

螯合树脂对铜离子的吸附动力学和热力学

刘步云, 姚忠, 周治, 徐虹, 韦萍

(南京工业大学食品与轻工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 针对以谷氨酰胺-铜(II)配合物为供体酶法制备茶氨酸体系, 研究了 D401 螯合树脂对 Cu^{2+} 的吸附, 探讨了吸附过程的热力学和动力学, 通过红外光谱鉴定了树脂的配位结构. 结果表明, 树脂吸附量随离子浓度和温度升高而增加, 当 pH 为 5.6 时吸附量最大, 达 1.887 mmol/g. 不同温度下 Langmuir 方程均呈现很好的拟合度. 热力学平衡方程计算得 $\Delta G < 0$, $\Delta H = 21.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S > 0$, 表明该吸附过程是自发的、吸热、熵增加的过程. 动力学研究表明, 该过程符合准二级动力学模型, 吸附反应速率由颗粒扩散和液膜扩散共同控制. 该树脂在较宽的 pH 范围内对 Cu^{2+} 具有很好的选择吸附性, 可用于酶转化茶氨酸体系中 Cu^{2+} 的去除.

关键词: 螯合树脂; 铜离子; 吸附等温线; 热力学; 动力学; 茶氨酸

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)05-0865-06

1 前言

利用 γ -谷氨酰转肽酶(GGT)催化的酰基转移反应可实现一步法制备多种谷氨酰化合物, 但由于谷氨酰供体 L-谷氨酰胺(L-Gln)自身的亲核基团 α -氨基具有较高的反应性, 在常规的谷氨酰基化反应体系中常常伴有严重的自转肽副反应. 利用 Gln 与 Cu^{2+} 形成的配合物为供体, 可有效封闭 Gln 的游离 α -氨基, 抑制自转肽副反应. 本实验室已利用该方法实现了 L-茶氨酸的高效制备, 供体转化率较传统体系大大提高^[1]. 但由于在体系中引入了大量的 Cu^{2+} , 对产品的安全性可能造成很大影响. 研究表明, 人体吸入过量铜易引发粘膜感染, 对肝、肾、毛细血管组织均有极大伤害^[2], 甚至诱发细胞畸变引起癌症. 世界卫生组织建议饮用水中铜的浓度不应超过 1.5 mg/g ^[3]. 因此, 如何简便、高效地去除 Cu^{2+} 关系到该方法的进一步推广和产业化应用.

螯合树脂是一类能与金属离子形成多配位络合物的交联功能高分子材料. D401 螯合树脂为氨基酸类树脂, 其带有的亚氨基二乙酸基可与二价金属离子形成稳定的螯合结构, 具有与金属结合能力强、吸附容量高、操作简单等优点. 目前国内关于 D401 树脂的研究主要集中在对 Ag^+ , Dy^{3+} , Cd^{2+} , Ho^{3+} 和 Eu^{3+} 等稀有金属离子的吸附, 而对 Cu^{2+} 的吸附性能及机理研究尚未见报道. 本工作从吸附热力学、动力学、吸附机理等方面对 D401 树脂吸附 Cu^{2+} 过程进行了分析, 并考察了树脂对实际反应液中 Cu^{2+} 的去除效果, 为螯合树脂在 Cu^{2+} 脱除技术中的应用提供理论依据和技术支持, 也进一步完善了基于谷氨酰胺-铜(II)的酶法合成茶氨酸工艺.

2 实验

2.1 仪器与试剂

主要仪器: 紫外分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司), Nicolet 380 型红外光谱仪(美国 Thermo 公司), Ultimate 3000 高效液相色谱(美国 Dionex 公司), 反复式恒温水浴振荡器(太仓光明实验仪器厂), PHS-3B 型精密 pH 计(上海精密科学有限公司), Millipore-Q Plus 超纯水系统(美国 Millipore 公司).

材料: D401 螯合树脂(上海华震科技有限公司), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体(上海新宝精细化工厂), 乙二醇四乙酸二钠(国药集团化学试剂有限公司), 甲醇、乙腈(色谱纯, 沃凯公司), 其余药品均购自国药集团, 分析纯.

2.2 Cu^{2+} 浓度测定

配制不同浓度的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 用紫外分光光度计测量溶液的吸光值, 作为定量的依据^[4]. 具体操作方法: 取 $300 \mu\text{L}$ Cu^{2+} 溶液, 加入 $600 \mu\text{L}$ 0.2 mol/L 的 EDTA-Na 溶液, 加入 pH 为 5.6 的醋酸-醋酸钠缓冲液 $2100 \mu\text{L}$ 稀释, 摇匀, 在 733 nm 测量溶液的吸光值.

2.3 茶氨酸的液相分析

样品中茶氨酸含量以 HPLC 方法定量分析, 色谱条件为: 色谱柱 Kromasil C18 柱($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 检测波长 200 nm , 流速 1 mL/min , 流动相为 A(含 0.1% 三氟乙酸的纯水):B(乙腈)=95:5, 进样量 $20 \mu\text{L}$.

2.4 pH 对吸附的影响

配制不同 pH 的缓冲液各 50 mL 加入三角瓶, 添加等量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Cu^{2+} 初始浓度为 50 mmol/L , 各加入 0.5 g 树脂, 放至摇床振荡数小时($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 r/min),

收稿日期: 2009-07-09, 修回日期: 2009-08-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2009CB724706)

作者简介: 刘步云(1985-), 男, 江苏省南京市人, 硕士研究生, 主要从事酶工程及生物分离方面的研究; 姚忠, 通讯联系人, Tel: 025-83172098, E-mail: yaozh09@263.net.

测定溶液上清中 Cu^{2+} 浓度, 计算树脂对 Cu^{2+} 的吸附量:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W, \quad (1)$$

式中, Q_e 为树脂的平衡吸附量 (mmol/g), C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中 Cu^{2+} 的浓度 (mmol/L), V 为溶液体积 (L), W 为树脂干重 (g).

2.5 吸附剂用量对吸附的影响

称取不同质量的树脂加入 50 mL pH 5.6 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, Cu^{2+} 初始浓度为 50 mmol/L, 置于摇床振荡数小时 (25 °C, 150 r/min), 取样分析, 计算树脂的吸附量.

2.6 吸附热力学

用 pH 5.6 的缓冲液配制不同初始浓度的 Cu^{2+} 溶液, 添加等量树脂, 放至摇床振荡, 使 Cu^{2+} 与树脂充分接触至吸附平衡, 取样分析, 以溶液的平衡浓度为横坐标, 以树脂的平衡吸附量为纵坐标, 绘制吸附等温线. 考察不同温度对吸附的影响, 计算相关的热力学参数.

2.7 吸附动力学

用 pH 5.6 的缓冲液配制不同初始浓度的 Cu^{2+} 溶液, 添加等量树脂, 放至摇床振荡, 定时取样分析计算吸附量, 测绘吸附量-时间曲线, 即吸附速率曲线. 应用不同的动力学模型对实验结果进行分析, 判断动力学反应级数及扩散机理.

2.8 树脂对实际反应液中 Cu^{2+} 的吸附

考察树脂对茶氨酸-铜(II)体系中 Cu^{2+} 和茶氨酸的吸附, 并研究 pH 对该过程的影响. 分别取一定体积反应液, 加 1 mol/L 盐酸调节 pH 至 4, 5, 5.6, 7, 9 定容, 将反应液转移至砂芯试管, 添加相同量树脂于摇床振荡后, 取样分析树脂对铜及茶氨酸的吸附.

3 结果与讨论

3.1 树脂的红外光谱分析

图 1 为树脂螯合 Cu^{2+} 前后的红外光谱图. 树脂吸附

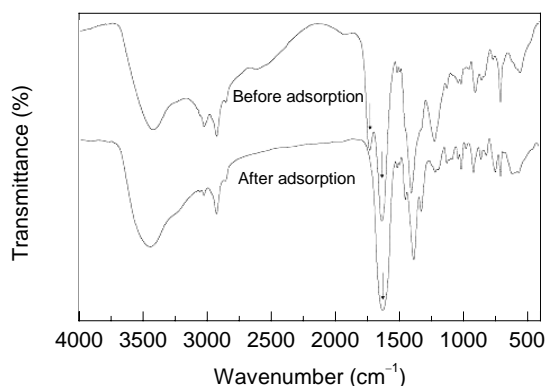


图 1 D401 螯合树脂吸附 Cu^{2+} 前后的红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of blank and Cu^{2+} loaded D401 chelating resin

Cu^{2+} 前, 1725 cm^{-1} 处为羧酸的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰, 1633 cm^{-1} 左右为羧酸根离子的不对称伸缩峰; 树脂吸附 Cu^{2+} 后, 1725 cm^{-1} 处羰基吸收峰消失, 发生红移, 与 1626 cm^{-1} 处羧酸根离子的不对称伸缩峰重合, 使该处吸收峰相对增强, 标志着羰基氧与 Cu^{2+} 发生了配位.

3.2 pH 对吸附 Cu^{2+} 的影响

研究表明, 缓冲液的 pH 值是影响重金属吸附的重要参数^[5]. 由图 2 可知, 随着缓冲液 pH 升高, 螯合树脂的吸附量呈现先上升后略有下降的趋势.

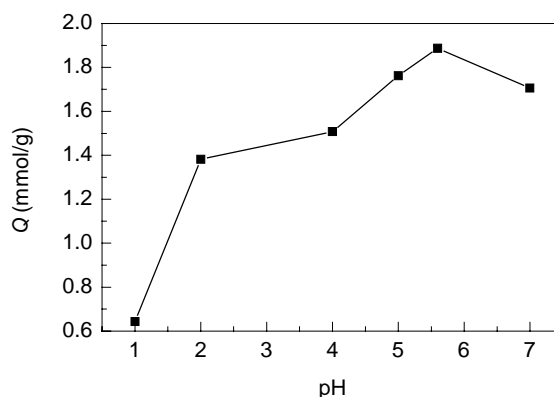


图 2 pH 对吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig.2 Influence of pH value on adsorption of Cu^{2+}

当溶液的 pH 值低于乙酸基的 pK_a 值时, 乙酸基不解离, 对 Cu^{2+} 的吸附量非常小; 同时, 酸性条件下溶液中大量的 H^+ 与 Cu^{2+} 竞争树脂的吸附位点, 并使配位的 N 原子季胺化, 降低了树脂对 Cu^{2+} 的螯合反应. 当 pH 进一步上升, 体系中微量的 OH^- 会与 Cu^{2+} 结合, 表现为树脂的吸附量略有下降. 因此, 确定吸附的最佳 pH 为 5.6, 后续吸附实验在此 pH 下进行.

3.3 吸附剂用量对吸附 Cu^{2+} 的影响

吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除效果的影响如图 3 所示, 表明增大吸附剂用量提高了树脂去除 Cu^{2+} 的效率, 这是因

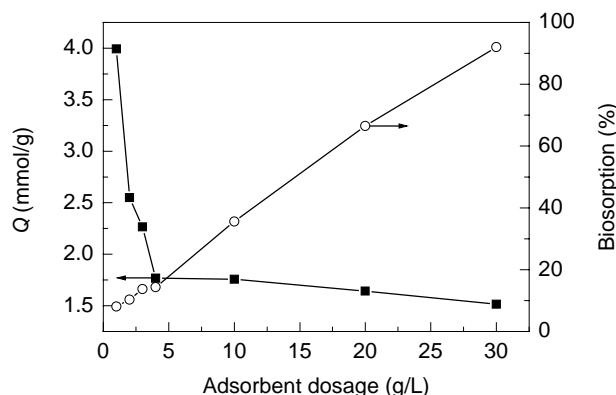


图 3 吸附剂用量对吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig.3 Influence of adsorbent dosage on adsorption of Cu^{2+}

为提供了更多的树脂结合位点. 同时, 树脂的吸附量随吸附剂的增加而降低, Shukla 等^[6]认为这是由于树脂表面存在大量未饱和的吸附位点. 当吸附剂用量大于 4 g/L 时, 单位吸附量变化不大; 30 g/L 时树脂的单位吸附量为 1.514 mmol/g, 对 Cu^{2+} 的去除率可达 92%.

3.4 吸附热力学

3.4.1 吸附等温线模型

吸附等温线描述的是一定温度下平衡吸附量 Q_e 与平衡浓度 C_e 之间的关系. 本研究在 25, 35, 45 °C 下考察了螯合树脂对 Cu^{2+} 静态吸附的影响, 并绘制相应的吸附等温线. 由图 4 可以看出, 树脂对 Cu^{2+} 的平衡吸附量随着温度升高而增加.

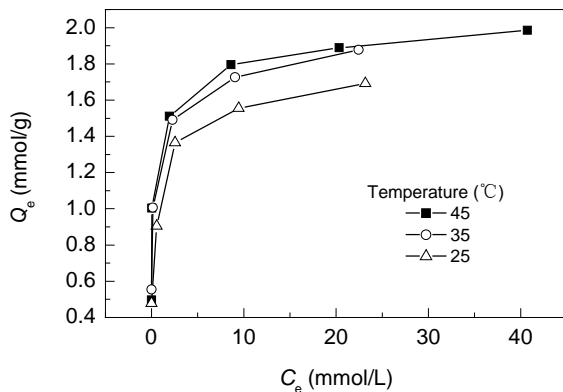


图 4 树脂对 Cu^{2+} 的吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of Cu^{2+} on resin

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 4 的实验数据进行拟合, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型可分别简化为如下的线性形式^[7]:

Langmuir 吸附等温线

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + (Q_m K_L)^{-1} \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温线

$$\ln Q_e = n^{-1} \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

式中, Q_m 为树脂理论最大吸附量 (mmol/g), K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 (L/mmol), K_F 为树脂吸附能力 (mmol/g), n 为树脂与吸附质的亲和力.

比较发现, Langmuir 模型拟合的相关系数稍大(见表 1), 表明其能更好地描述 Cu^{2+} 在螯合树脂上的吸附行为. 分析认为, 螯合吸附过程是螯合基团与吸附质之间的化学结合过程, 这种点对点的结合更符合 Langmuir 等温吸附理论的假设, 即吸附剂表面的吸附位点均匀分布且具有相同的亲和力, 吸附剂与吸附质间形成单分子层吸附. 而 Freundlich 方程仅是一个经验方程, 其本身

没有实际的物理意义^[8].

表 1 Cu^{2+} 在树脂上吸附的 Langmuir 等温方程拟合参数
Table 1 Fitting parameters of Langmuir isotherm for the adsorption of Cu^{2+} on resin

T (K)	Function	Q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2
298	$C_e/Q_e=0.5848C_e+0.273$	1.7100	2.1421	0.9986
308	$C_e/Q_e=0.5303C_e+0.1768$	1.8857	2.9994	0.9985
318	$C_e/Q_e=0.5033C_e+0.1363$	1.9869	3.6925	0.9991

在 25~45 °C 范围内, 随着温度的升高, Q_m 增大, K_L 增大, 可见温度升高有利于该吸附反应的进行.

3.4.2 热力学常数的计算

本研究从反应达到平衡时的吉布斯自由能变 ΔG 、吸附过程的焓变 ΔH 、熵变 ΔS 三个方面对吸附过程的热力学进行研究^[9]. 其计算公式分别为

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (4)$$

$$\ln K_L = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R \quad (5)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (6)$$

式中, R 为气体常数 [8.314 J/(mol·K)], ΔG 指在标准状态下进行 1 mol 离子交换反应所引起的自由能变化 (kJ/mol).

树脂对 Cu^{2+} 吸附的平衡热力学参数见表 2. 可以看出, 不同温度下吸附过程的吉布斯自由能变均为负值, 表明吸附过程可自发进行. ΔG 的绝对值随温度升高而升高, 表明温度升高提高了吸附过程的可行性^[10]. 吸附过程的焓变 ΔH 为正值, 表明该吸附过程为吸热反应, 温度升高有利于吸附的进行. 当 $\Delta H=2.1\sim 20.9$ kJ/mol 时, 对应物理吸附; ΔH 为 20.9~418.4 kJ/mol 时, 对应化学吸附^[11]. 因此, Cu^{2+} 吸附到树脂表面通过化学吸附进行. 吸附过程的熵变 ΔS 为正值, 表明液-固表面的自由度在吸附过程中增加了. 这可能是因为, 虽然溶质分子由液相被交换到固-液界面失去了部分自由度, 但水分子释放到液相中重新恢复相对自由的状态使熵增加, 最终导致总熵变 $\Delta S > 0$.

表 2 不同温度下树脂对 Cu^{2+} 的吸附平衡热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters for adsorption of Cu^{2+} at different temperatures

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]
298	-1.88761		78.48191
308	-2.81306	21.5	78.93849
318	-3.45409		78.47198

3.5 吸附动力学

3.5.1 不同初始浓度下的吸附速率曲线

不同初始 Cu^{2+} 浓度下的吸附量随时间的变化如图 5

所示. 动力学曲线显示树脂对 Cu^{2+} 的吸附分为 2 个阶段, 第一阶段与 Cu^{2+} 的外表面吸附相关, 吸附速率很快; 第二阶段为渐进式吸附, 吸附速率变慢直至达到平衡. 因为吸附初始阶段树脂表面有大量的活性位点, 浓度差造成的传质推动力高, Cu^{2+} 可以很容易被树脂吸附. 随时间推移, 树脂表面堆积大量 Cu^{2+} , 提供的活性位点减少, 阻碍了 Cu^{2+} 的分子运动, 造成非线性吸附^[12].

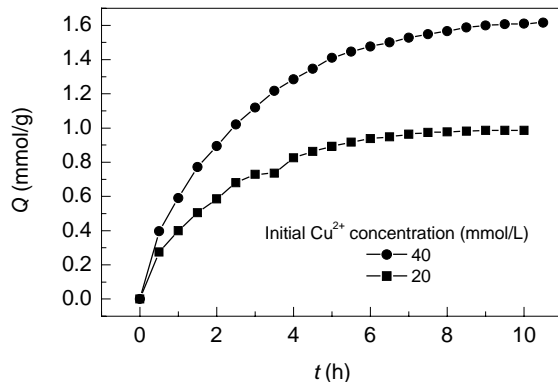


图5 不同初始 Cu^{2+} 浓度下的吸附速率曲线
Fig.5 Adsorption rate curves at different initial Cu^{2+} concentrations

树脂对初始 Cu^{2+} 浓度为 20 mmol/L 的溶液吸附 7 h 基本达到吸附平衡, 吸附量达 0.9854 mmol/g; 而在初始 Cu^{2+} 浓度为 40 mmol/L 的溶液中, 需要 8.5 h 左右才

能基本达到吸附平衡, 吸附量达 1.6166 mmol/g. 初始 Cu^{2+} 浓度提高提供了克服液-固相之间传质阻力的推动力, 增大了吸附质与吸附剂表面碰撞的机率^[13], 因此提高了吸附量.

3.5.2 反应级数的确定

常用来描述重金属吸附的动力学模型为准一级和准二级速率模型, 准一级速率方程也称为 Lagergren 一级动力学方程. 2 个模型通常可分别线性化^[14]为

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303, \quad (7)$$

$$t/Q_t = (k_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q_e, \quad (8)$$

式中, Q_t 为时间 t 时的吸附量 (mmol/g), k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{h})$] 分别为准一级、准二级速率参数.

用准一级和准二级反应动力学方程对图 5 的实验数据进行拟合, 见表 3, 根据回归方程的相关系数及实验测定和公式计算的 Q_e 值的差别确定反应级数.

表 3 显示, 准二级动力学方程计算所得 Q_e 与实验测定值更为接近, 且相关系数更高, 均大于 0.99, 可推测吸附系统符合准二级动力学模型. 大多数情况下, Lagergren 一级动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段而不是整个阶段; 而二级反应动力学模型假定限速步骤可能为化学吸附, 适用于很多吸附研究^[15].

表 3 两种动力学方程拟合吸附速率曲线的动力学参数及相关系数

Table 3 Kinetic parameters and correlation coefficients of the two kinetic equations

Cu^{2+} concentration (mmol/L)	$Q_{e,\text{exp.}}$ (mmol/g)	First-order kinetic model			Second-order kinetic model		
		$Q_{e,\text{cal.}}$ (mmol/g)	k_1	R^2	$Q_{e,\text{cal.}}$ (mmol/g)	k_2	R^2
20	0.9854	1.4518	0.6116	0.9622	1.2361	0.3966	0.9964
40	1.6166	2.2709	0.5150	0.9576	2.0112	0.2171	0.9982

3.5.3 吸附机理

以上 2 个模型无法确定扩散机理, 因此, 应用 Weber 和 Morris 提出的颗粒内扩散模型对实验结果进行分析:

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C, \quad (9)$$

式中, k_p 为颗粒扩散速率参数 [$\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})$], C 表征了边界层效应的程度. 以 Q_t 对 $t^{1/2}$ 作图, 若经过原点, 则颗粒扩散为限速步骤, 否则, 吸附过程由多种吸附机理共同控制. 应用 Weber-Morris 方程对图 5 的实验数据进行拟合, 结果见图 6. 拟合结果不通过原点, 说明颗粒扩散在吸附过程中不是唯一的控速步骤, 吸附过程的初始阶段受液膜扩散影响^[16]. 根据图 6 计算出初始 Cu^{2+} 浓度为 20 和 40 mmol/L 时颗粒的扩散参数 k_p 分别为 0.3131 和 0.49 mmol/(g·h^{1/2}), 随初始 Cu^{2+} 浓度增大而增大, 这是因为较高的初始 Cu^{2+} 浓度提供了更大的推动力^[17].

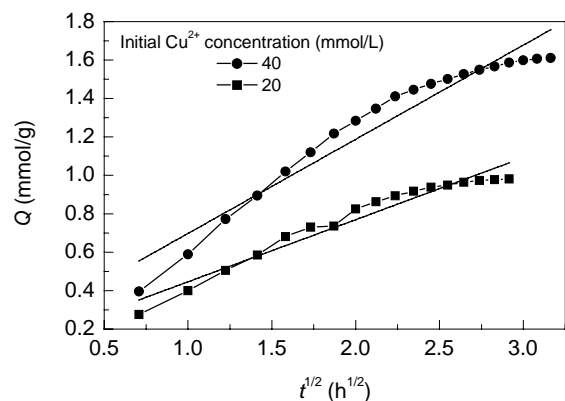


图6 不同初始 Cu^{2+} 浓度下的颗粒扩散方程拟合曲线
Fig.6 Plot of intraparticle diffusion model for adsorption of Cu^{2+} at different initial Cu^{2+} concentrations

3.6 树脂对实际反应液中 Cu^{2+} 的吸附

以谷氨酰胺-铜(II)为酰基供体的酶法制备茶氨酸

体系中,产物茶氨酸是以铜配合物的形式存在的,即茶氨酸-铜(II),因此必须对反应液中的铜进行脱除. 本工作研究了树脂对实际体系中茶氨酸-铜(II)中 Cu^{2+} 的吸附效果,并考察 pH 对吸附的影响,结果见图 7. 由图可知, D401 树脂可直接夺取茶氨酸-铜(II)配合物中的铜,这可能是因为螯合树脂比配合物提供了更多的配位原子,其配合结构在水溶液中更加稳定. 同时,在实验考察的 pH 范围内,树脂对 Cu^{2+} 的吸附量相差不大,且对茶氨酸的吸附量均很小,表明该树脂在较宽的 pH 范围内对 Cu^{2+} 均具有很好的吸附选择性. 在实际体系中,树脂对 Cu^{2+} 的吸附量较模拟体系有所下降,这可能是因为反应液中含有的大量乙胺盐酸盐对 Cu^{2+} 的竞争吸附所致.

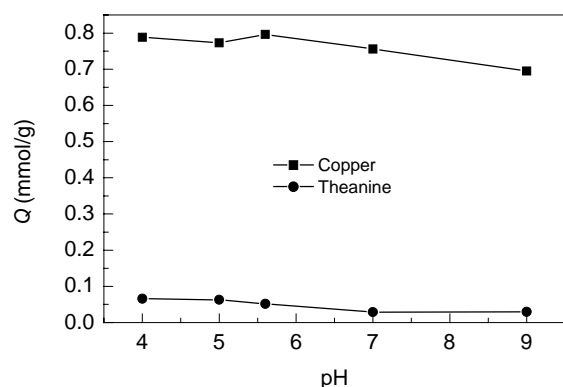


图 7 不同 pH 条件下树脂对铜和茶氨酸的吸附

Fig.7 Effect of pH on the adsorption of copper and theanine

4 结论

考察了 D401 螯合树脂对 Cu^{2+} 的吸附性能,进行了吸附动力学和吸附热力学研究,并针对酶促反应的茶氨酸-铜(II)体系具体考察了树脂对 Cu^{2+} 的去除效果,结果表明:

(1) 在 pH 5.6 的缓冲体系中,树脂吸附量最大. 当吸附剂量为 30 g/L 时,树脂的吸附量为 1.514 mmol/g,对 Cu^{2+} 的去除率可达 92%.

(2) 在实验研究的范围内, Cu^{2+} 在树脂上的吸附能用 Langmuir 方程很好地拟合. 热力学参数表明吸附过程是自发的吸热过程,升高温度有利于吸附进行.

(3) 动力学研究表明,吸附过程符合准二级动力学方程. 运用颗粒扩散方程对扩散机理进行分析,发现扩散过程由颗粒扩散和液膜扩散共同控制,颗粒扩散速率参数随着 Cu^{2+} 初始浓度的增大而增大.

(4) 该树脂可直接夺取并吸附茶氨酸-铜(II)配合物中的 Cu^{2+} ,且对茶氨酸吸附量很小,具有很好的吸附选择性. 在 pH 4~9 的范围内,树脂对铜的吸附量差异不

大,为进一步完善酶法合成茶氨酸的下游工艺提供了可能.

参考文献:

- [1] 邓海霞,姚忠,周治,等. 以 L-谷氨酰-铜(II)配合物为供体酶法制备茶氨酸 [J]. 化工学报, 2008, 59(12): 3115-3119.
- [2] Demirbas E, Dizge N, Sulak M T, et al. Adsorption Kinetics and Equilibrium of Copper from Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon [J]. Chem. Eng. J., 2009, 148(2/3): 480-487.
- [3] Aman T, Kazi A A, Sabri M U, et al. Potato Peels as Solid Waste for the Removal of Heavy Metal Copper(II) from Waste Water/Industrial Effluent [J]. Colloids Surf. B, 2008, 63(1): 116-121.
- [4] 王燕芹,魏荣卿,刘晓宁,等. 一种新型的聚苯乙烯二乙醇胺树脂对铜离子的吸附性能 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 49-53.
- [5] Dursun A Y. A Comparative Study on Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biosorption of Copper(II) and Lead(II) Ions onto Pretreated *Aspergillus niger* [J]. Biochem. Eng. J., 2006, 28(2): 187-195.
- [6] Shukla A, Zhang Y H, Dubey P, et al. The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water [J]. J. Hazard. Mater., 2002, 95(1/2): 137-152.
- [7] 陈爱燕,程翔,黄新瑞,等. Zn-Al 类水滑石磷吸附剂的制备及其吸附性能 [J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2270-2275.
- [8] Maliyekkal S M, Shukla S, Philip L, et al. Enhanced Fluoride Removal from Drinking Water by Magnesia-amended Activated Alumina Granules [J]. Chem. Eng. J., 2008, 140(1/3): 183-192.
- [9] Diban N, Ruiz G, Urriaga A, et al. Recovery of the Main Pear Aroma Compound by Adsorption/Desorption onto Commercial Granular Activated Carbon: Equilibrium and Kinetics [J]. J. Food Eng., 2008, 84(1): 82-91.
- [10] Sari A, Tuzen M. Biosorption of Total Chromium from Aqueous Solution by Red Algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies [J]. J. Hazard. Mater., 2008, 160(2/3): 349-355.
- [11] Kilic M, Yazici H, Solak M. A Comprehensive Study on Removal and Recovery of Copper(II) from Aqueous Solutions by NaOH-pretreated *Marrubium globosum* sp. *globosum* Leaves Powder: Potential for Utilizing the Copper(II) Condensed Desorption Solutions in Agricultural Applications [J]. Bioresour. Technol., 2009, 100(7): 2130-2137.
- [12] Kennedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, et al. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of *m*-Cresol onto Micro- and Mesoporous Carbon [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 149(1): 134-143.
- [13] Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Adsorption of Copper on Rubber (*Hevea brasiliensis*) Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies [J]. Biochem. Eng. J., 2008, 39(3): 521-530.
- [14] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 162(2/3): 616-645.
- [15] Kumar Y P, King P, Prasad V S R K. Equilibrium and Kinetic Studies for the Biosorption System of Copper(II) Ion from Aqueous Solution Using *Tectona grandis* L.f. Leaves Powder [J]. J. Hazard. Mater., 2006, 137(2): 1211-1217.
- [16] Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, et al. Removal of Lead(II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood by

- Zinc Chloride Activation [J]. Chem. Eng. J., 2009, 149(1/3): 249–262.
- [17] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of 2,4,6-Trichlorophenol on Oil Palm Empty Fruit Bunch-based Activated Carbon [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 164(2/3): 473–482.

Kinetics and Thermodynamics of the Adsorption of Copper(II) onto Chelating Resin

LIU Bu-yun, YAO Zhong, ZHOU Zhi, XU Hong, WEI Ping

(State Key Laboratory of Material-oriented Chemical Engineering, College of Food Science and Light Industry, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: The kinetics and thermodynamics of copper(II) adsorption onto D401 chelating resin were studied as for removal of copper(II) from enzymatic synthesis of L-theanine using glutamine–copper(II) as donor substrate. The structures of copper loaded resin were confirmed by infrared spectroscopy. Adsorption capacity of copper(II) increased with increasing initial metal ion concentration and temperature. And its highest value was 1.887 mmol/g at pH 5.6. Experimental data fitted well to the Langmuir model at all temperatures studied. The thermodynamic equilibrium functions were also determined. $\Delta G < 0$, $\Delta H = 21.5$ kJ/mol, $\Delta S > 0$, so the adsorption was spontaneous, endothermic and entropy increasing. The kinetic experimental data were correlated with pseudo-second-order kinetic model. The adsorption rate was controlled by film diffusion and particle diffusion simultaneously throughout the entire adsorption period. The resin could be applied to the removal of copper(II) from theanine–copper complexes by enzymatic synthesis under wide pH range, with a good selectivity with copper(II).

Key words: chelating resin; copper(II); adsorption isotherm; thermodynamics; kinetics; theanine