

球状壳聚糖树脂对柠檬酸的吸附行为

李海燕, 汪东风, 于丽娜, 刘炳杰, 张莉, 徐莹

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 以壳聚糖为原料采用反相悬浮交联法制备了球状壳聚糖树脂(RCM), 通过静态吸附实验研究了 RCM 对柠檬酸的吸附热力学和动力学特性. 结果表明, 吸附符合 Laugmuir 等温曲线, 且平衡常数随着温度升高而升高; 吸附是非自发熵增加的吸热过程; 在相同的温度下, 随着溶液中柠檬酸浓度的增加, 吸附势逐渐降低; 初始浓度相同时, 随着温度的升高吸附势升高; 在 298, 308, 318 K 下, RCM 对柠檬酸的饱和和吸附量分别为 77.0, 80.5, 84.7 mg/g; 吸附属二级动力学吸附, 粒子内扩散是控速步骤, 吸附速率常数随着温度升高而增加.

关键词: 球状壳聚糖树脂; 柠檬酸; 吸附; 热力学; 动力学

中图分类号: TQ424.3; O623.615; O642 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0012-06

1 前言

壳聚糖[Chitosan, (1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖]是甲壳质经 N-脱乙酰化处理后的天然高分子聚合物, 是一种可再生的生物聚合物. 壳聚糖分子链中含有反应性基团—NH₂ 和—OH, 在酸性溶液中会形成高电荷密度的阳离子聚电解质, 显示良好的络合性能和吸附性能^[1]. 但由于壳聚糖分子链上的氨基能在 pH<6.3 的条件下被质子化, 得到的阳离子聚电解质易溶解于稀酸溶液, 造成壳聚糖流失, 不利于再生利用, 影响吸附性能, 从而限制了壳聚糖的应用. 为改善壳聚糖的性质, 对壳聚糖进行交联改性, 将壳聚糖制成高分子树脂微球, 使壳聚糖易于分离和再生, 从而扩大壳聚糖的应用范围^[2], 已在果蔬汁澄清、废水处理、重金属回收、药物提纯、天然食用色素制备、食品活性物质制取等方面得到广泛应用^[3-5].

柠檬酸是一种重要的有机酸, 广泛应用于食品、医药等工业领域. 目前国内外主要的生产方法有钙盐沉淀法、萃取法、离子交换法、电渗析法、阴离子交换树脂吸附法和液膜分离技术^[6]. 树脂吸附分离法具有成本低、产品质量好、无沉淀法的副产物对环境的污染等优点^[7]. 此外, 柠檬酸也是引起国产橙汁过酸的主要有机酸^[8], 而解决过酸问题普遍采用的方法就是树脂吸附. 因此, 寻找适合的吸附树脂成为当前研究热点. 交联壳聚糖树脂具有无毒、可回收、不产生二次污染等独特优势, 且能吸附有机酸^[9], 有望成为一种新型吸附柠檬酸树脂. 目前, 对交联壳聚糖树脂对金属离子的吸附行为研究较多^[10,11], 而对柠檬酸的吸附行为研究还未见报道.

本工作研究了球状壳聚糖树脂(Resin of Chitosan Microspheres, RCM)对柠檬酸的吸附热力学和动力学行为, 旨在为 RCM 在柠檬酸的生产、橙汁降酸工艺中的应用提供理论依据.

2 实验

2.1 试剂及仪器

壳聚糖(粘均分子量 5.1×10^5 , 脱乙酰度 80%)食品级, 青岛利中甲壳质公司; 乙酸、液体石蜡、乙酸乙酯、Span-80、甲醛溶液、50%戊二醛溶液、石油醚(沸程 60~90 °C)、丙酮、无水乙醇、柠檬酸均为 AR 级. UV-2102PC 型紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司), SHA-B 恒温振荡器(常州国华电器有限公司).

2.2 RCM 的制备与结构

采用反相悬浮交联法^[12,13], 并进行适当改进. 将壳聚糖溶于乙酸溶液, 加入液体石蜡中, 并充分搅拌, 调节温度到 40 °C, 滴加适量的乳化剂, 加入戊二醛进行交联, 持续搅拌 2 h. 反应结束后去除有机溶剂, 即可得到交联壳聚糖树脂(RCM).

制备的 RCM 为粒径均匀、表面致密多孔的黄色圆球. 壳聚糖的氨基与戊二醛交联形成西弗碱, 使其具有一定的立体构象和刚性特点^[13]. RCM 的多孔性质为其吸附柠檬酸提供了一定的条件.

2.3 吸附等温线的测定

准确称取一定量干燥的 RCM, 用蒸馏水充分溶胀, 备用. 配制 10 种不同浓度的柠檬酸溶液, 分别移取 20 mL 置于锥形瓶中, 各加入溶胀后的树脂, 分别在 298, 308, 318 K 下恒温振荡 12 h(此时吸附已达平衡). 反应

后分别取 10 mL 上清液, 用 NaOH 标准溶液滴定, 测得柠檬酸的平衡浓度, 每组实验做 3 次平行. 分别绘制 Q_e-C_e 曲线, 按等温曲线方程描述吸附性质.

平衡吸附量根据 $Q_e=(C_0-C_e)V/(1000W)$ 计算, 其中 Q_e 为平衡吸附量 (mmol/g), C_0 为柠檬酸的起始浓度 (mmol/L), C_e 为柠檬酸的平衡浓度 (mmol/L), V 是柠檬酸的体积 (mL), W 为树脂的质量 (g).

2.4 吸附动力学

准确称取一定量干燥的 RCM, 充分溶胀后放入容量瓶中, 加入 20 mL 12 mmol/L 的柠檬酸, 分别于 298, 308, 318 K 下恒温振荡, 每隔 30 min 取样, 测定溶液中柠檬酸的浓度, 每组实验做 3 次平行.

3 结果与讨论

3.1 吸附等温模型

吸附等温线是在恒温条件下平衡吸附量与平衡浓度的关系. 在 298, 308 和 318 K 三个温度下分别绘制 RCM 对柠檬酸的吸附等温线, 见图 1. 从图可以看出, RCM 对柠檬酸的吸附量均随温度升高而增大, 说明吸附过程是吸热的.

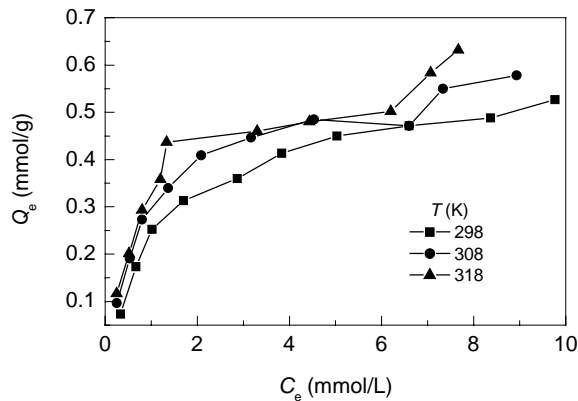


图 1 RCM 对柠檬酸吸附等温线
Fig.1 Adsorption isotherms of citric acid on RCM

Langmuir 等温线常用来描述物质在天然颗粒物表面的吸附行为. 用 Langmuir 吸附方程对图 1 中数据拟合, 方程表达式如下^[14]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_b Q_s} + \frac{C_e}{Q_s}$$

式中, Q_s 为树脂的单层饱和吸附量 (mmol/g), K_b 为 Langmuir 常数 (L/mmol).

图 2 为 RCM 对柠檬酸的 Langmuir 吸附等温线, 拟合结果见表 1. 从表可以看出, 各线性回归方程的相关系数 R^2 均在 0.96 以上, 表明 RCM 对柠檬酸的吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 其中平衡常数 K_b 随着温度升

高而升高, 证明随温度升高吸附能力提高.

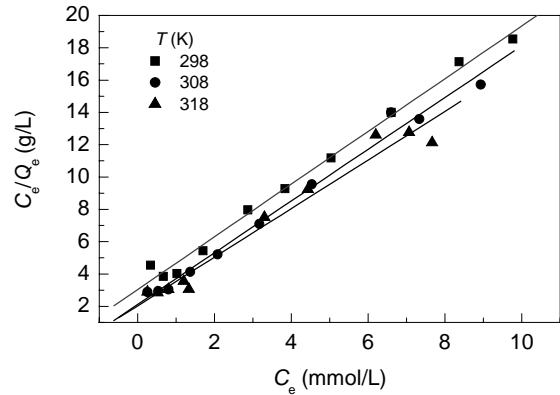


图 2 RCM 对柠檬酸的 Langmuir 吸附等温线
Fig.2 Langmuir isotherms citric acid adsorption on RCM at different temperatures

表 1 RCM 吸附柠檬酸的 Langmuir 等温线参数
Table 1 Parameters of Langmuir isotherm for adsorption of citric acid with RCM

T (K)	Q_s (mmol/g)	K_b (L/mmol)	R^2	R_L
298	0.613	0.536	0.9922	0.483
308	0.625	0.755	0.9883	0.398
318	0.639	0.948	0.9908	0.345

Langmuir 等温吸附的特征可以根据一个无量纲的平衡参数特征分离系数 R_L 表示, $R_L=(1+K_b C_0)^{-1}$. 一般当 $R_L > 1$ 时为非优惠吸附, $R_L = 1$ 时为线性吸附, $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附, $R_L = 0$ 时为不可还原的吸附. 在本实验中, 实际的 R_L 值 (表 1) 均在 0~1 之间, 说明柠檬酸在 RCM 上的吸附为优惠吸附.

3.2 RCM 对柠檬酸的吸附热力学

3.2.1 吸附焓变 ΔH^0

根据 Clausius-Clapeyron 方程^[15] 计算吸附焓变 ΔH^0 :

$$\ln C_e = \Delta H^0 / (RT) + K$$

式中, ΔH^0 为等量吸附焓, R 为气体常数 [8.314 J/(mol·K)], T 为绝对温度, K 为吸附平衡常数. 不同吸附量时的吸附焓变 ΔH^0 如表 2 所示. Q_e 在 0.2~0.5 mmol/g 范围内, 随着 Q_e 的不断增大 ΔH^0 减小, 但均为正值, 表明吸附为吸热反应, 升温有利于吸附. 吸附焓变的大小直接反映吸附作用力的性质, 吸附焓变主要取决于溶质柠檬酸的吸附热与溶剂水的脱附热之间的竞争. 随着柠檬酸浓度的增加, 更多的柠檬酸分子被吸附到树脂上, 吸附位点相对减少, 强度相对减弱, 树脂表面更拥挤, 相应的热效应增加趋势逐渐减弱. 此时的放热效应小于吸热效应, ΔH 均为正值, 吸附为吸热过程.

3.2.2 吸附自由能变 ΔG^0

吸附自由能是吸附驱动力的体现. 自由能变 ΔG^0 按

Gibbs 自由能方程计算: $\Delta G^0 = -RT \ln K_b$ [16], 结果列于表 2. RCM 吸附柠檬酸在实验条件下的 ΔG^0 均为正值, 且数值较小, 说明所有的吸附过程是非自发过程, ΔG^0 随着温度的增加逐渐减小.

表 2 RCM 吸附柠檬酸的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of citric acid adsorption on RCM

Q_e (mmol/g)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔS^0 [kJ/(mol·K)]		
		298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
0.2	21.140	1.545	0.720	0.141	0.066	0.066	0.066
0.3	20.695	1.545	0.720	0.141	0.064	0.065	0.065
0.4	19.817	1.545	0.720	0.141	0.061	0.062	0.062
0.5	17.276	1.545	0.720	0.141	0.053	0.054	0.054

3.2.3 吸附熵变 ΔS^0

吸附熵变 ΔS^0 可按 Gibbs-Helmholtz 方程计算 [16]:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T.$$

不同实验温度和吸附量 Q_e 下的熵变 ΔS^0 见表 2. ΔS^0 均为正值, 说明柠檬酸在 RCM 上的吸附是熵推动过程. 吸附过程实质上是水溶液中的柠檬酸分子和水分子的竞争吸附过程, 以及柠檬酸分子与水分子在 RCM 上的交换过程. 在竞争吸附过程中, 柠檬酸的运动能力比在水溶液中受到更大的限制, 熵变应是负值; 而在交换过程中, 柠檬酸在 RCM 上吸附, 将树脂中的水分子置换下来, 这些水分子由原来的紧密排列变为在水溶液中的自由运动使熵变值增大, 且柠檬酸的摩尔体积远大于水分子, 所以在交换过程中, 交换的水分子比吸附的酸多, 综合整个吸附过程的熵变为正值.

3.3 Polanyi 吸附势

固体表面吸附液体是由于处于固体表面的吸附质受到吸附力的作用, 产生吸附位移的结果. 根据 Polanyi 理论, 吸附质分子在固体表面吸引场中的吸附势 E 是将该分子由吸附空间中其所在的位置移到无限远时所需之功. 固-液吸附中的固-液吸附势可用 Polanyi 吸附公式计算 [17], 即 $E = -RT \ln(C_e/C_0)$. RCM 对柠檬酸的吸附势见表 3. 显示在等温条件下 RCM 对柠檬酸的 Polanyi 吸

表 3 RCM 对柠檬酸的吸附势
Table 3 Adsorption potential of citric acid on RCM

C_0 (mmol/L)	E (kJ/mol)		
	298 K	308 K	318 K
2	4.442	5.325	5.498
4	4.438	5.161	5.409
6	4.398	5.160	5.327
8	3.837	4.525	5.016
10	3.096	4.017	5.327
12	2.827	3.411	3.413
14	2.534	2.887	3.040
16	2.194	2.268	2.506
18	1.898	2.299	2.472
20	1.776	2.064	1.922

附势随着柠檬酸浓度的不断增加逐渐降低; 初始浓度相同时, 随温度的升高而逐渐升高.

由吸附等温线分析可知, 温度一定时, 随着初始浓度的增加, 吸附量也会增加, 即在 RCM 对柠檬酸的吸附过程中, 吸附量通常随浓度的增加而增加, 吸附势则随着吸附量的增加而降低. 原因主要有两个 [18]: 一是树脂表面并非均质, 吸附总是首先发生在表面吸引力最大的点位; 二是随着表面覆盖度的增加, 表面吸引力下降.

3.4 RCM 对柠檬酸的吸附动力学

吸附动力学是表征吸附速度的物理量, 吸附速度是指单位质量吸附剂在单位时间内所吸附的物质质量. 图 3 为 RCM 在 298, 308, 318 K 下对柠檬酸的吸附动力学曲线, 表明 3 个温度下 RCM 对柠檬酸的饱和和吸附量分别为 77.0, 80.5, 84.7 mg/g.

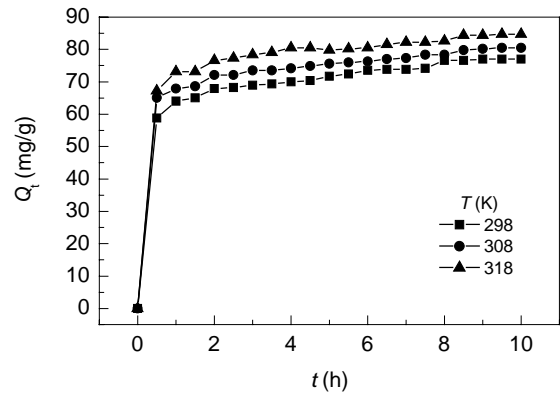


图 3 不同温度下 RCM 对柠檬酸的吸附动力学曲线
Fig.3 Adsorption kinetic curves of citric acid with RCM at different temperatures

不同温度下 RCM 对柠檬酸的吸附量均表现出相同的吸附规律: 初始阶段吸附量迅速增加, 吸附一定时间后趋于平缓, 最终吸附容量不再增加, 达到吸附平衡. 这是因为在吸附初始阶段, 柠檬酸主要吸附在树脂表面, 吸附速度较快; 随着吸附进行, 柠檬酸的浓度逐渐减小, 表层吸附也渐渐接近饱和, 柠檬酸沿着树脂微孔向内部扩散, 阻力增加, 导致吸附速率变慢; 在吸附后期, 树脂的吸附容量接近饱和, 吸附均在 6 h 内基本达到平衡.

3.4.1 反应级数及反应速率常数的确定

吸附速率是衡量吸附剂吸附性能的指标之一, 可用速率常数来表征. 用一级动力学模型、二级动力学模型对动力学实验数据进行拟合, 以研究吸附机理.

Lagergreen 一级动力学模型方程 [19] 为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t / 2.303,$$

二级动力学模型 [20] 为

$$t/Q_t = (K_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q_e,$$

其中, Q_t 为 t 时间的吸附量(mg/g), K_1 为一级动力学方程的速率常数(h^{-1}), K_2 为二级动力学方程的速率常数 [$\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$].

分别以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 对时间 t 作图(图 4), 并进行线性拟合, 相关参数列于表 4.

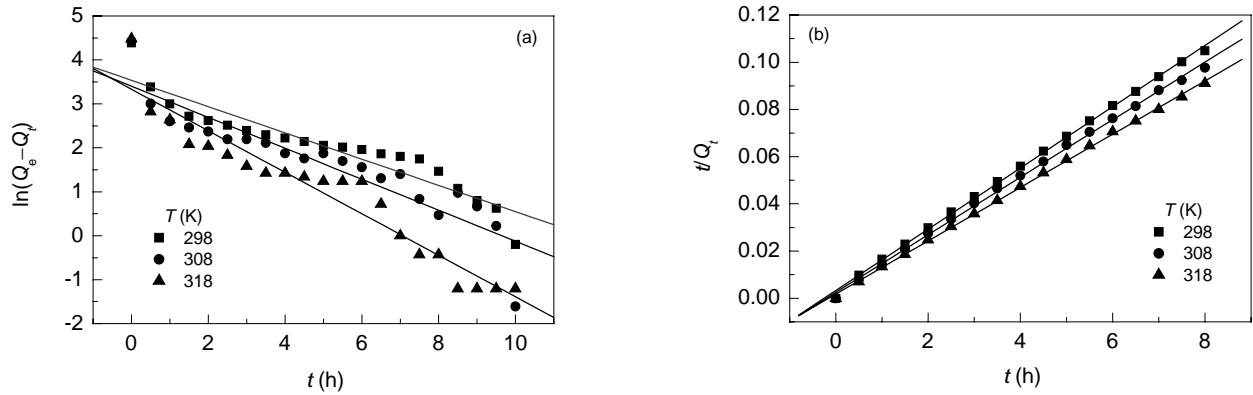


图 4 RCM 吸附柠檬酸的 Lagergreen 一级及二级动力学曲线

Fig.4 Lagergreen plots and second-order kinetic model for the adsorption of citric acid on RCM

表 4 RCM 吸附柠檬酸的 Lagergreen 动力学参数

Table 4 Kinetic parameters for the adsorption of citric acid on RCM

T (K)	Lagergreen equation			Second-order model		
	K_1 (h^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 [$\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$]	Q_e (mg/g)	R^2
298	0.830	30.530	0.9007	0.039	78.740	0.9979
308	0.887	30.163	0.873	0.046	81.301	0.9985
318	1.084	34.765	0.8218	0.051	85.470	0.9989

由图 4(a)可以看出, RCM 对柠檬酸吸附的一级动力学曲线在 2~6 h 间的线性关系较好, 而在 2 h 以前和 6 h 以后线性偏离较大, 即一级动力学方程不能用来描述吸附的全过程. 表 4 列出的一级动力学方程的参数显示, 整个过程的线性相关系数 R^2 较小, 且计算所得的 Q_e 与实验测定的平衡吸附量相差较大. 实际上, 在许多情况下, 一级动力学模型不能很好地拟合整个吸附时间范围内的吸附规律, 而只适用于初始吸附阶段. 从表 4 可见, 随着温度的升高, RCM 对柠檬酸的吸附速率常数 K_1 呈增加的趋势, 即升高温度有利于提高吸附速率.

RCM 对柠檬酸吸附的二级动力学曲线在整个吸附过程中线性关系都较好($R^2 > 0.99$), 且计算所得的 Q_e 与实际测得的数值接近[图 4(b)], 二级动力学方程适用于 RCM 对柠檬酸的吸附过程. 随着温度的升高 RCM 对柠檬酸的吸附速率常数 K_2 不断增加, 即升高温度有利于提高反应的吸附速率. 比较两种模型拟合曲线的相关系数可以发现, RCM 对柠檬酸的吸附过程更符合二级动力学规律.

3.4.2 控速步骤确定

吸附剂不但要有较高的吸附效率, 而且还要有较快的吸附速度, 因此吸附平衡及吸附动力学规律对了解吸附速率及吸附控制步骤极有意义. 吸附速度取决于吸附

剂对吸附质的吸附过程. 吸附剂对溶液中吸附质的吸附过程基本可分为 3 个连续阶段: (1) 颗粒外部扩散(又称为膜扩散)阶段, 吸附质从溶液中扩散到吸附体表面; (2) 孔隙扩散阶段, 吸附质在吸附剂孔隙中继续向吸附点扩散; (3) 吸附反应阶段, 吸附质被吸附在吸附剂孔隙中的活性官能团上. 根据动力学吸附理论, 吸附速率主要由膜扩散速度或孔隙扩散速度或两者共同控制, 其中速度最慢的一步是吸附过程的速度控制步骤.

粒子内扩散模型^[21]方程为

$$\lg(1-F^2) = -Kt/2.303,$$

液膜扩散模型^[20]的方程为

$$\ln(1-F) = -Kt,$$

其中, $F = Q_t/Q_e$ 表示 t 时刻的吸附分数, K (h^{-1}) 为速率常数.

分别将 $\lg(1-F^2)$ 和 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 进行线性拟合, 得到拟合方程和对应的模型参数见表 5. 显示 $\lg(1-F^2)$ 和 $-\ln(1-F)$ 与 t 线性关系均较好, 但由于两条直线均未通过原点, 表明颗粒内扩散和液膜扩散过程对柠檬酸在 RCM 上的吸附过程都有影响, 吸附过程受两者联合控制. 且颗粒内扩散速率常数和液膜扩散速率常数随着温度的升高而增加.

表5 RCM吸附柠檬酸的扩散模型速率常数
Table 5 Diffusion model rate constants for the adsorption of citric acid on RCM

T (K)	Liquid film diffusion			Intraparticle diffusion		
	Fitting equation	K (h ⁻¹)	R ²	Fitting equation	K (h ⁻¹)	R ²
298	ln(1-F)=-0.3602t-0.9355	0.3602	0.9007	lg(1-F ²)=-0.1451t-0.1942	0.334	0.9168
308	ln(1-F)=-0.3853t-0.9861	0.3853	0.8730	lg(1-F ²)=-0.1565t-0.2109	0.360	0.8835
318	ln(1-F)=-0.4708t-0.8917	0.4708	0.8218	lg(1-F ²)=-0.1938t-0.1667	0.446	0.8184

根据 Arrhenius 公式^[22]:

$$K=A-E_a/(RT),$$

式中, A 为频率因子, E_a 为活化能(kJ/mol). 吸附反应的速率常数与活化能的关系可表示为

$$\ln K=\ln A-E_a/(RT).$$

将 $1/T$ 与 $\ln K$ 进行线性回归, 然后由斜率求得吸附反应的活化能.

由以上方程求得粒子内扩散和液膜扩散的活化能分别为 11.328, 10.488 kJ/mol, 即 RCM 对柠檬酸吸附的粒子内扩散活化能高于液膜扩散活化能, 这说明树脂的吸附过程以粒子内扩散为主控步骤^[23].

4 结论

根据静态吸附实验, 反相悬浮交联法制备的 RCM 颗粒对柠檬酸的吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型, 为优惠吸附, 且平衡常数 K_b 随着温度升高而升高, 证明随温度升高吸附能力提高. 吸附热力学研究表明, 该吸附是熵推动的非自发吸热过程, 升温有利于吸附. 在等温条件下, 随着柠檬酸浓度的不断增加, Polanyi 吸附势逐渐降低; 初始浓度相同时, 随着温度的升高, 吸附势升高.

在 298, 308, 318 K 温度下, RCM 对柠檬酸的饱和吸附量分别为 77.0, 80.5, 84.7 mg/g. 吸附属于二级动力学吸附, 吸附过程主要受颗粒内扩散模型和膜扩散模型共同影响, 活化能分别为 11.328, 10.488 kJ/mol, 颗粒内扩散模型所需能量较大, 所以为主要控速步骤, 且吸附反应速率常数随着温度的升高而增大.

以上结论表明, RCM 对柠檬酸的吸附性能良好, 吸附易于进行. 同时 RCM 具有重复使用性好、不会产生二次污染等特点. 因此, RCM 用于吸附柠檬酸是可行的, 有望作为一种较为理想的吸附剂用于柠檬酸生产和橙汁生产的降酸工艺中.

参考文献:

[1] 黄晓佳, 袁光谱, 王爱勤. 模板交联壳聚糖对过渡金属离子吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(3): 262-266.
[2] 刘秀芝, 肖玲, 杜予民, 等. 邻氨基苯酚改性壳聚糖树脂的制备及吸附性能的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 399-405.

[3] Yu L N, Wang D F, Li H Y, et al. Hydrolysis Activities of Resins of Complexes Made from Polysaccharides and Ce⁴⁺ [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(Spec.): 125-129.
[4] 汪东风, 于丽娜, 苏琳, 等. 壳聚糖铈配合物微粒在苹果汁生产中的应用研究 [J]. 稀土, 2006, 27(1): 11-14.
[5] 苏琳, 汪东风, 于丽娜, 等. 壳聚糖/Ce⁴⁺复合物微球在苹果汁澄清中的应用 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(1): 141-143.
[6] 张建民, 崔心水. 支撑液膜法提取柠檬酸-膜配方的研究 [J]. 膜科学与技术, 2006, 26(4): 88-92.
[7] 彭奇均, 徐玲. 柠檬酸生产新工艺的研究 [J]. 现代化工, 1997, 17(3): 22-23.
[8] 廖小军, 贵仁喜. 不同冷冻浓缩橙汁质量比较 [J]. 饮料工业, 2001, 4(3): 18-20.
[9] 夏彩芬, 邢东阳, 陈炳稔. 交联壳聚糖吸附氟乙酸和三氯乙酸的热力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 125-130.
[10] 魏永锋, 张苏敏, 杭超伦, 等. 壳聚糖 Cu(II)配合物的合成及吸附性能 [J]. 西北大学学报(自然科学版), 2005, 4(35): 413-415.
[11] 袁彦超, 章明秋, 容敏智. 交联壳聚糖树脂对 Ni(II)的吸附行为研究 [J]. 化学学报, 2005, 18(63): 1753-1758.
[12] 汪东风, 于丽娜, 苏琳, 等. 一种多功能稀土多糖微粒及其制备工艺 [P]. 中国专利: 2005100422288, 2005-03-29.
[13] 于丽娜, 汪东风, 胡维胜, 等. 球状壳聚糖树脂的制备及其吸附热力学研究 [J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(1): 27-32.
[14] Yang C C, Dong H C. Preparation and Adsorption Properties of Monodisperse Chitosan-bound Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Removal of Cu(II) Ions [J]. J. Colloid Interface Sci., 2005, 283(2): 446-451.
[15] 曲荣君, 孙言志, 王春华, 等. 硅胶负载壳聚糖树脂的制备及其对金属离子的吸附性能 [J]. 离子交换与吸附, 1999, 15(4): 317-324.
[16] 袁彦超, 朱再盛, 章明秋. 交联壳聚糖树脂吸附 Co²⁺的机理研究 [J]. 离子交换与吸附, 2005, 21(5): 452-460.
[17] 王重, 史作清. 酚醛型吸附树脂 VB12 的热力学研究 [J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 1-5.
[18] 杨莉丽, 康海彦, 李娜. 离子交换树脂吸附镉的动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 138-143.
[19] Liao X P, Lu Z B, Zhang M N, et al. Adsorption of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Tannins Immobilized on Collagen [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2004, 79: 335-342.
[20] 刘秀芝, 肖玲. 邻氨基苯酚改性壳聚糖树脂的制备及吸附性能的研究 [J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 399-402.
[21] 马红梅, 朱志良, 张荣华. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 519-526.
[22] 潘育方, 陈炳稔, 王培秋. 外加盐对壳聚糖树脂吸附游离酸的影响 [J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(5): 335-339.
[23] Mervette E B, Olfat M S, Favez F A. Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-Montmorillonite Clay Mineral [J]. J. Colloid Interface Sci., 2003, 259(2): 223-227.

Adsorption Behavior of Citric Acid on Resin of Chitosan Microspheres

LI Hai-yan, WANG Dong-feng, YU Li-na, LIU Bing-jie, ZHANG Li, XU Ying

(College of Food Science and Technology, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003, China)

Abstract: The resin of chitosan microspheres (RCM) was prepared by using reverse phase suspension cross-linking polymerization. Static adsorption experiments were carried out to study the adsorption kinetics and thermodynamics of citric acid on RCM. The results indicated that the adsorption of citric acid followed the Langmuir isotherm. The Langmuir equilibrium constant (K_b) increased with increasing temperature. The adsorption was a non-spontaneous endothermic process of entropy increasing in thermodynamics of adsorption. The adsorption potential decreased gradually as citric acid concentration increased at the same temperature, and it increased as temperature increased at the same initial concentration of citric acid. The saturated adsorption capacities of citric acid on RCM were 77.0, 80.5 and 84.7 mg/g at 298, 308 and 318 K. The adsorption followed a second-order kinetic equation. The adsorption rate was controlled by the intraparticle diffusion, and the intraparticle diffusion rate constant (K) increased with increasing temperature.

Key words: resin of chitosan microspheres; citric acid; adsorption; kinetics; thermodynamics