

文章编号: 1674-8085(2018)03-0013-06

水杨酸改性单宁基树脂对咖啡因吸附性能研究

袁 花, 周 鹏, *彭志远

(吉首大学化学化工学院, 湖南, 吉首 416000)

摘 要: 以杨梅单宁为原料, 多聚甲醛为交联剂, 水杨酸为改性剂, 在酸催化下制备水杨酸改性单宁基酚醛树脂, 并考察了其咖啡因的吸附性能。实验结果表明: 水杨酸、多聚甲醛和单宁质量比为 5:2:5 时, 合成的吸附树脂对咖啡因的吸附效果最好; 酸性环境有利于树脂对咖啡因的吸附; 树脂吸附量随着咖啡因浓度的增大而增大, 最大吸附量为 253.9 mg/g; 吸附动力学数据表明准二级吸附动力学模型能更好的描述其吸附行为; 吸附热力学数据表明其吸附过程符合 Freundlich 等温吸附方程, 吸附过程为放热反应, $\Delta G < 0$, 反应自发进行。

关键词: 杨梅单宁; 吸附; 水杨酸; 咖啡因

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2018.03.004

ADSORPTION PERFORMANCE OF TANIN BASED-PHENOL RESIN MODIFIED BY SALICYLIC ACID FOR CAFFEINE

YUAN Hua, ZHOU Peng, *PENG Zhi-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000 China)

Abstract: Adsorption resin of tannin based-phenol was prepared from bayberry tannin and salicylic acid with paraformaldehyde as crosslinker under the acid catalytic, and its adsorption performance for caffeine was investigated. The experimental results showed that the adsorption resin has the best adsorption effect for caffeine when the mass ratio of salicylic acid, paraformaldehyde and tannin is 5:2:5; the acidic environment is propitious to its adsorption for caffeine; the adsorption capacity for caffeine increased with its increasing concentration with the maximum adsorption capacity of 253.9 mg/g. The adsorption kinetic data showed that the quasi-second-order kinetics model was preferable to characterize the adsorption behavior. The adsorption thermodynamic data shows that the adsorption process accords with the Freundlich isothermal adsorption equation, and is exothermic reaction, $\Delta G < 0$, the reaction proceeds spontaneously.

Key words: tannin; adsorption; salicylic acid; caffeine

植物单宁是从植物中提取的具有多元酚羟基结构的天然大分子化合物^[1], 其储量丰富, 它是一类可再生的绿色资源。但自身含有的大量酚羟基使其具有一定的亲水性, 易溶于水, 在水溶液中主要以胶体形式存在, 这对其在很多方面的应

用造成了困难。如果把植物单宁与不溶于水的高分子材料结合在一起, 则可充分发挥二者的优势^[2], 这种结合主要通过两种方式: 一种方式是利用单宁与醛类缩合交联制备含有大量酚羟基的酚醛树脂, 可以用作吸附材料^[3], 如童培杰等^[4]通过甲醛

收稿日期: 2018-01-06; 修改日期: 2018-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760196)

作者简介: 袁 花(1995-), 女, 贵州毕节人, 硕士生, 主要从事生物基高分子材料应用研究(E-mail:787147050@qq.com);

周 鹏(1993-), 男, 湖南浏阳人, 硕士生, 主要从事生物基高分子材料应用研究(E-mail:775288802@qq.com);

*彭志远(1973-), 男, 湖南娄底人, 副教授, 主要从事生物基高分子材料应用研究(E-mail: peng_zhiyuan@126.com).

原位固化黑荆树单宁制备吸附材料, 该吸附材料对轻稀土离子 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 有较好的吸附效果, 最大吸附量分别可达到 217, 228.56, 329.76 mg/g; 另一种方式则是把植物单宁固化到高分子材料底物上, 形成固化单宁, 保持其化学性质, 并赋予高分子材料许多新的性能^[5], 如李璐^[6]等以聚苯乙烯型大孔吸附树脂为基体, 将单宁固定在其表面, 制备的树脂对钡(II)有较好的吸附性能, 吸附速率快, 其最大吸附量为 44.91 mg/g。

生物碱是生物体内的碱性含氮有机化合物, 广泛存在于自然界的天然植物之中。目前, 分离纯化生物碱的方法有色谱法、树脂吸附法、膜分离法等^[7]。其中, 树脂吸附法由于具有操作工艺简单、提取效率高、成本低等优点而被广泛应用。生物碱是很好的氢键受体, 酚羟基和羧基又是很好的氢键给体, 它们之间可以形成氢键。因此, 含有酚羟基的吸附树脂对生物碱具有较高选择吸附性^[8-9]。本实验以杨梅单宁为原料, 多聚甲醛为交联剂、水杨酸作改性剂, 在酸催化下制备水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂, 并探究了其对咖啡因的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

1.1.1 实验仪器

FA2104N 型电子分析天平(上海民桥精密科学仪器有限公司); DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司); GZX-9070 MBE 数显鼓风干燥箱(上海康路仪器设备有限公司); UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津国际贸易有限公司); 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司); HSS-1 数字式恒温水浴槽(北京百万电子科技中心); GYS-II 型不锈钢电热恒温水浴锅(北京市医疗设备厂); 水浴恒温振荡器(天津赛得利斯实验分析仪器制造厂)

1.1.2 实验药品

杨梅单宁(工业品, 广西武鸣栲胶厂); 水杨酸(分析纯, 上海晶纯试剂有限公司); 多聚甲醛(分析纯, 上海晶纯试剂有限公司); 盐酸(分析纯, 成都金山化学试剂有限公司); 咖啡因(分析

纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司); 去离子水。

1.2 实验步骤

1.2.1 水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂的制备

以 5:2:5 的质量比称取一定量的杨梅栲胶、多聚甲醛和水杨酸, 加入 50 mL 圆底烧瓶中, 混合均匀, 加入 8 mL 去离子水使其充分溶解, 滴加 1.0 mL 盐酸, 室温下搅拌 30 min 后, 将其置于入 40 °C 水浴磁力搅拌器中反应 4 h 后取出。用去离子水反复洗涤去未反应的单宁和水杨酸后, 干燥备用。

1.2.2 水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂的红外表征

采用 KBr 压片法, 用 KBr 做背景, 首先将水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂和未改性单宁基酚醛吸附树脂样品磨成细粉, 干燥; 再以 100:1 比例将 KBr 与水杨酸改性酚醛吸附树脂、未改性酚醛吸附树脂分别混合, 研磨均匀, 并压成透明薄片, 放入红外光谱仪中, 在 400~4000 cm^{-1} 波数范围测定水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂和未改性单宁基酚醛吸附树脂的红外吸收光谱。

1.3 咖啡因标准曲线的制作

准确称取 0.01 g 咖啡因溶解定容成 100 mL, 配成 100 mg/L 的咖啡因溶液, 分别吸取 1、2、3、4、5 mL 母液置于 50 mL 容量瓶中, 稀释定容, 即得 2、4、6、8、10 mg/L 的咖啡因溶液。选定最大吸收波长 273 nm, 用紫外分光光度计分别测其吸光度, 并绘制标准曲线如图 1。

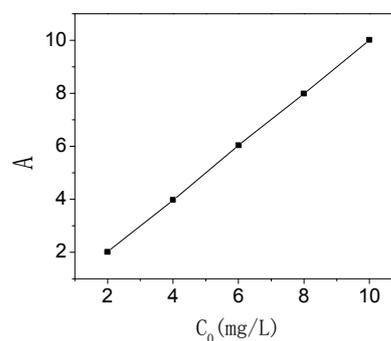


图1 咖啡因标准曲线

Fig.1 Caffeine standard curve

由图1可知, 咖啡因溶液浓度与溶液吸光度呈一次函数关系, 吸光度 = 0.05012x - 0.01297 溶液浓度, 即 $Y = 0.05012x - 0.01297$ ($R^2 = 0.9994$)。

1.4 吸附实验方法

称取0.05 g水杨酸改性单宁基酚醛吸附树脂，放入干燥带塞锥形瓶中，再加入20 mL咖啡因溶液，在转速为110 r/min的恒温振荡器上振荡吸附12 h，静置一定时间，取上清液测定其在273 nm的吸光度(A)，根据标准曲线计算溶液中咖啡因的平衡浓度(C_e)，并通过(1)式计算平衡吸附量(Q_e):

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

其中，A为吸收值，C_e为咖啡因的平衡浓度(mg/L)，Q_e为树脂平衡吸附量(mg/g)，C₀为咖啡因溶液的起始浓度(mg/L)，V为咖啡因溶液的体积(L)，W为单宁基酚醛吸附树脂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 单宁基酚醛吸附树脂的合成原理及其表征

以杨梅单宁为原料，多聚甲醛为交联剂，水杨酸为改性剂，在酸催化下缩合共聚制备单宁基酚醛吸附树脂，反应过程如图2。引入水杨酸既可以增加吸附树脂的网络空间，又可以引入羧基，通过羧基和酚羟基的协同作用，可以增强吸附树脂对咖啡因的吸附作用。

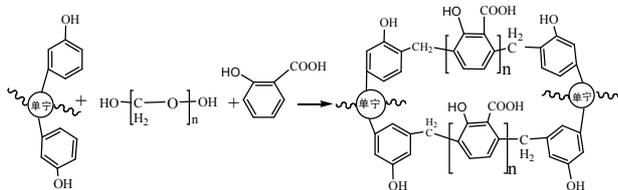
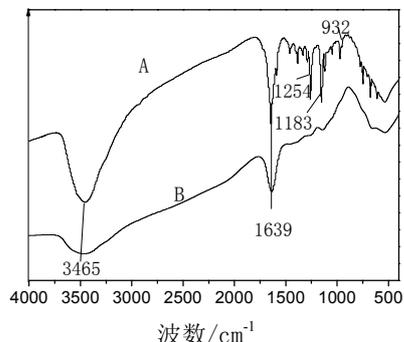


图2 单宁基酚醛吸附树脂制备反应式

Fig.2 Preparation formula of tannin based phenolic resin



(A: 水杨酸改性吸附树脂 B: 未改性吸附树脂)

图3 吸附树脂红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of adsorption resin

图3是吸附树脂的红外光谱，由图比较酚醛

吸附树脂改性前后的红外光谱图可知，在水杨酸改性酚醛吸附树脂光谱中，1639 cm⁻¹处的羧基特征峰和3465 cm⁻¹处的酚羟基特征峰明显增强，并且在1254 cm⁻¹、1183 cm⁻¹、932 cm⁻¹处有了新的峰。1254 cm⁻¹、1183 cm⁻¹处是羧基中O—H面内弯曲振动和C—O伸缩振动偶合产生的吸收峰，932 cm⁻¹处是羧基上羟基的面外弯曲伸缩振动峰^[10-11]，进一步表明引入水杨酸后，成功引进了羧基。

2.2 水杨酸用量对树脂吸附性能的影响

水杨酸用量对树脂吸附性能的影响如图4所示，由图可以看出树脂的吸附量随着水杨酸用量的增加而增加，这是由于增加水杨酸的用量，羧基含量增多，即树脂上活性吸附位点增多^[12]，树脂易于与咖啡因结合。当水杨酸、多聚甲醛和单宁的质量比为5:2:5时，树脂对咖啡因吸附效果最好。此后随着水杨酸用量增加，树脂吸附量趋于平衡。

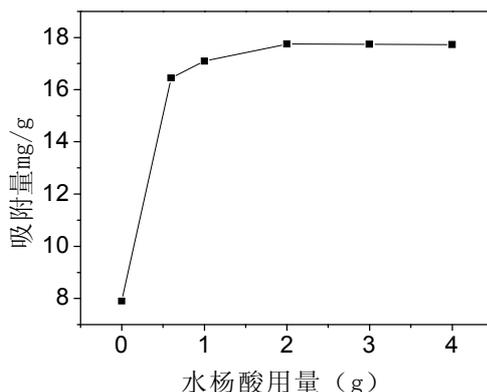
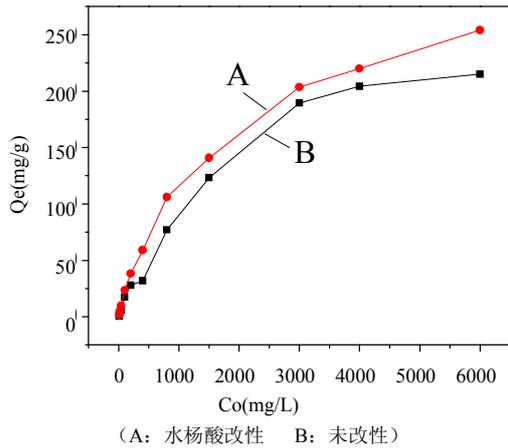


图4 水杨酸用量对树脂吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of dosage of salicylic acid on adsorption properties of resin

2.3 咖啡因浓度对树脂吸附性能的影响

咖啡因浓度对树脂吸附性能的影响如图5所示。由图可知，单宁基酚醛吸附树脂经过水杨酸改性能有效改善其对咖啡因的吸附性能。这是由于引入水杨酸，引进了羧基，使树脂上活性吸附位点增多，咖啡因更易扩散到树脂吸附位点上；随着咖啡因浓度增大，树脂吸附量增加，但增加趋势逐渐放缓。这是由于吸附树脂上有一定的活性吸附位点，咖啡因浓度越大所结合的吸附位点越多，当达到一定浓度时，活性吸附位点与咖啡因分子基本结合完全，吸附量不再增加^[13]。



(A: 水杨酸改性 B: 未改性)

图5 咖啡因浓度对吸附树脂吸附量的影响
Fig. 5 Effect of caffeine concentration on adsorption capacity of adsorption resin

2.4 pH 对树脂吸附性能的影响

pH 对树脂吸附性能的影响如图 6 所示,由图可知,随着 pH 的增大,树脂对咖啡因的吸附量逐渐减小,可以得出,酸性条件有利于改性酚醛树脂对咖啡因的吸附。pH 值较大时吸附量小,其原因可能是在碱性该条件下,酚羟基部分电离,分子中氢键作用点被破坏,即吸附的推动力被破坏,所以吸附量减小^[14]。

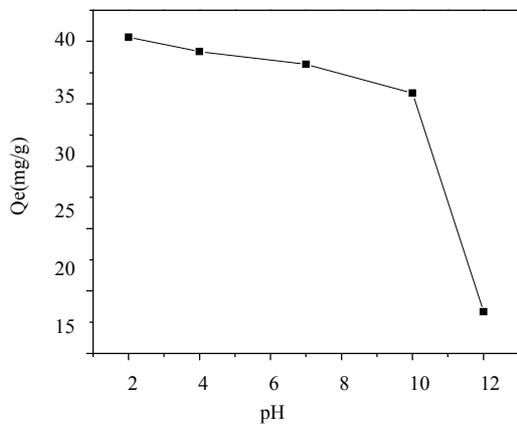
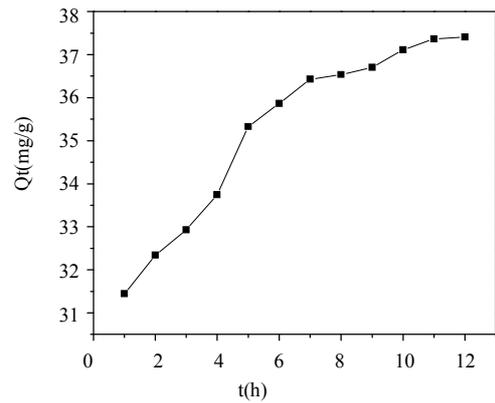


图6 pH对酚醛吸附树脂的吸附量的影响

Fig.6 Effect of pH on the adsorption capacity of phenolic resin

2.5 单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附动力学

水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附动力曲线如图 7 所示,由图可知,在前 5 h 内树脂对咖啡因的吸附速率快,当吸附 10 h 后,吸附趋于平衡。



(M=0.05g Co=200mg/L)

图7 水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附动力曲线

Fig.7 adsorption kinetic curve of caffeine by tannin resin modified by salicylic acid

为进一步探究吸附树脂的吸附机理,根据准一级和准二级吸附动力学方程(2)(3)对吸附动力曲线进行拟合,结果如表1。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中: Q_e 是吸附平衡的吸附量 (mg/g); Q_t 是时间 t 时刻的吸附量 (mg/g); K_1 是准一级吸附动力学速率常数 (1/h); K_2 是准二级吸附动力学速率常数 (g/mg·h)。

由表 1 中的相关系数 R^2 和吸附树脂对咖啡因的平衡吸附量实验值和计算值相近可知,准二级吸附动力学能更好的描述水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附行为。吸附过程为速率控制。

表1 水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of caffeine adsorption on tannin modified phenolic resin modified by salicylic acid

Q_e (mg/g)	ΔH (J/mol)	$\Delta G \times 10^{-3}$ (kJ/mol)			ΔS (J/mol·k)		
		298K	308K	318K	298K	308K	318K
80	-13.62				-3.335	-3.285	-3.191
100	-12.10	-3.682	-3.502	-3.474	-2.825	-2.792	-2.713
120	-10.86				-2.409	-2.389	-2.323

注: ($Q_{e,exp}$: 平衡吸附量的实验值; $Q_{e,cal}$: 平衡吸附量的计算值)

2.6 单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附等温线

图8是水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附等温线，由图可知，随着温度升高，树脂对咖啡因的吸附量减少，表明该吸附过程为放热反应，降低温度有利于吸附的进行。分别用Langmiur等温吸附方程(4)和Freundlich吸附等温方程(5)对水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附曲线拟合，拟合参数如表2。

Langmiur等温吸附方程：

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L Q_m) \quad (4)$$

Freundlich吸附等温方程：

$$\ln Q_e = \ln K_f + \ln C_e/n \quad (5)$$

式中： C_e 为平衡质量浓度(mg/L)； Q_e 为平衡吸附量(mg/g)； Q_m 为饱和吸附量(mg/g)； K_L 和 K_f 为平衡吸附常数； n 为常数。

从表2中相关系数 R^2 可以看出，水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附过程更适合用Freudlich等温吸附方程来描述，属于多层分子吸附。

表2 水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附等温常数

Table 2 Adsorption constant of caffeine by tannin resin modified by salicylic acid

温度 K	Langmiur 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
	Q_m	$K_L(\times 10^3)$	R^2	K_f	n	R^2
298	234.2	1.578	0.9391	1.238	1.486	0.9823
308	235.8	1.179	0.9378	0.7518	1.368	0.9689
318	204.9	1.183	0.9804	0.5511	1.314	0.9639

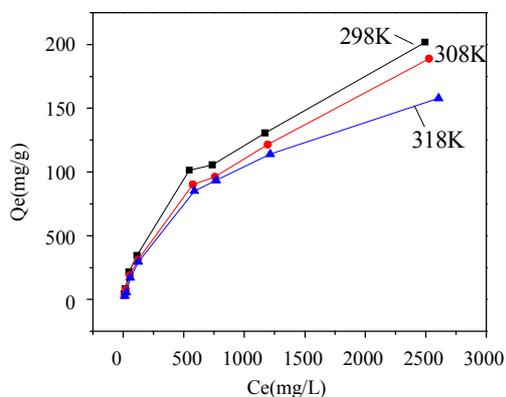


图8 水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附等温线

Fig.8 Adsorption isotherms of caffeine on tannin modified phenolic resin modified by salicylic acid

2.7 单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附热力学

根据吸附等温曲线和 Freundlich 吸附方程，研究水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附热力学。根据 Freundlich 等温吸附方程，计算不同温度下，树脂吸附量为 80、100、120 mg/g 时的咖啡因平衡浓度，然后再根据 Van't Hoff 方程(6)，由 $\ln C_1$ 对 $1/T$ 作图拟合得图 9，由图 9 中的拟合直线的斜率可以得出不同吸附量下水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附焓变 ΔH ，其数据如表 3 所示。

Van't Hoff 方程的对数形式为：

$$\ln C_1 = \Delta H/RT - \ln K \quad (6)$$

式中： C_1 是吸附量为 Q 时对应的咖啡因平衡浓度(mol/L)， T 为绝对温度(K)。R为理想气体常数 8.314 (kJ/mol·K)，K是一个常数， ΔH 是当吸附达到平衡时的吸附热(kJ/mol)。

由表 3 可知，水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因的吸附焓变小于零，进一步说明其吸附过程是放热的。随着吸附量的增加，吸附焓绝对值减小，这是由于树脂的不均匀性，吸附质总是优先占有能量有利的表面吸附点；随着吸附量的增加，树脂表面被覆盖或树脂微孔被填充，吸附质与吸附剂之间的作用逐渐被吸附在树脂上的溶质和溶液中的溶质的作用所代替，导致吸附焓逐渐下降^[15]。

表3 水杨酸改性单宁基酚醛树脂吸附咖啡因的焓变值

Table 3 Enthalpy of adsorption of caffeine by tannic acid modified phenolic resin

Q_e (mg/g)	80	100	120
ΔH (kJ/mol)	-13.62	-12.10	-10.86

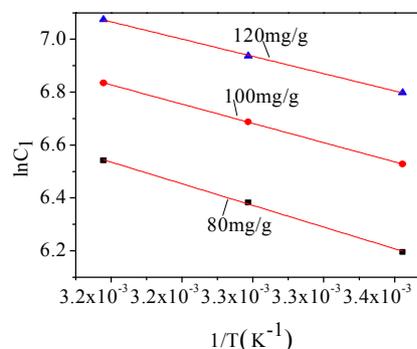


图9 水杨酸改性单宁基酚醛树脂对咖啡因吸附热焓的拟合曲线

Fig. 9 Fitting curve of the adsorption enthalpy of caffeine on tannin resin modified by salicylic acid tannin

单宁酚醛吸附树脂对咖啡因的吸附是符合 Freundlich 吸附等温方程的,所以可由 $\Delta G = -nRT$ (n 为 Freundlich 等温常数) 和 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 分别计算吸附自由能 ΔG 和吸附熵变 ΔS , 结果列于表 4。由表 4 可以看出,熵变 ΔS 为负值,说明水杨酸改性单宁酚醛吸附树脂吸附咖啡因的过程无序性是减小的;吉布斯自由能 ΔG 为负,说明该吸附反应是自发进行的。

表4 水杨酸改性单宁基酚醛树脂吸附咖啡因的热力学数据
Table 4 Thermodynamic data of adsorption of caffeine by salicylic acid modified tannin based phenolic resin

Q_e (mg/g)	ΔH (kJ/mol)	$\Delta G \times 10^{-3}$ (kJ/mol)			ΔS (J/mol·K)		
		298K	308K	318K	298K	308K	318K
80	-13.62				-3.335	-3.285	-3.191
100	-12.10	-3.682	-3.502	-3.474	-2.825	-2.792	-2.713
120	-10.86				-2.409	-2.389	-2.323

3 小结

单宁基酚醛吸附树脂经过水杨酸改性能有效改善其对咖啡因的吸附性能,当水杨酸、多聚甲醛和杨梅单宁质量比为5:2:5时,合成的吸附树脂对咖啡因的吸附效果最好,吸附量最大,并在不同条件下探究其对咖啡因的吸附结论如下:

1)单宁基酚醛吸附树脂经过水杨酸改性能有效改善其对咖啡因的吸附性能,随着咖啡因浓度增加,吸附量增加,最大吸附量为253.9 mg/g;

2)酸性条件更有利于单宁基酚醛吸附树脂对咖啡因的吸附;

3)单宁基酚醛吸附树脂对咖啡因的吸附动力学数据表明准二级动力学模型能更好的描述其吸附行为;吸附热力学数据表明其吸附过程符合 Freundlich 等温吸附方程,吸附过程为放热反应, $\Delta G < 0$, 反应自发进行。

参考文献:

- [1] 张力平,孙长霞,李俊清,等. 植物多酚的研究现状及发展前景[J].林业科学,2005,41(6):157-162.
- [2] 宋立江,狄莹,石碧. 植物多酚研究与利用的意义及发展趋势[J].化学进展,2000,12(2):161-170.
- [3] 张全兴,李爱民,潘丙才. 离子交换与吸附树脂的发展及在工业废水处理与资源化中的应用[J].高分子通报,2015,2(9):21-30.
- [4] 张力平,孙长霞. 植物单宁改性树脂吸附机理的研究[J].北京林业大学学报,2006,28(4):6-11.
- [5] 董培杰,廖洋,李瑞桢,等. 原位固化黑荆树单宁对 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 的吸附特性[J].稀有金属材料与工程,2001,40(2):269-273.
- [6] 李璐,周方钦,田甜. 新型固化单宁树脂的合成及其对痕量钡(II)的吸附性能研究[J].分析科学学报,2009,4(2):193-196.
- [7] 李赞忠,李发旺,乔子荣. 生物碱提取分离方法研究新进展[J].化工进展,2010,29(2):293-298.
- [8] 袁新华,刘黎明,等. 化学修饰制备氢键型吸附树脂[J].高分子材料科学与工程,2008,24(5):6-9.
- [9] 赵卫星,姜红波,冯国栋. 茶叶中咖啡因的提取研究进展[J].化学与生物工程,2010,27(9):17-20.
- [10] 潘彦斌,赵勇,张富. 红外指纹区特点及解析[J].现代仪器,2000,3(1):1-12.
- [11] 回瑞华,关崇新,侯冬岩. 羧酸及其盐红外光谱特性的研究[J].鞍山师范学院学报,2001,3(1):95-98.
- [12] 张力平,杜洁,刘建,等. 新型固化单宁大孔吸附树脂的合成[J].环境工程学报,2007(5):124-128.
- [13] 常怀春,韩光喜,白珂,等. 茶碱印迹酚醛吸附树脂的研究[J].高分子学报,2011,12(4):340-343.
- [14] 王重,史作清,王瑞芳. 酚醛型吸附树脂对咖啡因和茶碱吸附性能的研究[J].高等学校化学学报,2003,24(10):1896-1901.
- [15] 王重,史作清. 酚醛型吸附树脂吸附咖啡因的热力学研究[J].离子交换与吸附,2003,18(1):23-30.