

凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附研究



HUANG Jian-hua

黄健花^{1,2}, 刘元法², 宋志华², 金青哲², 王兴国²

(1. 淮阴工学院 江苏省凹凸土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003;

2. 江南大学 食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为探明凹凸棒土吸附剂吸附单宁酸的吸附过程和机理, 采用拟一级速率方程和拟二级速率方程, 研究其吸附动力学; 根据 van't Hoff 方程, 研究其吸附热力学。结果表明: 吸附符合拟二级速率方程; 温度升高吸附速率常数和初始吸附速率均先增加后减小, 单宁酸初始质量浓度增加则吸附速率常数和初始吸附速率均减小; 凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附是物理吸附过程, 体系放热, 自由度减小, 吸附放热约 20 kJ/mol, 吸附由静电作用、疏水作用、氢键共同作用而发生。由此可见, 此凹凸棒土吸附剂对单宁酸具有较高的吸附容量, 可有效吸附单宁酸。

关键词: 凹凸棒土吸附剂; 单宁酸; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)03-0050-05

Adsorption of Tannic Acid Using Palygorskite Adsorbent

HUANG Jian-hua^{1,2}, LIU Yuan-fa², SONG Zhi-hua², JIN Qing-zhe², WANG Xing-guo²

(1. Key Laboratory for Attapulgite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this paper, the mechanism of adsorption of tannic acid using palygorskite were studied. The adsorption kinetics was studied based on the pseudo-first order rate equation and the pseudo-second order equation. Thermodynamic parameters for the adsorption were determined using the Van't Hoff equation. Studies found that sorption kinetics was described by a pseudo-second-order model. Both the rate constant and the initial adsorption rate firstly increased and then decreased with the increase of temperature. However, the increasing of the initial concentration of tannic acid caused the decrease of the rate constant and the initial adsorption rate. The physical adsorption of tannic acid on palygorskite was proposed. The process was exothermic with the decrease of the degree of freedom. The enthalpy value of adsorption of tannic acid on palygorskite adsorbent was about 20 kJ/mol. The adsorption of tannic acid on palygorskite adsorbent was driven by the collaboration of hydrogen bonding, electrostatic force and hydrophobic interactions of tannic acid molecular with adsorbent. In conclusion, the palygorskite adsorbent was useful for the adsorption of tannic acid due to large capacity for the adsorption of tannic acid.

Key words: palygorskite adsorbent; tannic acid; adsorption; kinetics; thermodynamics

单宁是一种多酚类化合物, 广泛存在于植物中, 具有独特的生理化学活性, 如抗氧化^[1-2]、抑制微生物^[3]、抗病毒^[4-6]、抗突变^[7]、抗肿瘤、抗衰老^[8-9]等, 广泛应用于日化、医学、食品等行业。但是, 单宁的毒副作用不容小觑, 长期摄入可使肠黏膜受损^[10], 影响肠道分泌物的正常分泌, 与蛋白质结合^[11]、抑制消化酶^[12]、影响维生素和矿物质的摄入, 单宁对机体的免疫应答、脂肪代谢、肝脏亦有影响^[3]。凹凸棒土作为一种硅酸盐黏土矿物, 具有独特的层链状晶体结构和十分细小的棒状、纤维状晶体形态, 通过适当的改性处理, 可改善其吸附性能, 广泛用于食用油脱色、污水处理等各个领域。然而, 凹凸棒土吸附单宁的研究鲜见报道。本研究以凹凸棒土为吸附剂, 以单宁酸为单宁类物质的代表, 研究其吸附热力学和动力学, 探讨其吸附机理, 以期为吸附单宁用凹凸棒土吸附剂的开发提供理论依据。

收稿日期: 2010-11-04

基金项目: 江苏省凹凸土资源利用重点实验室开放研究基金资助项目 (HPK200902)

作者简介: 黄健花 (1980-), 女, 江苏启东人, 副教授, 博士, 主要从事吸附体系研究; E-mail: huangjianhua124@sina.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

凹凸棒土;十八烷基三甲基氯化铵;单宁酸、盐酸等均为分析纯。UV-2100型紫外可见分光光度计(尤尼柯);SHB-B95型循环水式多用真空泵;PHS-3C精密pH计;SHY-2S水浴恒温振荡器;XA-1A型微型高速万能粉碎机;LH586-2恒温水槽;超声波处理仪。

1.2 实验方法

1.2.1 凹凸棒土吸附剂的制备 凹凸棒土首先采用酸预处理,然后进行超声波辅助十八烷基三甲基氯化铵改性处理,干燥、粉碎后备用,详细制取工艺及吸附剂的结构表征见黄健花等的前期报道^[13]。

1.2.2 单宁酸的检测 采用紫外分光光度计结合标样进行定量分析。

单宁酸标准曲线:准确配置0.500 g/L单宁酸标准溶液,分别稀释至质量浓度为2.5、5.0、10、12.5、20、50 mg/L,以蒸馏水为空白,于275 nm处比色,测定吸光值;以吸光值为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线,得回归方程: $Y = 0.0391X - 0.0147$, $R^2 = 0.9995$,式中 Y 为吸光值, X 为单宁酸质量浓度。

1.2.3 单宁酸的吸附试验 将50 mL的质量浓度为400、600、800、900、1 000、1 100、1 200、1 300 mg/L的单宁酸溶液分别倒入250 mL锥形瓶中,各加入一定量凹凸棒土吸附剂,于一定温度、水浴恒温振荡器内振荡吸附;1 000 r/min离心分离,取上清液,以蒸馏水为空白,稀释至适当质量浓度(2.5~50.0 mg/L),于275 nm测定吸光值,然后根据所得的回归方程计算单宁酸残留质量浓度(平衡质量浓度),计算单位吸附量(平衡吸附量)。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

由图1可知,凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附在初始阶段吸附很快,随着吸附时间的延长,单位吸附量逐渐增加,当吸附时间为30 min时基本达到吸附平衡,故选择30 min作为平衡吸附时间。

采用常用的拟一级速率方程和拟二级速率方程对试验数据拟合,结果发现拟二级速率方程(式(1))拟合更好,对单宁酸吸附于凹凸棒土吸附剂上的吸附速率常数进行求解,考察体系温度、单宁酸的初始浓度对吸附过程的影响。不同温度条件下凹凸棒土吸附剂吸附单宁酸的拟二级动力学结果见图2,求解得到动力学参数见表1。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (1)$$

式中: q_e —平衡吸附量,mg/g; q_t — t 时刻吸附质在吸附剂上的单位吸附量,mg/g; K —拟二级速率常数,g/(mg·min)。

根据式(1),通过 t/q_t 对 t 作图(见图2),然后根据回归方程求解 q_e 和 k ,当 $t \rightarrow 0$ 时,初始吸附速率(h)定义为:

$$h = kq_e^2 \quad (2)$$

在试验条件下,凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附在初始阶段吸附很快,随着吸附时间的延长,吸附过程趋于平衡。采用拟二级速率方程,根据式(1)和式(2),对单宁酸吸附于凹凸棒土吸附剂上的吸附速率常数进行求解,考察体系温度、单宁酸的初始浓度对吸附过程的影响。

图2和表1结果表明,实验数据很好的符合二级速率方程;初始吸附速率很快,温度升高吸附速率常数和初始吸附速率均先增加后减小,这是由于温度增加,单宁酸分子运动速度加快,与吸附剂之间接

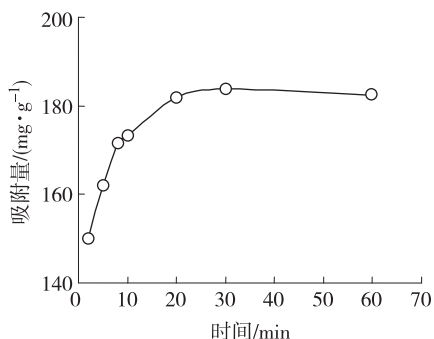
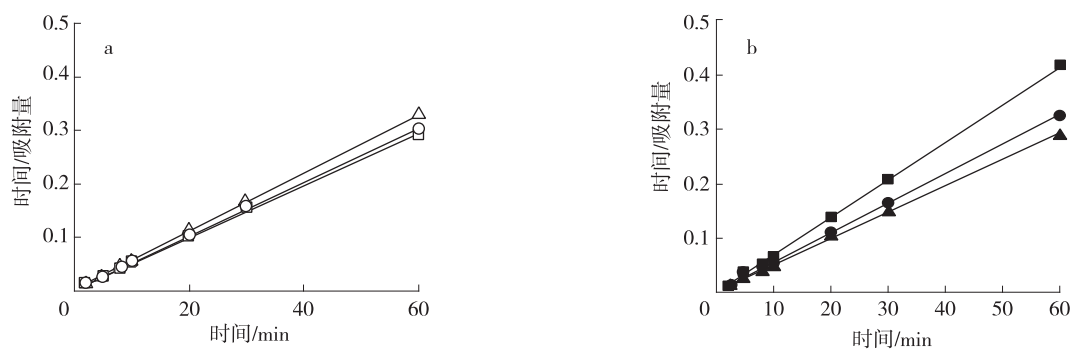


图1 时间对单宁酸吸附的影响

Fig.1 Effect of time on the adsorption of tannic acid

触发生吸附的频率加快,一定程度上提高了吸附速率,但是由于体系吸附放热的特性使温度升高不利于吸附的发生,所以呈现了两者先增加后减小的结果;平衡吸附量随温度增加而减少,这可能是由于体系吸附过程放热所致;吸附剂对单宁酸有很高的吸附容量,具有实际应用价值。

一定量凹凸棒土吸附剂吸附不同初始质量浓度的单宁酸溶液的拟二级动力学结果亦见图2,求解得到动力学参数见表1。



a. 吸附温度: —□— 30 °C; —○— 45 °C; —△— 60 °C b. 质量浓度 mass concn.: —■— 600 mg/L; —●— 800 mg/L; —▲— 1000 mg/L

图2 凹凸棒土吸附单宁酸的拟二级动力学

Fig. 2 Pseudo-second-order sorption kinetics of tannic acid on octodecyl trimethyl ammonium chloride modified palygorskite

图2和表1结果表明,单宁酸质量浓度增加,吸附速率常数和初始吸附速率均减小,这是由于当吸附剂用量一定时,吸附剂表面可供吸附的面积一定,随着单宁酸质量浓度的增加,每个单宁酸分子与吸附剂碰撞接触的概率减小,从而导致吸附速率常数和初始吸附速率减小;平衡吸附量随单宁酸质量浓度的增加而增加,这主要是由于高质量浓度产生的质量浓度梯度作用更有利于其吸附。

表1 凹凸棒土吸附剂吸附单宁酸的速率常数、平衡吸附量和相关系数

Table 1 Adsorption rate constants, equilibrium amount and the correlation coefficients for adsorption of tannic acid by the octodecyl trimethyl ammonium chloride modified palygorskite

条件 condition		$k/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$h/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
温度/°C temperature	30	0.01270	205.8	537.6	0.99
	45	0.01800	199.2	714.3	0.99
	60	0.008789	184.8	300.3	0.99
质量浓度/(mg·L ⁻¹) mass concn.	600	0.060160048	144.9275362	1263.601086	0.99
	800	0.026660901	183.8235294	900.9009009	0.99
	1000	0.01269871	205.7613169	537.6344086	0.99

2.2 吸附热力学和作用机理

吸附质在吸附剂上的吸附是由于两者间的相互作用力所致。吸附质与吸附剂之间的作用力可归结为范德华力、疏水作用力、氢键作用力、配位基交换、偶极作用力和化学键力等。吸附过程需要放出热量以补偿吸附过程中熵的损失,通常各种作用力引起的吸附热(ΔH)范围为范德华力4~10 kJ/mol,疏水键力约为5 kJ/mol,氢键力2~40 kJ/mol,当吸附质与吸附剂之间同时形成多个氢键时,其吸附热甚至可以高达100 kJ/mol,配位基交换约为40 kJ/mol,偶极间作用力2~29 kJ/mol,化学键力大于60 kJ/mol^[14-15]。通过测定吸附质在凹凸棒土吸附剂上的吸附热的大小,推断吸附的主要作用力,判断吸附机理。

根据 van't Hoff 方程可得:

$$\ln K = -\left(\frac{1}{RT}\right)\Delta H + \frac{1}{R}\Delta S \quad (3)$$

其中, ΔH 为吸附热,kJ/mol; ΔS 为熵变,J/(mol·K); K 是吸附平衡常数,即在吸附作用达到平衡

时,吸附质在吸附剂和液相中的分配系数之比,可用下式表示:

$$K = \frac{M_{ad}}{M_{so}} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} = \frac{C_0}{C_e} - 1 \quad (4)$$

式中: M_{ad} —吸附平衡时在吸附剂上的吸附质的质量,mg; M_{so} —吸附平衡时在溶液中的吸附质的质量,mg; C_e —吸附平衡时吸附质的质量浓度,mg/L; C_0 —吸附质的初始质量浓度,mg/L。

对不同质量浓度的单宁酸溶液在凹凸棒土吸附剂上吸附过程的热力学参数进行求解。不同初始质量浓度的单宁酸溶液,等量吸附剂,每个质量浓度均于 30、45、60 °C 进行 3 个吸附试验,检测吸附前后单宁酸的质量浓度,计算得出每个质量浓度分别于 3 个温度下的分配系数 (F),将 $\ln F$ 对 $1/T$ 作图(图 3),得到一系列回归方程,根据斜率和截距求解得到不同初始浓度下的吸附热 ΔH 和熵变 ΔS ,结果见表 2。

由图 3 可知, F 随单宁酸的质量浓度变化而变化,由此可见吸附剂表面是不均匀的^[16],这一结果与前期的报道是一致的,即凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附平衡数据更符合 Freundlich 方程,与 Langmuir 方程偏差较远^[17]。 F 随单宁酸质量浓度的增加而减小,可见单宁酸-吸附剂之间的作用力相对较大,可忽略稀溶液体系中吸附质扩散作用力对吸附过程的影响。

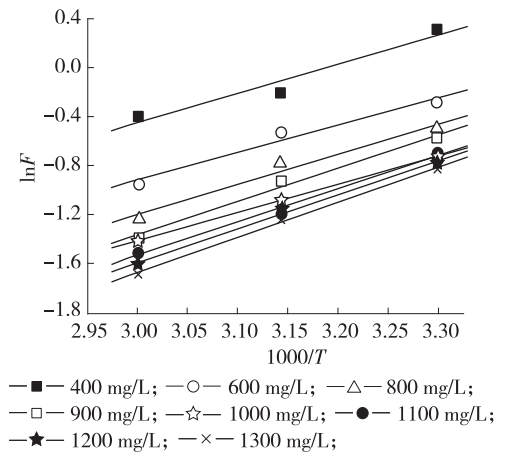


图 3 $\ln F$ 对 $1/T$ 作图

Fig. 3 Plot of $\ln F$ vs. $1/T$

表 2 凹凸棒土吸附剂吸附单宁酸的热力学参数

Table 2 The thermodynamic parameters of tannic acid adsorbed by octadecyl trimethyl ammonium chloride modified palygorskite

初始质量浓度/(mg·L ⁻¹) original concentration	ΔH /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
400	-19.8838	-63.3959
600	-18.6059	-63.4408
800	-20.4899	-71.4597
900	-22.6739	-79.3862
1000	-19.2378	-69.4859
1100	-22.5850	-80.4937
1200	-23.1753	-82.8074
1300	-23.9094	-85.6591

表 2 的结果表明,吸附过程的焓变和熵变均小于 0,说明该吸附过程放热,体系自由度减小,该吸附过程是一物理吸附。吸附放出的热量约 20 kJ/mol,这一数据表明吸附过程显然不可能是单一疏水作用力的结果,结合前期的试验结果可推测吸附是由静电作用、疏水作用、氢键共同作用的结果^[17]。质量浓度变化对吸附热的影响不大,一定质量浓度范围内,吸附热随单宁酸质量浓度的增加,总体呈上升趋势,这说明吸附剂对于单宁酸吸附理想,具有较多适合吸附单宁酸的吸附点。

单宁酸含有大量的酚羟基结构,凹凸棒土含有大量的硅羟基结构和结构水,两者可形成氢键;单宁酸的芳环上虽含有大量的酚羟基结构,但芳环整体仍具有一定的疏水性,单宁酸中大量的倍酰基赋予单宁酸较强的疏水性,与吸附剂表面的长碳链基团之间疏水缔合,而且疏水缔合与氢键作用具有协同作用,更有利于吸附的进行;另一方面,单宁酸水解后还可与吸附剂表面的阳离子之间形成静电作用力,这一作用力对吸附的进行同样作出了贡献。这 3 种作用力共同作用使得单宁酸在凹凸棒土吸附剂上的吸附作用力更大、结合更加牢固,吸附过程较苯酚吸附放热更多。

3 结论

通过研究凹凸棒土吸附剂吸附单宁酸的热力学和动力学,发现吸附符合拟二级速率方程,凹凸棒土吸附剂对单宁酸的吸附是一物理吸附过程,体系放热约 20 kJ/mol,吸附由静电作用、疏水作用、氢键共同作用而发生。此凹凸棒土吸附剂对单宁酸具有较高的吸附容量,可有效吸附单宁酸。

参考文献:

- [1] F, UKUDA T, ITO H, YOSHIDA T. Antioxidative polyphenols from walnut (*Juglans regia* L.) [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63: 795-801.
- [2] 张亮亮, 李敏, 林鹏, 等. 李子果肉单宁结构及其抗氧化能力的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(4): 1-6.
- [3] CHUNG K T, WEI C W, JOHNSON M G. Are tannins a double-edged sword in biology and health [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1998, 9(4): 168-175.
- [4] HIGUCHI H, MORI K, KATO A. Antiviral activities of anthroquinones and their inhibitory effects on reverse transcriptase [J]. *Antiviral Research*, 1991, 15: 205-216.
- [5] 姚开, 吕远平, 石碧. 黑荆树皮单宁不同级分对水解酶的抑制作用 [J]. *林产化学与工业*, 2000, 20(4): 6-10.
- [6] LIU S W, JIANG S B, WU Z H. Identification of inhibitors of the HIV-1 gp41 six-helix bundle formation from extracts of Chinese medicinal herbs *Prunella vulgaris* and *Rhizoma cibotte* [J]. *Life Science*, 2002, 71: 1779-1791.
- [7] SALEEM A, HUSHEEM M, HÄRKÄNEN P. Inhibition of cancer cell growth by crude extract and phenolics of *Terminalia chebula* retz [J]. *Fruit Journal of Ethnopharmacology*, 2002, 81: 327-336.
- [8] MCKAY K L, BLMEBERG J B. The role of tea in human health. An update [J]. *Journal of American College of Nutrition*, 2002, 21(1): 1-13.
- [9] 何强, 姚开, 石碧. 植物单宁的营养学特性 [J]. *林产化学与工业*, 2001, 21(1): 80-85.
- [10] MITJAVILA S, LACOMBE C, CARRERA G. Tannic acid and oxidized tannic acid on the functional state of rat intestinal epithelium [J]. *Journal of Nutrition*, 1977, 107: 2113-2121.
- [11] DESHPANDE S S, SATHE S K, SALUNKHE D K. Chemistry and safety of plant polyphenols [M] // Friedman M. *Nutritional and Toxicological Aspects of Food Safety*, New York: Plenum Press, 1984: 457-495.
- [12] SALUNKHE D K, CHAVAN J K, KADAM S S. *Dietary Tannins: Consequences and Remedies* [M]. Boca Raton FL: CRC Press, 1990: 98-102.
- [13] HUANG J, LIU Y, JIN Q. Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Material* 2007, 143: 541-548.
- [14] OEPEV V B, KÖRDEL W, KLEIN W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils. Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. *Chemosphere*, 1991, 22: 285-304.
- [15] LI H, JIAO Y, XU M. Thermodynamics aspect of tannin sorption on polymeric adsorbents [J]. *Polymer*, 2004, 45: 181-188.
- [16] LIAO X P, SHI B. Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber [J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39: 4628-4632.
- [17] HUANG J, LIU Y, WANG X. Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 382-387.