

文章编号: 1674-9057(2019)02-0439-07

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2019.02.025

松香基氨基化聚合物微球对胭脂红的 的吸附热力学及动力学

陈勇^a, 张发爱^b, 邵金涛^a, 许建本^a, 余彩莉^a

(桂林理工大学 a. 化学与生物工程学院; b. 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究了松香基氨基化聚合物微球[P(RAG/St/NH₂)]在不同pH值和吸附时间对胭脂红的吸附, 以及吸附动力学、热力学特性, 初步探讨了吸附反应机理。采用FT-IR、XPS、SEM和热重等对微球进行了表征。结果表明: pH=2时, P(RAG/St/NH₂)微球对胭脂红的吸附效果最好, 并且吸附前后微球球形无变化; 微球对胭脂红的吸附符合伪二级吸附动力学和Langmuir等温吸附模型, 说明吸附过程是以化学吸附为主; 探究了温度为303、308、313和318 K的吸附过程, 发现 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta S > 0$, 表明吸附属于自发吸热熵增的过程, 升高温度有利于微球对胭脂红的吸附。

关键词: 松香; 氨基微球; 吸附; 热力学; 动力学

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

0 引言

胭脂红是目前我国使用最广泛、用量最大的一种单偶氮类人工合成色素^[1], 其成本低廉、色泽鲜艳、着色力强, 可用于人造花卉、油漆、红墨水等行业。但毒理学实验显示, 偶氮类色素具有一定的致癌和致突变作用^[2], 寻求一种能除去印染废水中偶氮类色素的方法具有重要意义。

吸附法是处理染料废水常见的方法, 因其操作简单、去除率高、无二次污染得到广泛应用。近年来, 交联聚合物^[3]、纳米材料^[4]、壳聚糖^[5]等材料作为吸附剂处理印染废水在国内外均有研究。Li等^[6]制备了一种金属有机框架/氧化石墨烯复合材料, 对胭脂红具有高吸附能力和重复使用性。Song等^[7]以乙烯亚胺改性的花生壳为新型吸附剂吸附胭脂红, 最大吸附量比未改性花生壳提高了17倍。功能化聚合物微球粒径一般在几十纳米至几百微米^[8-9], 由于比表面积大、表面带有特定的官能团(如

—COOH、—NH₂), 可通过络合、静电引力等方式吸附水中的污染物质而得到研究工作者的青睐^[10]。

松香是一种丰富的天然可再生植物资源^[11], 具有良好的生物相容性、生物降解性和低成本等特性^[12]。以松香为原料合成氨基功能化聚合物微球, 能有效吸附具有负电性的有机染料^[13], 提升了松香的附加值。本文以松香基氨基化聚合物微球为吸附剂, 对水中的胭脂红进行了吸附, 研究其吸附动力学与热力学特性, 为氨基化聚合物微球在染料废水处理中的应用提供理论依据。

胭脂红结构式如图1所示。

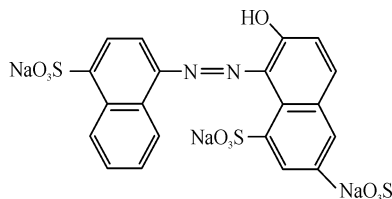


图1 胭脂红分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of carmine

收稿日期: 2018-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51863007; 31160148)

作者简介: 陈勇(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学, Yancy329@163.com。

通讯作者: 余彩莉, 教授, yuc918@163.com。

引文格式: 陈勇, 张发爱, 邵金涛, 等. 松香基氨基化聚合物微球对胭脂红的吸附热力学及动力学[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 439-445.

1 实验部分

1.1 试剂

松香基氨基化聚合物微球[P(RAG/St/NH₂)], 按照文献[14]自制, 氨基含量 167 μmol/g; 胭脂红, 化学纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 十二水合磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、柠檬酸、柠檬酸钠、碳酸氢钠、甘氨酸、盐酸、明胶, 分析纯, 广东西陇化工股份有限公司; 无水碳酸钠, 分析纯, 广东光华化学厂有限公司。

1.2 微球的表征

利用美国 Thermo-Scientific IS10 傅里叶变换红外光谱仪对微球进行红外光谱分析; 美国 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪对微球表面元素进行测试分析; 日本电子株式会社 JSM-6380LV 型扫描电镜对微球的形貌进行分析; 美国 SDT-Q600 综合热分析仪对聚合物微球进行热重分析; 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司的 Lambda750 紫外/可见/近红外光谱仪测试胭脂红的吸光度值。

1.3 吸附实验

取 25 mL 胭脂红溶液置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 0.025 g P(RAG/St/NH₂) 微球(固液比为 1 g/L), 置于恒温振荡器中振荡吸附 480 min, 过滤, 取 1 mL 吸附后的胭脂红溶液, 稀释至 10 mL, 用紫外-可见分光光度计于最大吸收波长(508 nm)处测定吸光度值, 根据标准曲线计算出浓度及平衡吸附量 q_e 。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V \times 10^{-3}}{m_0}, \quad (1)$$

式中: q_e 为 P(RAG/St/NH₂) 微球对胭脂红的平衡吸附量, mg · g⁻¹; C_0 、 C_e 分别为起始和平衡时胭脂红溶液的浓度, mg · L⁻¹; V 为被吸附胭脂红溶液的体积, mL; m_0 为所用 P(RAG/St/NH₂) 微球的质量, g。

研究 P(RAG/St/NH₂) 对胭脂红吸附时, 选取反应温度为 298 K, 胭脂红初始浓度为 100 mg/L, 固液比为 1 g/L; 在不同 pH 值时选取吸附时间为 480 min, 在不同吸附时间时选取 pH = 2, 定时取样测其吸附量; 吸附动力学研究选取反应温度 298、303 和 308 K, 用盐酸调整溶液 pH = 2, 定时取样测吸光度值; 吸附热力学研究选取反应温度为 303、308、313 和 318 K, 胭脂红初始浓度为 20 ~ 150 mg/L, 用盐酸调整溶液 pH = 2。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

微球表面的活性基团为—NH₂, 在酸性条件下, —NH₂ 可以与溶液中的 H⁺ 发生质子化, 使微球带上正电, 而胭脂红属于阴离子染料, 在水溶液中发生解离生成阴离子, 因此, 质子化的活性基团—NH₃⁺ 与胭脂红阴离子产生静电吸附作用, 从而达到吸附的目的^[15]。

不同 pH 值条件下 P(RAG/St/NH₂) 微球对胭脂红吸附结果如图 2 所示。随着 pH 值的增大, 吸附量先增大后减小。当胭脂红溶液的 pH 值为 1 时, 酸性太强, 一方面, 胭脂红的解离受到抑制, 导致可吸附的阴离子较少; 另一方面, 溶液中的 H⁺ 和—NH₃⁺ 竞争结合胭脂红中的磺酸基, 导致吸附量相对较小。当溶液的 pH 值增大到 2 时, 吸附量最大, 说明此时—NH₂ 质子化程度最高, 胭脂红的解离程度较大, 增大了质子化的微球与阴离子染料的静电引力作用, 更多的活性吸附位点与胭脂红结合, 使得胭脂红的吸附量增大。继续增大溶液的 pH 值, 质子化程度减弱, 微球表面的质子化活性吸附位点减少, 使吸附量迅速减小。综上分析, 溶液 pH = 2 时 P(RAG/St/NH₂) 微球对胭脂红的吸附效果最好。

2.2 吸附时间对吸附量的影响

不同吸附时间 P(RAG/St/NH₂) 微球对胭脂红吸附结果如图 3 所示。可知, 随着吸附时间的延长, 吸附量逐渐增大。吸附的初始阶段, 微球有大量的活性位点, 胭脂红分子带有一SO₃⁻, 活性位点通过静电引力作用对胭脂红进行吸附, 使吸附量增大速率较快, 180 min 之前, 属于快速吸附阶段。

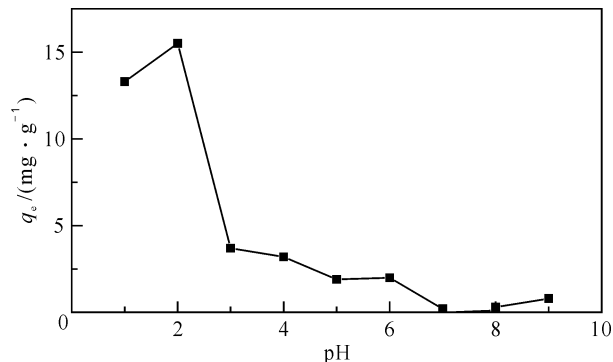


图2 pH 值对胭脂红吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH value on carmine removal

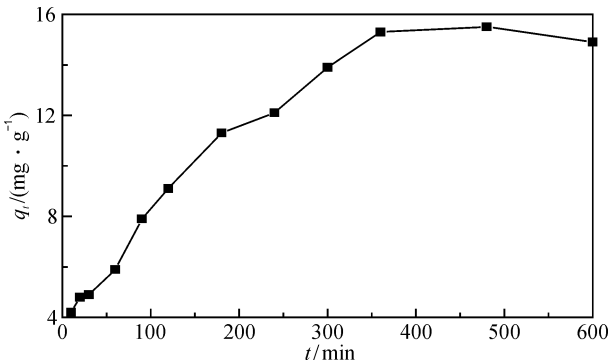


图3 时间对胭脂红吸附量的影响
Fig.3 Effect of time on carmine removal

随着时间的增加，更多的活性位点与胭脂红结合，活性位点减少，吸附变慢，至360 min时，达到吸附平衡，继续延长吸附时间，吸附量无明显变化。为了确保不同吸附条件都可以达到吸附平衡，取480 min为吸附平衡时间。

2.3 吸附动力学研究

利用伪一级(式(2))和伪二级(式(3))吸附动力学方程对吸附过程进行线性拟合。结果如图4所示,吸附动力学参数见表1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303}t; \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t_o. \tag{3}$$

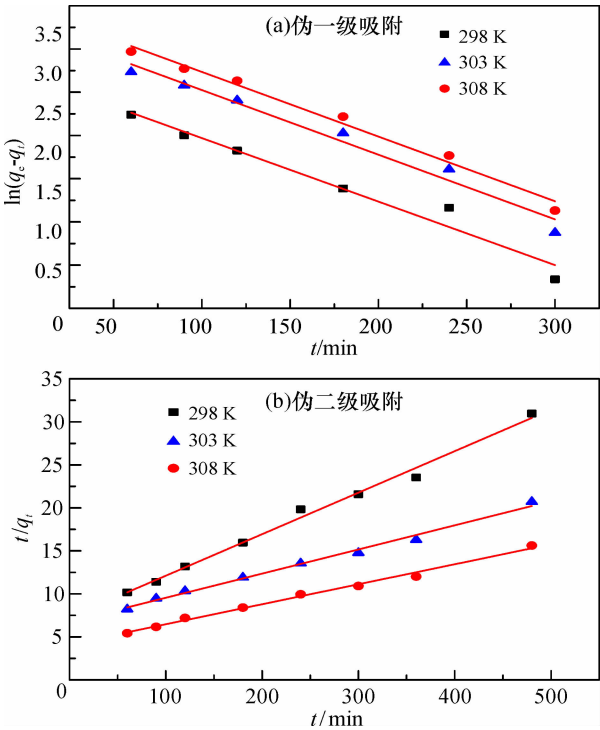


图4 吸附动力学模型拟合
Fig.4 Fitting of adsorption kinetic model

表1 吸附动力学参数
Table 1 Adsorption kinetics parameters

温度 /K	伪一级吸附动力学			伪二级吸附动力学		
	$K_1/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	$q_{e(理论)}/(mg \cdot g^{-1})$	R_1^2	$K_2/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	$q_{e(理论)}/(mg \cdot g^{-1})$	R_2^2
298	0.016 1	14.9	0.958 9	0.000 32	20.7	0.991 3
303	0.017 2	26.4	0.969 1	0.000 12	35.6	0.991 3
308	0.017 0	32.5	0.983 4	0.000 13	43.1	0.992 2

式中： q_e 为平衡吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； q_t 为 t 时刻对应的吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； K_1 、 K_2 为吸附速率常数， $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ 。

分析可知，伪二级动力学具有较好的线性拟合关系，相关系数 $R_2^2 > 0.99$ ，均高于伪一级拟合方程的拟合度($R_1^2 = 0.958 9 \sim 0.983 4$)，表明P(RAG/St/NH₂)微球的吸附行为符合伪二级吸附动力学模型，说明P(RAG/St/NH₂)微球对胭脂红的吸附主要受化学作用控制，以化学吸附为主^[16]。

2.4 吸附热力学研究

Langmuir 吸附等温方程式(4)适用于单分子层吸附模型，Freundlich 模型式(5)是一个半经验方程，适用于吸附剂表面不均匀的情况。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}; \tag{4}$$

$$\ln q_e = \frac{\ln C_e}{n} + \ln K_F. \tag{5}$$

式中： q_e 为平衡时胭脂红吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； C_e 为吸附平衡时溶液中胭脂红浓度， $mg \cdot L^{-1}$ ； q_m 为理论单层饱和吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； K_L 为吸附强度系数， $L \cdot mg^{-1}$ ； K_F 、 $1/n$ 为Freundlich 等温方程式中常数， K_F 表明了吸附能力， $mg \cdot g^{-1}$ ； $1/n$ 表明了吸附强度的大小。

根据 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验得到的数据进行拟合,结果如图5和表2所示。可知，Langmuir 方程的相关系数 R_1^2 均大于0.99，高于Freundlich 方程的相关系数(R_2^2 在0.168 1 ~ 0.476 3)，表明 Langmuir 等温吸附模型能更好地描述微球对胭脂红的吸附情况，说明该吸附以单分子层吸附为主^[17]。物理吸附常发生在多分子层，而化学吸附常发生在单分子层，可以认为松香基氨基化聚合物微球吸附胭脂红主要以化学吸附为主^[18]。最大吸附量随着温度的升高而增大，说明该吸附属于吸热过程。吸附过程中的热力学参数(ΔG , ΔH , ΔS)分别为

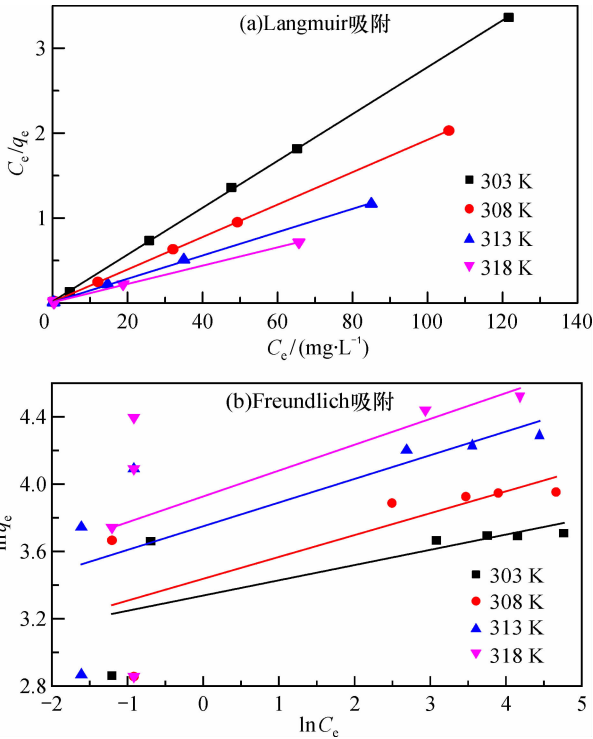


图5 聚合物微球吸附胭脂红的等温吸附模型
Fig. 5 Isotherm model of carmine adsorption by polymer microspheres

表2 聚合物微球吸附胭脂红的等温模型参数
Table 2 Isotherm parameters of carmine adsorption by polymer microspheres

温度 /K	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	$K_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	$q_m/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R_L^2	$K_F/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$1/n$	R_F^2
303	1.587 6	36.2	0.999 8	28.2	0.090 6	0.357 7
308	1.506 2	52.4	0.999 9	31.1	0.129 9	0.476 3
313	1.364 1	72.8	0.999 2	42.5	0.140 7	0.395 5
318	1.301 1	92.6	0.998 9	50.8	0.153 6	0.168 1

$$\Delta G = -RT \ln K_C, \tag{6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{7}$$

合并以上两式得到范特霍夫方程

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT^\circ} \tag{8}$$

式中： R 为摩尔气体常数 $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ； T 为温度， K ； K_C 为热力学平衡常数， $L \cdot g^{-1}$ ， $K_C = K_L q_m$ (K_L 为Langmuir常数)。

以 $\ln K_C$ 对 $1/T$ 作图，并进行线性拟合，根据直线斜率算出 ΔH ，根据直线截距算出 ΔS 。不同温度下的热力学参数见表3。

可知， $\Delta H = 37.65 kJ/mol$ ，其值大于0，说明该吸附属于吸热过程，升高温度有利于P(RAG/St/NH₂)微球对胭脂红的吸附。通常， ΔH 的值小于20 kJ/mol

表3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameter			
温度/K	$\Delta G/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta H/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
303	-10.28	158.25	37.65
308	-11.08		
313	-11.87		
318	-12.66		

时属于物理吸附过程，处于20~200 kJ/mol属于化学吸附^[19]，因此，该吸附过程以化学吸附为主，和动力学结果一致。不同温度下，温度越高， ΔG 的值越小，说明微球对胭脂红的吸附是自发进行的，温度越高，自发的程度越大。 $\Delta S > 0$ ，说明该吸附过程是熵增加过程^[20]。

2.5 红外光谱分析

胭脂红的红外图谱如图6中曲线a所示，3444 cm⁻¹左右为—OH吸收峰，1632 cm⁻¹处为N=N特征吸收峰，1492 cm⁻¹处为苯环C=C骨架振动峰，1046 cm⁻¹为—SO₃⁻的对称伸缩振动吸收峰，1190 cm⁻¹为—SO₃⁻的不对称伸缩振动吸收峰。吸附胭脂红前P(RAG/St/NH₂)的红外图谱如图6中曲线b所示，3361和3297 cm⁻¹处分别为—NH₂和—NH的伸缩振动吸收峰，1727 cm⁻¹存在C=O的伸缩振动吸收峰。吸附胭脂红后P(RAG/St/NH₂)的红外图谱如图6中曲线c所示，与曲线a和b相比，曲线c在3444 cm⁻¹处出现—OH的吸收峰并与—NH₂和—NH形成较宽的氢键重叠吸收峰，1632 cm⁻¹处出现N=N了特征吸收峰，1492 cm⁻¹

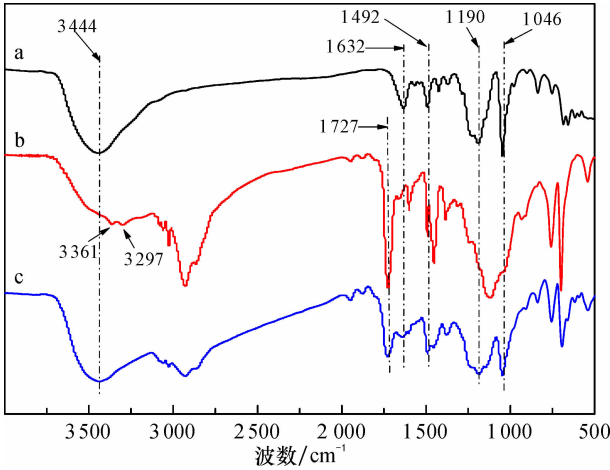


图6 胭脂红(曲线a)和吸附前(曲线b)后(曲线c) P(RAG/St/NH₂)红外光谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of carmine(a), before(b) and after(c) adsorption of carmine onto P(RAG/St/NH₂)

处出现了苯环 $C=C$ 骨架振动峰, 1 190和1 046 cm^{-1} 处均出现了一 SO_3^- 的特征峰, 其他位置的吸收峰基本不变, 说明微球吸附了胭脂红。

2.6 热重分析

图 7a 为吸附前 $P(RAG/St/NH_2)$ 微球失重曲线, 主要有 2 个失重阶段: 第 1 阶段主要发生在 56 $^{\circ}C$ 左右, 这是微球表面吸附的水蒸发所导致的, 失重率约 3.5%; 第 2 阶段起始分解温度为 243 $^{\circ}C$, 最大分解温度为 421 $^{\circ}C$, 失重率约为 95.7%, 这是 $P(RAG/St/NH_2)$ 微球自身的分解造成的失重。图 7b 为吸附胭脂红后 $P(RAG/St/NH_2)$ 微球失重曲线, 主要有 3 个失重阶段: 第 1 阶段主要发生在 46 $^{\circ}C$ 左右, 这是微球表面亲水性胭脂红吸附的水蒸发所导致的, 失重率约 8.6% (高于吸附前微球的失重); 第 2 阶段的起始分解温度为 223 $^{\circ}C$, 最大分解温度为 339 $^{\circ}C$, 失重率约为 21.6%, 这是吸附在微球表面的胭脂红分解导致的失重; 随后 $P(RAG/St/NH_2)$ 微球开始分解, 形成第 3 阶段失重, 起始分解温度为 364 $^{\circ}C$, 最大分解温度为 422 $^{\circ}C$, 失重率约为 58.3%。比较图 7a 和 7b 可知, 7b 初始分解温度降低, 表明微球吸附了胭脂红。

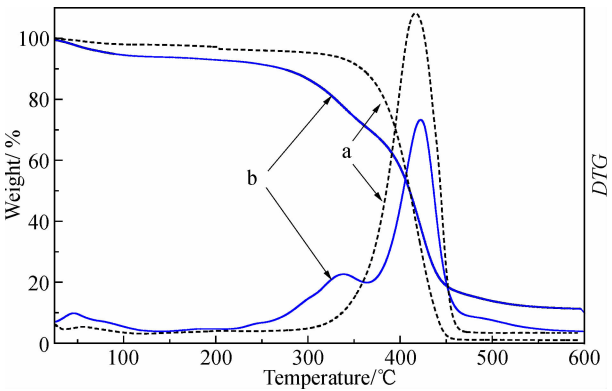


图 7 吸附胭脂红前 (曲线 a) 后 (曲线 b) $P(RAG/St/NH_2)$ 微球的热失重图
Fig. 7 TGA curves of $P(RAG/St/NH_2)$ (a) and adsorption of carmine onto $P(RAG/St/NH_2)$ (b)

2.7 X 射线光电子能谱分析

图 8 为吸附前后 $P(RAG/St/NH_2)$ 的 XPS 全谱图: 吸附前 (图 8a) 微球表面除了含有 C、O 元素外, 在 101.98 和 399.34 eV 处出现 Si_{2p} 和 N_{1s} 的特征吸收峰; 吸附胭脂红后 (图 8b), 微球除了含有 C、N、O 和 Si 元素之外还含有 S 和 Cl 元素, 其中 S 元素是吸附胭脂红引入的, 表明胭脂红在溶液中

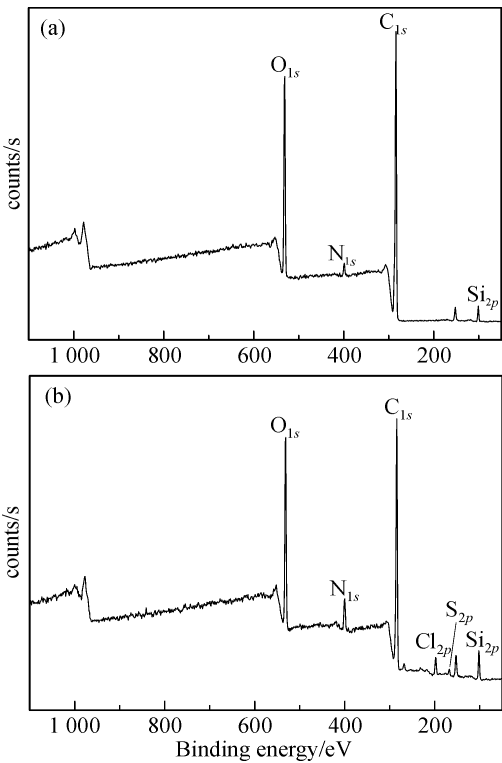


图 8 吸附胭脂红前 (a)、后 (b) $P(RAG/St/NH_2)$ 的 XPS 全谱图

Fig. 8 XPS survey spectra of $P(RAG/St/NH_2)$ (a) and adsorption of carmine onto $P(RAG/St/NH_2)$ (b)

发生解离生成阴离子, 与质子化的松香基氨基化聚合物微球发生了静电吸附作用; 含有 Cl 元素, 是由调节 pH 值用的 HCl 导致的。

2.8 扫描电镜分析

图 9 为吸附前后 $P(RAG/St/NH_2)$ 的 SEM 图。吸附前后聚合物微球形态无明显变化, 微球球形较好, 表面光滑, 只是吸附后微球表面微孔减少, 说明吸附并没有改变微球的形貌。

由于 EDS 能谱分析对 C 和 N 较难区分, 导致 C 和 N 的峰重叠在一起。微球在吸附前 (图 10a) 主要含有 C、N、O 和 Si 元素; 吸附胭脂红之后 (图 10b), 除了 C、N、O 和 Si 元素之外, 还含有 S 和 Cl 元素, 进一步证实了胭脂红与松香基氨基化聚合物微球发生了吸附作用, 与 XPS 及红外测试结果相一致。

3 结 论

- (1) 溶液 $pH=2$ 时 $P(RAG/St/NH_2)$ 微球对胭脂红的吸附效果较好, 480 min 为吸附平衡时间。
- (2) $P(RAG/St/NH_2)$ 微球对胭脂红的吸附符

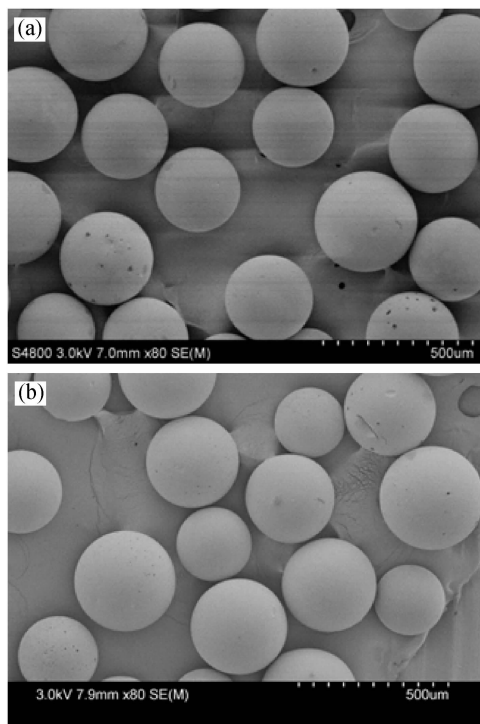


图9 吸附胭脂红前(a)、(b)P(RAG/St/NH₂)的扫描电镜图

Fig. 9 SEM images of P(RAG/St/NH₂) (a) and adsorption of carmine onto P(RAG/St/NH₂) (b)

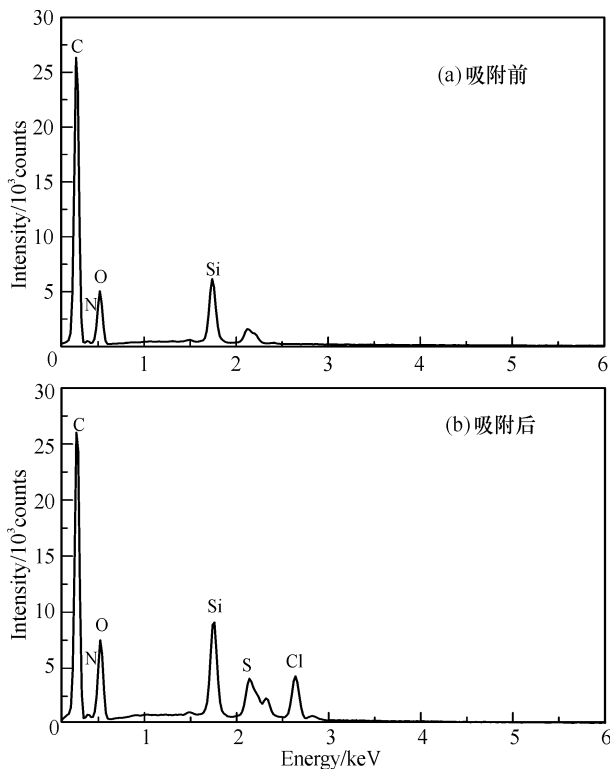


图10 吸附胭脂红前(a)、(b)P(RAG/St/NH₂)的EDS能谱图

Fig. 10 EDS energy spectra of P(RAG/St/NH₂) (a) and adsorption of carmine onto P(RAG/St/NH₂) (b)

合伪二级吸附动力学模型,以化学吸附为主;吸附等温线符合 Langmuir 模型,以单分子层吸附为主;主要的吸附机理是微球表面质子化的氨基与阴离子染料的一SO₃⁻之间的静电吸附作用;吸附为自发吸热熵增加的过程,升高温度有利于微球对胭脂红的吸附。

(3) 结合 FT-IR、XPS、EDS 和热重分析,表明胭脂红与微球发生了吸附,SEM 分析表明吸附对微球的形貌无影响。

参考文献:

- [1] Wu Y X, Liang P, Dong Q M, et al. Design of a silver nanoparticle for sensitive surface enhanced Raman spectroscopy detection of carmine dye [J]. Food Chemistry, 2017, 237: 974-980.
- [2] Zheng L C, Wang C G, Shu Y H, et al. Utilization of diatomite/chitosan-Fe(III) composite for the removal of anionic azo dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 468 (4): 129-139.
- [3] Ahmed M A, Brick A A, Mohamed A A. An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route [J]. Chemosphere, 2017, 174: 280-288.
- [4] Sobhanardakani S, Ghoochian M, Jameh-Bozorgchi S, et al. Assessing of removal efficiency of indigo carmine from wastewater using MWCNTs [J]. Iranian Journal of Science & Technology Transactions A Science, 2017, 41 (A4): 1047-1053.
- [5] de Luna M S, Castaldo R, Altobelli R, et al. Chitosan hydrogels embedding hyper-crosslinked polymer particles as reusable broad-spectrum adsorbents for dye removal [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 177: 347-354.
- [6] Li L, Shi Z, Zhu H Y, et al. Adsorption of azo dyes from aqueous solution by the hybrid MOFs/GO [J]. Water Science & Technology, 2016, 73 (7): 1728-1737.
- [7] Song Y, Zhang X, Ye M, et al. Adsorption of carmine on ethylenediamine modified peanut husk from aqueous solution [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24 (7): 2415-2420.
- [8] 覃兰媚, 梁健荣, 武安福, 等. 聚合松香酯化物为交联单体的磁性聚合物微球制备与表征 [J]. 桂林理工大学学报, 2018, 38 (2): 319-323.
- [9] 许建本, 任鹏, 张发爱, 等. 悬浮聚合法制备含松香 GMA 酯的聚合物微球 [J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36 (4): 808-812.

- [10] Braga L R, Carvalho T O, Nunes A R, et al. Removal of emergent pollutants (oxicam, nonsteroidal anti-inflammatory drug) from water by chitosan microspheres [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 130 (3): 1697 – 1706.
- [11] Liu B, Nie J, He Y. From rosin to high adhesive polyurethane acrylate: Synthesis and properties [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2016, 66: 99 – 103.
- [12] Ma C, Zhang W, Zhang G, et al. Environmentally friendly anti-fouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5 (7): 6304 – 6309.
- [13] Gemeay A H, Aboelfetoh E F, El-Sharkawy R G. Immobilization of green synthesized silver nanoparticles onto amino-functionalized silica and their application for indigo carmine dye removal [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018, 229 (1): 16.
- [14] 边峰, 余彩莉, 张淑芬, 等. 松香基氨基化聚合物微球的制备及吸附性能 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (3): 1105 – 1110.
- [15] 张蕴, 奚晓青, 许姗妮, 等. 氨基功能化纳米复合材料对磷酸盐的吸附研究 [J]. *化学学报*, 2012, 70 (17): 1839 – 1846.
- [16] Guo X Y, Du B, Wei Q, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water [J]. *Journal of hazardous materials*, 2014, 278: 211 – 220.
- [17] 吴薇, 施文健, 王精志, 等. 季铵型阳离子纤维素对水中腐殖酸的吸附 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30 (9): 2057 – 2063.
- [18] Ide Y, Ochi N, Ogawa M. Effective and selective adsorption of Zn^{2+} from seawater on a layered silicate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (3): 654 – 656.
- [19] 曹晓强, 颜炳琪, 王倩, 等. 硅酸镁锂的有机改性及对 Cr (IV) 的吸附特性 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38 (2): 173 – 181.
- [20] Ghaedi M, Sadeghian B, Pebdani A A, et al. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187 (2): 133 – 141.

Thermodynamics and kinetics of carmine adsorption on rosin-based aminated polymer microspheres

CHEN Yong^a, ZHANG Fa-ai^b, SHAO Jin-tao^a, XU Jian-ben^a, YU Cai-li^a

(a. College of Chemistry and Bioengineering; b. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The effect of solution pH and time on the adsorption of carmine by rosin-based aminated polymer microspheres (P(RAG/St/NH₂)) was studied. The thermodynamic and kinetic behavior of carmine adsorption on [P(RAG/St/NH₂)] were investigated. The microspheres were characterized by FT-IR, XPS, SEM and TGA before and after the adsorption. The results showed that P(RAG/St/NH₂) had the best adsorption of carmine at pH = 2, and there was no change in the sphere shape of the microspheres before and after adsorption. The adsorption behavior agreed with the pseudo-second-order adsorption kinetics and the Langmuir isotherm model, indicating that the adsorption process belonged to the monolayer chemisorption. At different temperatures, the adsorption process will be $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$; indicating that adsorption belonged to the process of spontaneous endothermic and entropy increase. The increase of temperature favored the adsorption of carmine.

Key words: rosin; aminate microspheres; adsorption; thermodynamics; kinetics