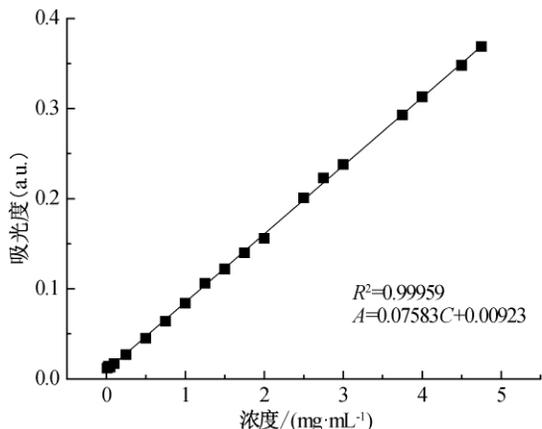


图2 Pb(II)水溶液的标准曲线

配取4mg/mL的硝酸铅溶液,量取50mL的重金属离子水溶液倒入100mL规格的具塞锥形瓶中,并加入20mg的样品,置于硝酸铅(Pb(II))水溶液中,于37℃的条件下静态吸附72h。然后取一定体积上清液测定其吸光度值,进而根据对应重金属离子吸附的标准曲线方程及吸附量计算公式计算出样品对重金属离子的吸附量 Q_e (mg/g),得到Pb(II)的相关规律。

1.4 测试与表征

1.4.1 氧化纤维素醛基含量的测定

选用250mL锥形瓶,加入100mL质量浓度为

20g/L的盐酸羟胺甲醇溶液和1mL百里香酚兰指示剂,此时溶液呈黄色,否则加入0.03mol/L的氢氧化钠-甲醇溶液直至溶液颜色为黄色,不计所加入氢氧化钠溶液的体积。接着向锥形瓶中加入此前称量好的氧化纤维素样品。震荡锥形瓶,充分混合,若样品中含有醛基,溶液将立即变成红色。待反应约1min后,用0.03mol/L氢氧化钠甲醇溶液滴定,至溶液呈现黄色。应保持溶液在10~15s内不褪色,否则应当继续滴定。醛基含量的计算公式见式(1):

$$N_x = \frac{30V}{M} \quad (1)$$

其中: N_x 为氧化纤维素中醛基的含量, $\mu\text{mol/g}$;V为滴定消耗的0.03mol/L的氢氧化钠甲醇溶液体积,L;M为称量氧化纤维素的质量,g。

1.4.2 形貌及结构分析

采用场发射扫描电子显微镜对氧化纤维素气凝胶的表面形貌进行观察。测试时,工作电压为3kV。

1.4.3 化学结构分析(FTIR)

通过傅立叶红外光谱仪对氧化纤维素气凝胶样品化学结构进行分析。采用KBr压片的形式制样,样品与KBr的质量比约为1:50,光谱测试波长范围为4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

1.4.4 热重分析(TGA)

采用热重分析仪(TG)分析纤维素氧化前后在不同温度下的热学性能,设定升温速率为15℃/min,温度范围为25~800℃。

1.4.5 氧化纤维素孔隙率测试

以无水乙醇为介质,采用比重瓶法来测定样品的孔隙率^[14]。根据孔隙率的计算公式对其进行孔隙率的计算,每个样品重复三次。孔隙率计算如式(2):

$$P/\% = \frac{(m_2 - m_3 - m_s)}{(m_1 - m_3)} \times 100 \quad (2)$$

其中:P表示孔隙率,%; m_s 代表干气凝胶样品,g; m_1 代表比重瓶和乙醇的总质量,g; m_2 代表反复抽真空后加满比重瓶和乙醇的总重量,g; m_3 为取出样品后再次称量剩余乙醇加比重瓶的质量,g。

1.4.6 氧化纤维素吸附重金属能力测试

将硝酸铅溶液配制成一系列浓度梯度的水溶液,在200.0~800.0nm范围内借助紫外分光光度计重复扫描确定该标准溶液的检测波长。测试时,将300.5nm处的最大吸收波长作为测定波长。将吸光度值代入对应标准曲线方程获得离子溶液浓度,经过吸附量的计算,定量分析氧化纤维素气凝胶的离子吸附性能。吸附量如式(3):

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (3)$$

其中: Q_e 表示吸附量, mg/g; C_0 代表溶液的初始浓度, mg/mL; C_e 表示吸附了 t 时间后的溶液浓度, mg/mL; M 是吸附材料的质量, mg; V 为溶液的体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 氧化纤维素性能分析

2.1.1 醛基含量的测定

纤维素与高碘酸钠发生选择性氧化反应, C2 和 C3 键断裂, 生成二醛纤维素, 反应方程式如图 3 所示。以氧化时间为变量, 在一定浓度的高碘酸钠水体系下对纤维素进行氧化。图 4 为不同反应时间下氧化纤维素的醛基含量。从图 4 可知, 醛基含量随氧化时间的增加而增加, 当反应时间为 8 h 时, 醛基的含量最高, 即氧化程度最大; 8 h 后, 醛基含量随氧化时间的增加而减小, 这主要是由于醛基与纤维素分子链上的羟基发生缩合反应, 消耗了部分醛基, 同时造成可供反应试剂渗透, 氧化时间过长, 出现超氧化现象^[15-17]。在反应过程中, 从宏观上分析, 反应时间增加至 10~12 h, 氧化纤维素会逐渐缩聚成团, IO_4^- 更难向未反应的纤维素分子扩散, 因而反应速率降低, 且随着反应时间延长, 氧化剂的消耗量增大, 反应并未完全发生。

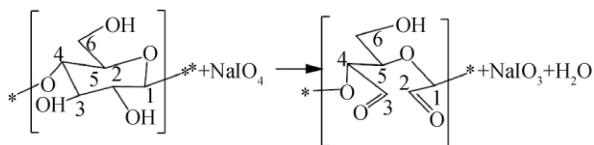


图 3 纤维素发生氧化反应的方程式

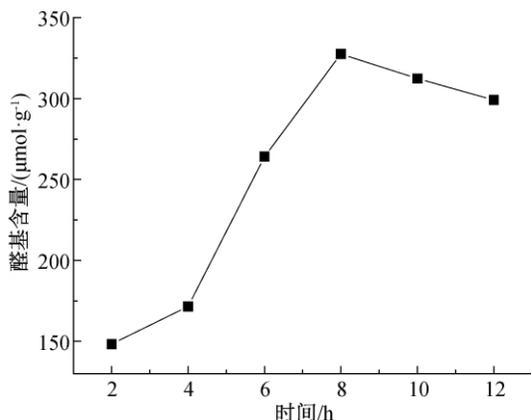


图 4 不同反应时间下氧化纤维素醛基的含量

2.1.2 FTIR 分析

纤维素及氧化纤维素气凝胶的 FTIR 图如图 5 所示。由图 5 可知, 3434 cm^{-1} 处有一个大宽峰, 对

应-OH 的伸缩振动, 2908 cm^{-1} 对应于饱和碳上的 C-H 伸缩振动区, 1629 cm^{-1} 对应于吸收水产生的峰。氧化纤维素在 1726 cm^{-1} 处则出现了 C=O 的特征吸收峰, 1436 cm^{-1} 左右的羟基吸收峰减弱, 3434 cm^{-1} 处对应的羟基-OH 的伸缩振动变窄。纤维素气凝胶本身具有丰富的羟基, 但经高碘酸钠水体系氧化后一部分羟基被氧化, 这说明纤维素 C₂、C₃ 位已被成功氧化^[18]。

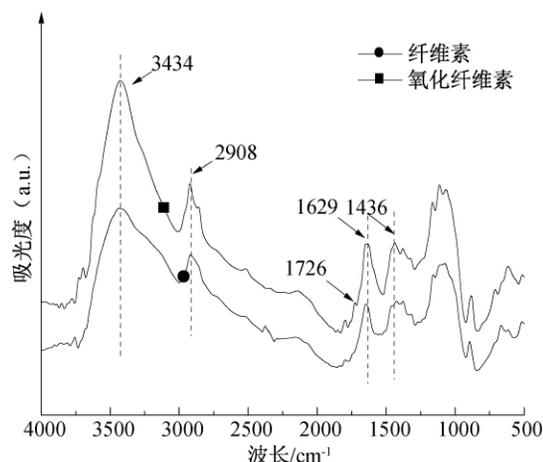


图 5 纤维素及氧化纤维素气凝胶的红外光谱图

2.1.3 微观结构分析

氧化纤维素气凝胶的 FESEM 图像如图 6 所示。由于冰晶在冷冻干燥过程中升华, 所制备的纤维素气凝胶呈三维交联网状结构, 孔隙之间相互连接。而经高碘酸钠水体系氧化改性后的纤维素的孔隙明显增多, 具有相互连接的大孔隙和小孔隙, 且在孔壁表面也出现孔洞。由于孔壁含有大量的亲水基团(-OH)^[19], 可以与分子水结合, 并牢固地锁定水凝胶中的水, 有利于对重金属离子产生强吸附性。

2.1.4 TG 分析

图 7(a)和图 7(b)分别为纤维素氧化前后热重和热分解过程。由图 7(a)知, 氧化纤维素气凝胶与纤维素气凝胶失重过程大体保持一致。当温度范围为 $22\sim 214\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纤维素和氧化纤维素气凝胶微量失重, 趋于平稳, 主要表现为气凝胶表面吸附水的失重以及表面一些不稳定的基团失重; 当温度范围为 $214\sim 379\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纤维素气凝胶失重率高达 55.81%, 表现为结合水的失重以及大分子键的断裂和重组, 生成一些难分解的组分; 当温度范围为 $379\sim 569\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 表现为 C-O 键、C-C 以及 C-H 键的断裂分解, 生成 CO_2 、CO 和 H_2 等挥发性物质。由图 7(b)可知, 氧化纤维素气凝胶与纤维素气凝胶相比, 其热分解速率更快。在 $22\sim 202\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 氧化纤维素

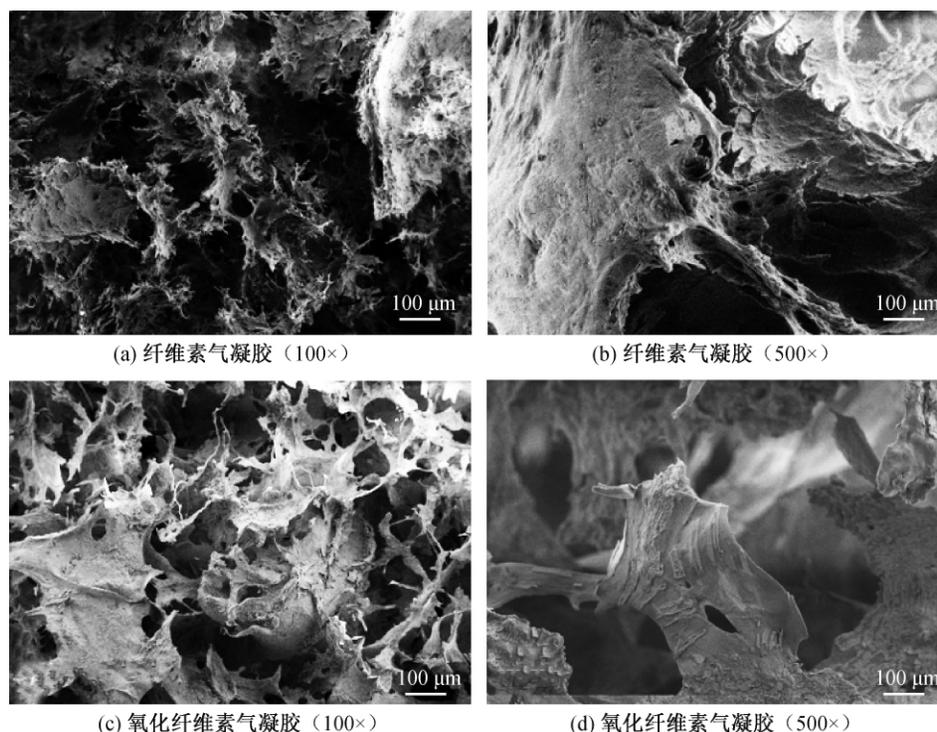


图6 纤维素及氧化纤维素气凝胶的 FESEM 图像

气凝胶降解曲线趋于平稳,表现为微量分解,主要为失去物理吸附水;在 202 ~ 383 °C 温度范围内,82.66%的氧化纤维素气凝胶在这个阶段被热分解,主要表现为结合水以及氧化纤维素中脱水和脱羰基

反应,该阶段为失重的主要阶段;当温度达到 383 °C 时,主要表现为氧化纤维素高温热解反应,纤维素的结构残余部分发生芳环化反应,存在的炭化、化学转化和重排反应生成多环芳烃类物质^[20-22]。

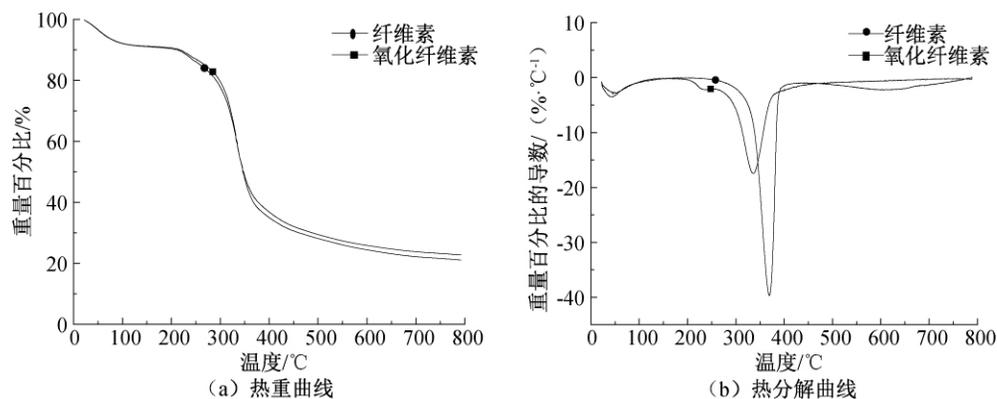


图7 纤维素及氧化纤维素气凝胶的热重和热分解曲线

2.1.5 孔隙率分析

氧化改性纤维素的孔隙率结果见图 8。经测定,纤维素气凝胶(氧化 0 h)孔隙率高达 69.34%;而经氧化改性后纤维素的孔隙率有所增加,最高达到 94.93%,这归因于其具有规整的三维多孔结构以及丰富的孔洞,优良的孔隙率有助于吸附,为金属离子吸附提供进一步的可能性。在氧化时间大于 6 h 后,氧化纤维素气凝胶的孔隙率随氧化时间的增加而下降,这主要是由于发生了超氧化反应。进一步随反应时间增加至 10~12 h,氧化纤维素会逐渐

缩聚成团,引起氧化纤维素气凝胶性能下降。虽然氧化改性 8 h 后氧化纤维素醛基含量最高,但其孔隙率明显低于氧化改性 6 h 的纤维素,而低孔隙率则不利于后续气凝胶对重金属离子的吸附。综合考虑,纤维素氧化改性的时间宜为 6 h。

2.2 氧化纤维素吸附重金属离子的条件优化

2.2.1 吸附时间对重金属吸附能力的影响

纤维素及氧化纤维素气凝胶在不同吸附时间吸附 Pb(II)的吸附量如图 9 所示。选用温度为 37 °C,样品质量为 20 mg,溶液初始浓度为 4 mg/mL 进行

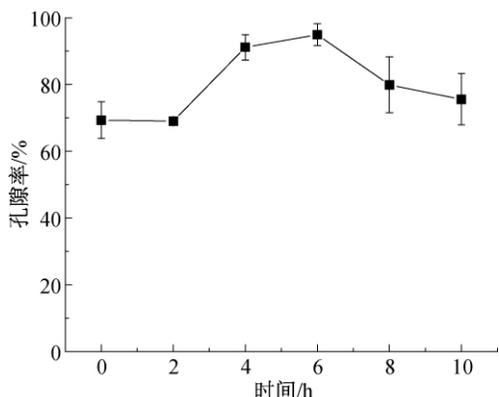


图 8 氧化纤维素气凝胶在不同反应时间下的孔隙率

单因素实验。经预实验所得,氧化 6 h 的样品其后续形貌、孔隙率及吸附性能更具代表性,因此选取纤维素气凝胶以及氧化 6 h 纤维素进行重金属离子的吸附实验。由于纤维素气凝胶表面具有丰富的吸附位点,重金属离子在前 720 min 内快速吸附,而后趋于动态吸附平衡;经高碘酸钠水体系氧化得到的氧化纤维素气凝胶,在前 720 min 分钟吸附速率较快,并在 3600 min 达到吸附平衡,吸附总量达到 1834.01 mg/g。在 720 min 前,这主要是由于吸附中心的活性,吸附剂对铅离子的吸附速率在初始时间间隔内较高。在此之后,由于活性中心被铅离子占据,吸附通过离子渗透到吸附剂层继续吸附,变化量不大^[23]。进行结合两者的微观形貌分析,氧化纤维素气凝胶具有三维多孔结构,在孔壁上出现的孔洞提供了大量的吸附位点,有利于重金属离子的长时间吸附。

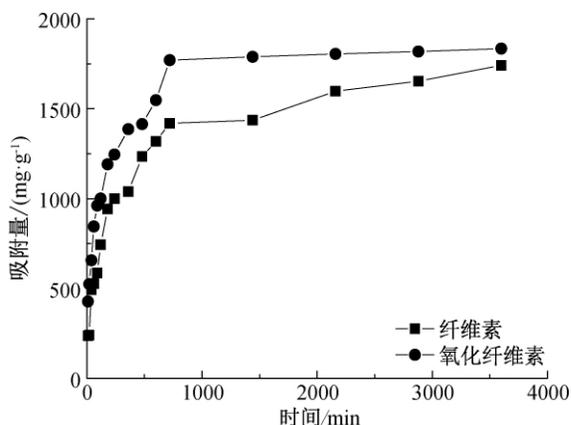


图 9 不同时间下纤维素及氧化纤维素气凝胶吸附 Pb(II) 的吸附量

2.2.2 溶液初始浓度对重金属吸附能力的影响

纤维素与氧化纤维素在不同初始浓度溶液中对铅离子的吸附量如图 10 所示。在间歇吸附过程中,重金属溶液的初始浓度对气凝胶样品的吸附起到重要作用,随初始浓度和接触时间的增加,重金属离子的吸附量增加。在初始浓度为 6 mg/mL 以下时,样

品回收重金属离子的吸附量随溶液初始浓度的增加趋势较为平缓,特别当初始浓度增加至 7~9 mg/mL 时,氧化纤维素气凝胶吸附量明显增加。

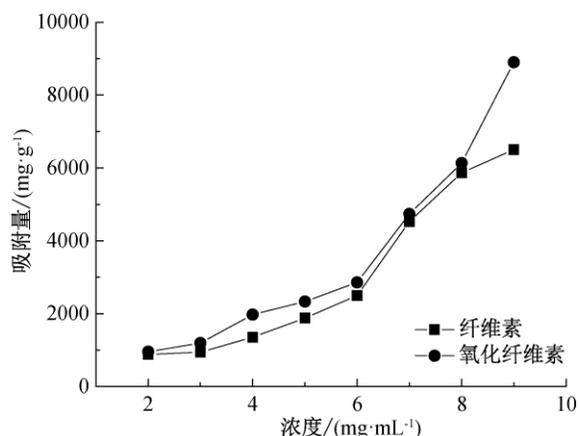


图 10 不同浓度溶液中纤维素及氧化纤维素对铅离子的吸附量

2.2.3 溶液 pH 对重金属吸附能力的影响

纤维素与氧化纤维素在不同 pH 值时的吸附量如图 11 所示。溶液酸度影响吸附剂的电荷密度,进而影响吸附剂的吸附行为^[24],吸附回收在很大程度上依赖于溶液中的氢离子。由图 11 分析可得,在酸性环境下,重金属离子的去除率随 pH 值的增加而增加,当 pH 值增加到 4.5 时,去除重金属离子的能力达到最高,这主要是由于酸性环境下,气凝胶材料提供了更多的吸附位点(游离态羟基)与 Pb(II) 结合^[25-26];当 pH 值增加到 5.0 时,去除重金属的能力急剧下降,这主要是由于当 pH 值接近中性条件时候,形成 Pb(OH)₂ 的氢氧化物沉淀,溶液中实际含有的重金属离子浓度降低,由此造成吸附效率降低。

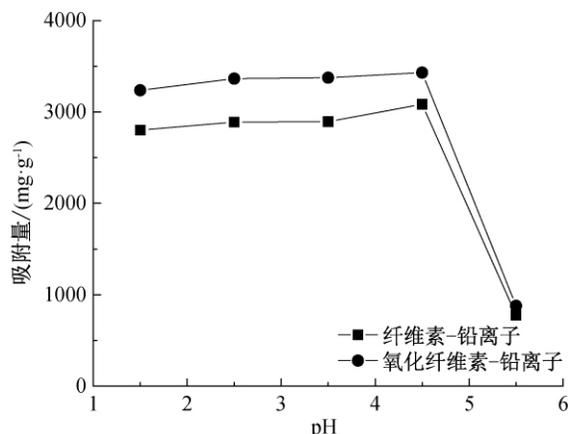


图 11 不同 pH 值下纤维素及氧化纤维素的吸附量

2.3 吸附重金属离子前后气凝胶的性能分析

2.3.1 FTIR 表征

纤维素及氧化纤维素气凝胶样品吸附 Pb(II) 前后的红外光谱如图 12 所示。1384 cm⁻¹ 处的尖锐

吸收峰来自于纤维素及氧化纤维素吸附的大量硝酸盐中的 N—O 反对称伸缩振动^[27-28], 红外光谱清楚地证实了氧化纤维素材料的组成及其对硝酸盐的良好吸附。此外, 氧化纤维素样品在 1384 cm^{-1} 处的尖峰强度明显较纤维素高, 可以认为氧化纤维素样品吸附重金属能力有所增强。

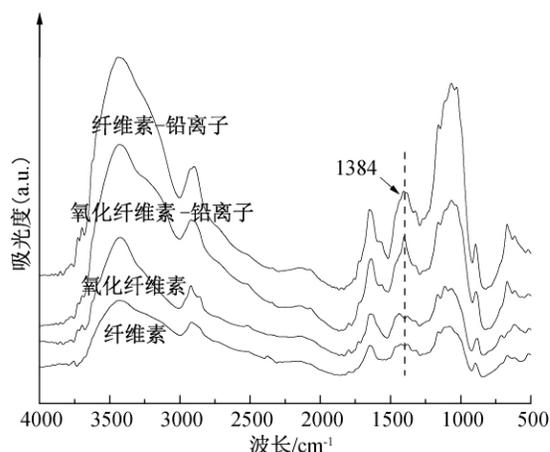


图 12 纤维素及氧化纤维素气凝胶样品吸附 Pb(II) 前后的红外光谱图

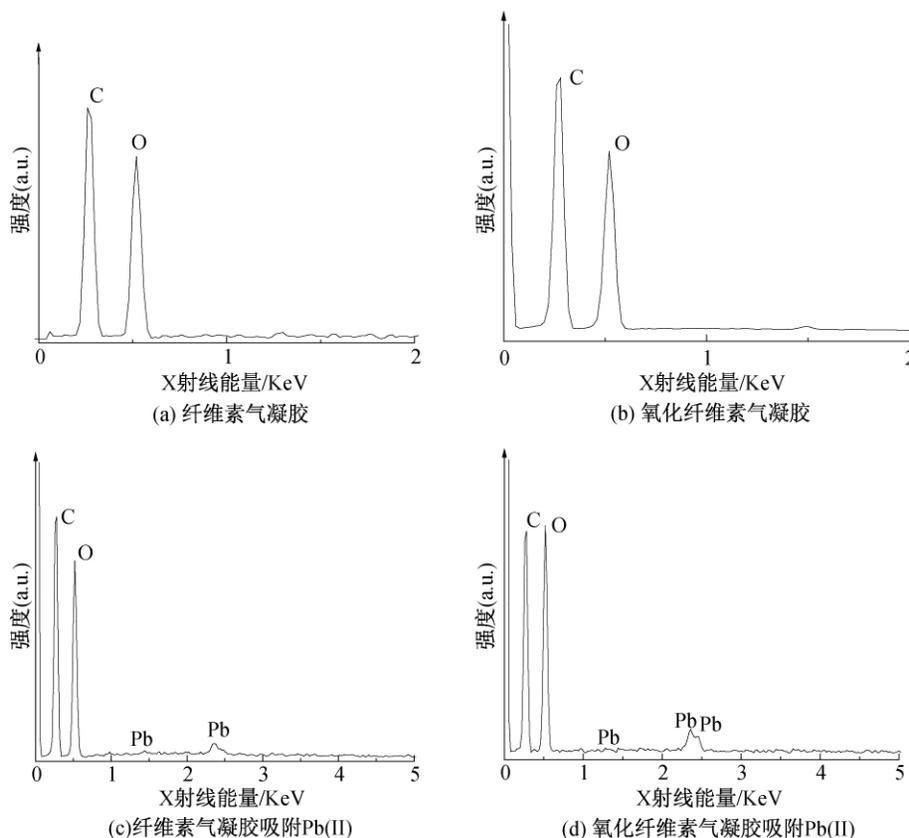


图 13 纤维素及氧化纤维素气凝胶样品吸附 Pb(II) 前后的 EDS 能谱图

3 结论

本文通过制备氧化纤维素气凝胶, 探究不同氧化时间对氧化纤维素气凝胶性能影响, 并对吸附重

2.3.2 EDS 表征

纤维素与氧化纤维素气凝胶吸附 Pb(II) 后的原子百分比见表 1。图 13 为纤维素及氧化纤维素气凝胶吸附前后的 EDS 能谱图。由表 1 可知, 纤维素和氧化纤维素气凝胶吸附后 Pb(II) 的原子百分比分别为 0.15、0.28。由图 13 可知, EDS 能谱可在 0.277 KeV 和 0.525 KeV 处检测到 C 和 O 元素的衍射峰, 吸附后 Pb(II) 后则在 1.823、2.345 KeV 和 2.653 KeV 处检测到 Pb 的衍射峰, 并且氧化纤维素样品所检测到的 Pb(II) 衍射峰较强, 这进一步证明了经氧化改性得到的氧化纤维素气凝胶的吸附性能优于纤维素气凝胶。

表 1 纤维素与氧化纤维素气凝胶吸附 Pb(II) 后的原子百分比 %

原子名称	样品名称	
	纤维素气凝胶	氧化纤维素气凝胶
C	53.48	50.15
O	46.37	49.57
Pb	0.15	0.28

金属离子能力进行分析, 得到如下结论:

a) 氧化纤维素醛基含量在一定范围内随氧化时间的增加而增加。当反应时间为 8 h 时, 醛基的含量最高, 即氧化程度最大; 而当氧化时间大于 8 h

时,由于醛基与纤维素分子链上的羟基发生缩合反应,消耗了部分醛基,造成醛基含量下降,直至发生超氧化反应,会大大影响氧化纤维素的性能。

b)综合分析氧化纤维素形貌结构和孔隙率,氧化纤维素最优氧化时间为 6 h。通过 FESEM, FTIR, TG 等测试显示,经冷冻干燥后得到的氧化纤维素气凝胶,其样品呈现三维交联网状结构,微孔明显增多,孔隙率最高达 94.93%,且样品在氧化时间为 6 h 时具有优良的性能。

c)纤维素及氧化纤维素气凝胶的吸附量随吸附时间及溶液初始浓度的增加而增加,在 3600 min 内达到吸附平衡,吸附量高达 1834.01 mg/g,经氧化改性得到的氧化纤维素气凝胶,吸附重金属的能力明显优于纤维素;吸附量受到溶液 pH 影响较大,在酸性环境下随 pH 的增大而增加,在 pH 为 4.5 时达到最高值,pH 超过 4.5 后吸附量急剧下降,主要是由于此时溶液形成了部分 $Pb(OH)_2$ 的氢氧化物沉淀,重金属离子浓度降低,由此造成吸附量下降。

参考文献:

- [1] Hayati B, Maleki A, Najafi F, et al. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 258-270.
- [2] Zhang J J, Shao J G, Jin Q Z, et al. Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption [J]. *Fuel*, 2019, 252: 101-108.
- [3] Venkateswarlu S, Panda A, Kim E, et al. Biopolymer-coated magnetite nanoparticles and metal-organic framework ternary composites for cooperative Pb(II) adsorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(8): 4198-4210.
- [4] Sharma M, Singh J, Hazra S, et al. Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and $TiO_2 @ ZnO$ monoliths: Adsorption and kinetic studies [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 145: 105-112.
- [5] Saleh T A, Gupta V K. Column with CNT/magnesium oxide composite for lead(II) removal from water[J]. *Environ Pollut Res Int*, 2012, 19(4): 1224-1228.
- [6] Rol F, Belgacem M N, Gandini A, et al. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 88: 241-264.
- [7] 李宗红, 潘远凤, 肖惠宁, 等. 改性纤维素对重金属吸附的研究进展[J]. *金属世界*, 2019(1): 36-41.
- [8] Carlsson D O, Lindh J, Nyholm L, et al. Cooxidant-free TEMPO-mediated oxidation of highly crystalline nanocellulose in water[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(94): 52289-52298.
- [9] Zhao D Y, Tian Y Y, Jing X F, et al. PAF-1@cellulose nanofibril composite aerogel for highly-efficient removal of bisphenol A[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(1): 157-164.
- [10] Sheng C, Zhou Y M, Lu J N, et al. Preparation and characterization of chitosan based hydrogels chemical cross-linked by oxidized cellulose nanowhiskers [J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(6): 2432-2440.
- [11] Li A, Lin R J, Lin C, et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 272-280.
- [12] Li Z Y, Shao L, Hu W B, et al. Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 191: 183-190.
- [13] Liao Q, Su X P, Zhu W J, et al. Flexible and durable cellulose aerogels for highly effective oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(68): 63773-63781.
- [14] Chen Y, Qi Y, Yan X, et al. Green fabrication of porous chitosan/graphene oxide composite xerogels for drug delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(6): 596-602.
- [15] 郭翰祥, 陈宇豪, 卓琳, 等. 氧化纤维素的制备研究进展[J]. *化学与粘合*, 2019, 41(6): 467-472.
- [16] 陶芙蓉, 王丹君, 宋焕玲, 等. 高碘酸钠催化微晶纤维素的氧化[J]. *分子催化*, 2011, 25(2): 119-123.
- [17] Sirvio J, Hyvakkko U, Liimatainen H, et al. Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(3): 1293-1297.
- [18] Yin Q F, Ju B Z, Zhang S F, et al. Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu(II) ions from aqueous solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(2): 326-333.
- [19] Tang J X, Huang J M, Zhou G Y, et al. Versatile fabrication of ordered cellular structures double network composite hydrogel and application for cadmium removal [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 141: 105918-105927.
- [20] 唐丽荣, 黄彪, 廖益强, 等. 纤维素热解反应研究进展[J]. *广州化工*, 2009, 37(9): 8-10.

- [21] Wang J Q, Shen B X, Kang D R, et al. Investigate the interactions between biomass components during pyrolysis using in situ DRIFTS and TGA[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 195: 767-776.
- [22] McGrath T E, Chan W, Hajaligol M R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 66(1/2): 51-70.
- [23] Qiao H H, Mei L P, Chen G J, et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 114-122.
- [24] Yang H, Sheikhi A, van de Ven T G M. Reusable green aerogels from cross-linked hairy nanocrystalline cellulose and modified chitosan for dye removal [J]. *Langmuir*, 2016, 32(45): 11771-11779.
- [25] 祝宏山. 高效去除水中铅离子的吸附剂制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019: 31-35.
- [26] Mei H Y, Tan X L, Yu S J, et al. Effect of silicate on U(VI) sorption to γ - Al_2O_3 : Batch and EXAFS studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 371-378.
- [27] He H C, Huang Y B, Yan M M, et al. Synergistic effect of electrostatic adsorption and ion exchange for efficient removal of nitrate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 584: 123973.
- [28] Appunni S, Rajesh M P, Prabhakar S. Nitrate decontamination through functionalized chitosan in brackish water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 525-532.

(责任编辑:刘国金)