

# 磁性壳聚糖改性对高岭土吸附蔗糖溶液中咖啡酸性能的影响

Adsorption of caffeic acid in sucrose solution by magnetic chitosan modified kaolin

盘艳梅 吴海铃 韦巧艳 苏龙 柳富杰

PAN Yan-mei WU Hai-ling WEI Qiao-yan SU Long LIU Fu-jie

(广西科技师范学院食品与生化工程学院,广西来宾 546119)

(College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science and Technology

Normal University, Laibin, Guangxi 546199, China)

**摘要:**目的:研究磁性壳聚糖改性高岭土对模拟蔗汁中咖啡酸的吸附特性。方法:通过共沉淀法将壳聚糖、纳米四氧化三铁与高岭土结合制备成磁性壳聚糖改性高岭土,通过FT-IR、VSM和SEM表征高岭土改性前后表面结构和基团变化,采用吸附试验研究磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附特性。结果:改性后壳聚糖和纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 成功地负载到了高岭土上并提升了其对咖啡酸的吸附性能,磁性壳聚糖改性高岭土的等电点为4.54,酸性条件有利于咖啡酸的去除,并在240 min时达到吸附平衡。磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附过程更符合准二级动力学和Langmuir等温线吸附模型,其吸附过程主要为化学吸附和单分子层吸附,热力学研究表明吸附过程为自发吸热过程。结论:磁性壳聚糖改性高岭土对蔗汁中咖啡酸具有较强吸附性能,可作为糖用澄清剂用于蔗汁中咖啡酸的吸附处理。

**关键词:**咖啡酸;甘蔗汁;高岭土;壳聚糖;吸附;改性

**Abstract:** Objective: Studied the adsorption characteristics of magnetic chitosan modified kaolin on caffeic acid in simulated sugarcane juice, and provided the reference for the removal of phenolic pigments in sugarcane juice. Methods: Magnetic chitosan modified kaolin was prepared by coprecipitation of chitosan, nano ferric oxide and kaolin. The surface structure and group changes

基金项目:广西高校中青年教师基础能力提升项目(编号:2021KY0863);广西糖资源工程技术研究中心培育建设(编号:桂科AD16450040);广西高校制糖工程综合技术重点实验室培育建设(编号:桂教科研[2016]6号)

作者简介:盘艳梅,女,广西科技师范学院在读本科生。

通信作者:柳富杰(1990—),男,广西科技师范学院讲师,硕士。  
E-mail:350786521@qq.com

收稿日期:2021-02-23

of kaolin before and after modification were characterized by FT-IR, VSM and SEM; The adsorption characteristics of caffeic acid were studied by adsorption test. Results: the modified chitosan and nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were successfully loaded on kaolin, and the adsorption performance of caffeic acid was improved. The isoelectric point of magnetic chitosan modified kaolin was 4.54, and the acid condition was conducive to the removal of caffeic acid, and the adsorption equilibrium was reached at 240 min. The adsorption process of caffeic acid on magnetic chitosan modified kaolin was more consistent with the pseudo second order kinetics and Langmuir isotherm adsorption model. The adsorption process was mainly chemical adsorption and monolayer adsorption. The thermodynamic study showed that the adsorption process was spontaneous endothermic process. Conclusion: Magnetic chitosan modified kaolin exhibited strong adsorption capacity for caffeic acid in sugarcane juice, and can be used as sugar clarifier for the adsorption of caffeic acid in sugarcane juice.

**Keywords:** caffeic acid; sugar cane juice; kaolin; chitosan; adsorption; modification

中国是世界上的产糖大国,近年来白砂糖年产量在 $10^6 \text{ t}$ 以上,其中以甘蔗为原料生产的糖占年产量的90%以上<sup>[1]</sup>。甘蔗制糖中间物料甘蔗汁中存在大量对制糖过程产生不良影响的酚类物质,这些酚类物质在制糖过程中会在酶的催化作用下生成深色物质,使白砂糖产品的色值升高;此外,部分酚类物质会进入废蜜,在废蜜处理过程中与水中的氯离子反应,形成有毒的化合物<sup>[2]</sup>。目前,制糖企业主要采用亚硫酸法对色素物质进行去除<sup>[3]</sup>。但是亚硫酸法清除效率有限,只能除去1/3的酚类物质,且需要使用二氧化硫作为澄清剂,容易造成含硫物质的残留<sup>[4-5]</sup>。

目前,色素的去除方法大致可以分为臭氧脱色<sup>[6]</sup>、离子交换<sup>[7]</sup>、膜分离<sup>[8]</sup>和吸附<sup>[3]</sup>等。其中吸附法具有操作简单、生产实用性强、投资少等优点<sup>[9]</sup>。黏土具有比表面积大、储量高、价格低廉、环保和容易改性等优点,是废水污染物处理常用的吸附剂之一<sup>[10-11]</sup>。高岭土<sup>[12]</sup>是一种常用的天然非金属黏土矿物吸附剂,由于其内部具有层状的硅酸盐晶体结构,因此可以从周围环境中选择性吸附各种离子和杂质。研究<sup>[13]</sup>表明,未经改性的高岭土具有较强阳离子交换能力,但是对阴离子吸附效果较差。蔗汁中色素物质主要成分为咖啡酸、没食子酸和绿原酸等酚酸,其中咖啡酸含量最高<sup>[14]</sup>。咖啡酸在中性溶液中带负电,属于阴离子色素,未经改性的高岭土对咖啡酸吸附效果较差,需要经过改性增加其对阴离子的吸附能力。

壳聚糖是一种天然碱性高分子多糖,具有高选择性吸附、可被微生物降解和再生性能良好等特点,可用作吸附剂使用<sup>[15]</sup>,由于壳聚糖单质机械性能差,通常将其与其他吸附剂结合使用。壳聚糖分子中具有丰富的氨基,这些氨基容易在酸性溶液中质子化而带正电,对溶液中阴离子具有较强的吸附能力,因此壳聚糖通常作为表面改性剂对吸附剂进行改性,制备成表面氨基丰富的新型吸附剂<sup>[16-17]</sup>。

研究拟通过共沉淀法将壳聚糖、纳米四氧化三铁与高岭土结合制备成磁性壳聚糖改性高岭土,以增强高岭土的回收性能及其对酚酸物质的吸附性能,并研究其对模拟蔗汁中咖啡酸的吸附机理,为去除蔗汁中酚类色素提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

壳聚糖:脱乙酰度>95%,合肥博美生物科技有限公司;

咖啡酸:纯度>98%,阿达玛斯(adamas)试剂有限公司;

七水合硫酸亚铁、六水合氯化铁、氢氧化钠、盐酸、戊二醛、高岭土:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

白砂糖:一级,市售。

### 1.2 仪器与设备

紫外分光光度计:UV-5100 型,上海元析仪器有限公司;

台式恒温震荡器:TS-100B 型,常州光启试验仪器有限公司;

pH 计:PHS-3C 型,上海智光仪器仪表有限公司;

傅里叶红外光谱仪:IRAffinity-1s 型,日本津岛企业管理(中国)有限公司;

扫描电子显微镜:SU8010 型,日本日立科技有限公司。

### 1.3 模拟甘蔗汁的配制

甘蔗汁是甘蔗经过压榨得到的制糖过程的中间产物,除了含有 9%~16% 的蔗糖成分外,还含有胶体、蛋白质和酚类色素等成分。为了避免其他成分对吸附过程的影响,使用模拟甘蔗汁进行吸附试验。咖啡酸是甘蔗汁中含量最多的酚类色素,因此配制模拟甘蔗汁时蔗糖成分设置为 12%,并以一定量的咖啡酸代替酚类色素进行吸附试验。

### 1.4 磁性壳聚糖改性高岭土的制备

根据文献[18]的共沉淀法,修改如下:将 0.75 g 壳聚糖加入 50 mL 质量浓度为 2 mg/100 mL 的乙酸溶液中,60 °C 恒温水浴锅中磁力搅拌至完全溶解。分别称取 FeSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 3.0 g、FeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 4.0 g 和高岭土 10 g 于 100 mL 蒸馏水中搅拌 10 min,加入壳聚糖溶液并匀速搅拌 30 min。缓慢滴加氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 10,加入过程中要尽量控制氢氧化钠的滴速并不断搅拌,防止形成大体积的胶体沉淀。加入 2.5 mL 戊二醛,常温静置 4 h,抽滤分离,得固体颗粒,醇洗、水洗至中性,60 °C 下烘干,研磨过 100 目筛,得磁性壳聚糖改性高岭土吸附剂。

### 1.5 材料表征

通过 KBr 压片法对磁性壳聚糖改性高岭土和未改性的高岭土进行制样,并使用傅里叶红外光谱仪(FTIR)对压片进行扫描,扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。对磁性壳聚糖改性高岭土和未改性的高岭土进行喷金制样,并通过扫描电镜(SEM)对喷金后的样品进行拍摄。通过震动样品磁强计(VSM)在室温下对磁性壳聚糖改性高岭土的磁性能进行表征<sup>[2,4]</sup>。

### 1.6 吸附试验

1.6.1 咖啡酸吸附量测定 移取 30 mL 咖啡酸溶液至锥形瓶中,准确称取一定量的吸附剂并转移至咖啡酸溶液中,于恒温水浴振荡器中 150 r/min 震荡一段时间,过滤,测定 215 nm 处吸光度<sup>[2]</sup>。按式(1)计算吸附容量。

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}, \quad (1)$$

式中:

V——吸附质溶液的体积,L;

C<sub>0</sub>——溶液中吸附质的初始质量浓度,mg/L;

C——吸附材料吸附平衡时吸附质剩余质量浓度,mg/L;

q——平衡浓度为 C<sub>0</sub> 的吸附容量,mg/g;

m——高岭土的质量,g。

1.6.2 吸附剂等电点的测定 根据郑宁捷<sup>[19]</sup>的方法并修改。配制 pH 值分别为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 的 0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液,取 50 mL 于锥形瓶中并加入磁性壳聚糖改性高岭土 0.1 g, 30 °C、150 r/min 恒温震荡

48 h,过滤并测定滤液 pH。

1.6.3 pH 值对咖啡酸吸附性能的影响 移取 pH 值分别为 3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0 的咖啡酸蔗糖溶液(40 mg/L) 30 mL 于锥形瓶中,加入磁性壳聚糖改性高岭土 0.1 g,塞入胶塞,30 °C、150 r/min 恒温震荡 600 min,过滤,取滤液测定并计算吸附剂的吸附容量。

1.6.4 高岭土改性前、后对咖啡酸吸附性能的影响 移取 pH 值为 7.0 的咖啡酸蔗糖溶液(40 mg/L) 30 mL 至锥形瓶中,分别加入 0.1 g 高岭土和磁性壳聚糖改性高岭土,塞入胶塞,30 °C、150 r/min 恒温震荡 10,30,60,120,240,360,600 min,过滤,取滤液测定并计算吸附剂的吸附容量。

1.6.5 吸附时间对咖啡酸吸附性能的影响 配制质量浓度分别为 30,40,50 mg/L 的咖啡酸蔗糖溶液,调节 pH 值至 7.0。分别移取 30 mL 不同质量浓度的咖啡酸蔗糖溶液,加入 0.1 g 磁性壳聚糖改性高岭土,30 °C、150 r/min 恒温震荡 2,5,10,20,30,40,50,60,120,180,240,360,600 min,过滤,测定滤液剩余的咖啡酸含量。

1.6.6 初始浓度对咖啡酸吸附性能的影响 配制质量浓度分别为 10,20,30,40,50,60,70 mg/L 的咖啡酸溶液,调节 pH 值至 7.0。分别移取 30 mL 不同质量浓度的咖啡酸蔗糖溶液,加入 0.1 g 磁性壳聚糖改性高岭土,震荡温度分别为 30,40,50 °C,震荡频率 150 r/min,震荡时间 240 min,过滤,测定滤液剩余的咖啡酸含量。

## 1.7 吸附机理研究

1.7.1 吸附动力学 采用 Pseudo-first-order(PFO) 和 Pseudo-second-order(PSO) 动力学模型对试验数据进行拟合。

$$\text{PFO 动力学模型: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\text{PSO 动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (3)$$

1.7.2 等温吸附线 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线模型对数据进行拟合。

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}, \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (5)$$

1.7.3 吸附热力学 热力学方程见式(6)~式(8)。

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}, \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D, \quad (7)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (8)$$

式中:

T—开尔文温标,K;

R—通用气体常数,8.314 J/(mol·K);

$\Delta G$ —吉布斯自由能,kJ/mol;

$\Delta H$ —焓变,kJ/mol;

$\Delta S$ —熵变,J/(mol·K)。

## 1.8 数据处理

吸附试验每个样品进行 3 次平行,结果以平均值和标准差表示,并通过 Origin 软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附剂的表征

2.1.1 FTIR 分析 由图 1 可知,高岭土在 3 445 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由 O—H 键的伸缩震动,1 100 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 Si—O—Si 键的对称伸缩震动,472 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 Si—O 键的弯曲震动,这些吸收峰均是高岭土的特征峰<sup>[20]</sup>。壳聚糖在 3 440 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰与 O—H 和 N—H 键的伸缩震动有关,1 653,1 604 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 N—H 键的弯曲震动,1 383 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 C—O 键的伸缩震动,这些吸收峰均属于壳聚糖的特征峰<sup>[21]</sup>。磁性壳聚糖改性高岭土在 3 440,1 604 cm<sup>-1</sup> 处出现了 O—H,N—H 键震动的吸收峰,证明了壳聚糖的存在;472,1 100 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si—O 键和 Si—O—Si 键震动的吸收峰,证明了高岭土的存在;573 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Fe—O 键震动的吸收峰,证明了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的存在。综上,材料制备过程中壳聚糖和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载到了高岭土上,成功制备出了磁性壳聚糖改性高岭土。

2.1.2 VSM 分析 由图 2 可知,磁性壳聚糖改性高岭土不存在明显滞后环,磁带回线呈 S 型,且未观察到有剩磁或矫顽力,说明材料超顺磁性良好<sup>[22~23]</sup>。室温下,磁性壳聚糖改性高岭土最大饱和磁化强度为 6.31 emu/g,低于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标品的(79.42 emu/g)。说明在改性高岭土制备过程中成功地将四氧化三铁负载到了高岭土上。

2.1.3 SEM 分析 由图 3 可知,改性前高岭土表面较为平整,附着小颗粒较少,改性后的高岭土表面小颗粒物质增多。结合 FT-IR 和 VSM 可知,壳聚糖和纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在

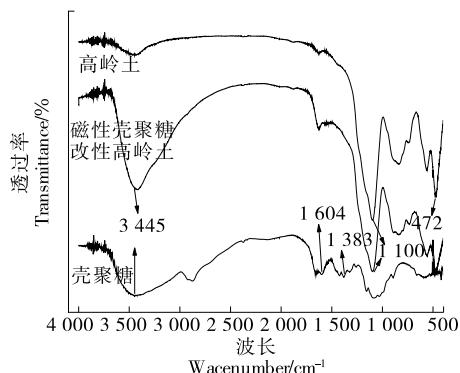


图 1 壳聚糖、高岭土和磁性壳聚糖改性高岭土的 FT-IR 图谱

Figure 1 FT-IR spectra of chitosan, kaolin and magnetic chitosan modified kaolin

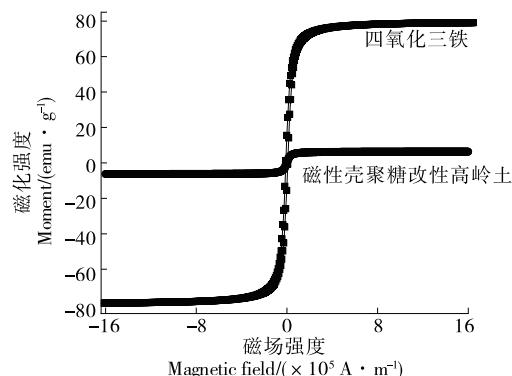


图 2 四氧化三铁和改性高岭土的 VSM 图

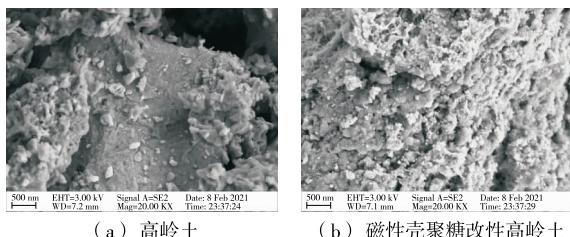
Figure 2 VSM of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and modified kaolin

图 3 高岭土和磁性壳聚糖改性高岭土的 SEM 图

Figure 3 SEM of kaolin and magnetic chitosan modified kaolin (2 000 $\times$ )

改性过程中负载到了高岭土上,故磁性壳聚糖改性高岭土上的小颗粒物质可能是壳聚糖和纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

## 2.2 吸附试验

**2.2.1 吸附剂等电点** 由图 4 可知,两线相交点为磁性壳聚糖改性高岭土的等电点,即吸附剂表面基团发生质子化和脱质子化现象的分割点( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )为 4.54。当溶液  $\text{pH} > 4.54$  时,改性高岭土表面带负电,对阳离子吸附的静电引力增强,阳离子吸附量增加;当溶液  $\text{pH} < 4.54$  时,改性高岭土表面带正电,对阴离子吸附的静电引力增强,阴离子吸附量增加<sup>[24]</sup>。

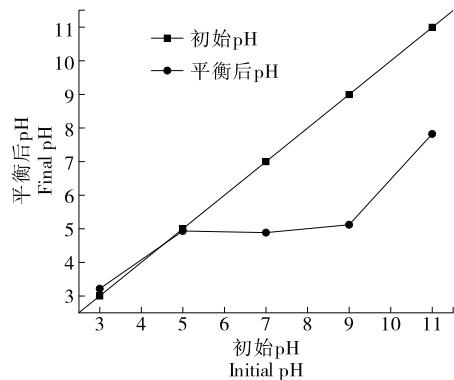


图 4 磁性壳聚糖改性高岭土的等电点

Figure 4 Isoelectric point analysis of magnetic chitosan modified kaolin

**2.2.2 pH 值对咖啡酸吸附性能的影响** 由图 5 可知,随着溶液中初始 pH 值的升高,改性高岭土对咖啡酸的吸附量显著下降,从 10.63 mg/g 下降至 2.75 mg/g。有研究<sup>[24]</sup>表明,咖啡酸的解离常数( $\text{pKa}$ )约为 4.62,当溶液  $\text{pH} > 4.62$  时,咖啡酸上的羧基失去质子,形成带负电的基团,咖啡酸带负电。当溶液  $\text{pH} > 4.62$  时,咖啡酸和改性高岭土同时带负电,两者之间存在静电斥力,故改性高岭土对咖啡酸的吸附量下降。且随着 pH 值的升高,改性高岭土表面大量带负电的 OH—基团抑制了带负电的阴离子在吸附剂上的吸附<sup>[25]</sup>。蔗糖在 pH 较低的溶液中易分解,且制糖生产中甘蔗汁的 pH 一般为 7 左右<sup>[22]</sup>,故后续选择 7.0 作为溶液的初始 pH。

**2.2.3 吸附材料对比** 由图 6 可知,未经改性的高岭土阴离子吸附位点较少,对咖啡酸的吸附量只有 1.36 mg/g,且在 90 min 时达到平衡;改性后的磁性壳聚糖改性高岭土吸附量显著提高,达 6.91 mg/g,且在 240 min 时达到平衡。这是因为改性后在高岭土表面引入了壳聚糖,其丰富的氨基可以增加高岭土表面对咖啡酸的吸附位点<sup>[26]</sup>。

**2.2.4 吸附时间对咖啡酸吸附性能的影响及吸附动力学** 由图 7 可知,0~60 min 内,磁性壳聚糖改性高岭土

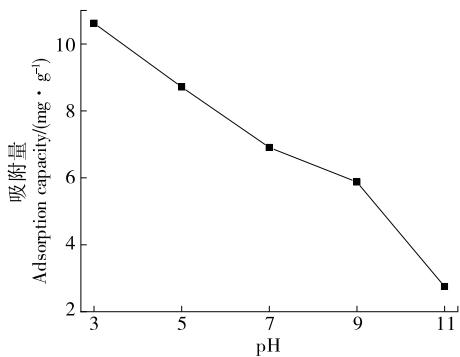


图 5 pH 值对咖啡酸吸附性能的影响

Figure 5 Influence of pH on the adsorption capacity of caffeic acid

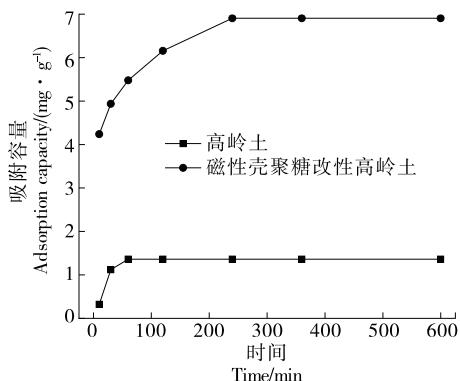


图 6 吸附材料对比

Figure 6 Comparative experimental results of adsorption materials

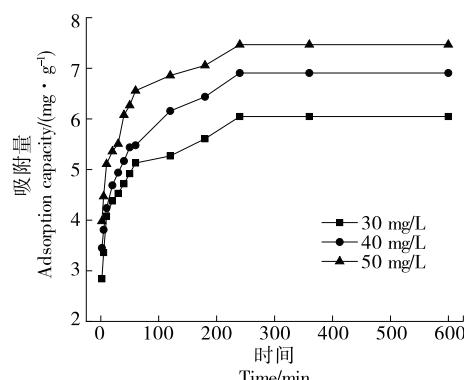


图 7 吸附时间对咖啡酸吸附性能的影响

Figure 7 Effect of adsorption time on the adsorption property of caffeic acid

对咖啡酸的吸附量迅速提高,60 min 后吸附速度逐渐下降,在 240 min 后达到吸附平衡。吸附初期改性高岭土上可用于吸附的位点较多,吸附速率较快;吸附后期大部分吸附位点被咖啡酸占据,空余吸附位点减少,吸附速度变慢。提高咖啡酸初始质量浓度可以加快吸附速率,增大平衡吸附量,是因为在咖啡酸质量浓度较高时,传质推动力较大,所以提高咖啡酸初始质量浓度有利于提高吸附速率和吸附量<sup>[27]</sup>。

采用 Pseudo-first-order (PFO) 和 Pseudo-second-order (PSO) 动力学模型对试验数据进行拟合<sup>[28-29]</sup>, 拟合结果见表 1。由表 1 可知, PSO 动力学模型的相关系数 ( $R^2$ ) 相较 PFO 的更高, 且 PSO 动力学模型计算得到的理论平衡吸附量 ( $q_{e2}$ ) 更接近实际值 ( $q_{e\ exp}$ )。所以 PSO

表 1 吸附动力学方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetic equation

咖啡酸浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	$q_{e\ exp}$ / (mg · g <sup>-1</sup> )	PFO			PSO		
		$k_1$	$q_{el1}$ / (mg · g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$	$q_{e2}$ / (mg · g <sup>-1</sup> )	$R^2$
30	6.05	0.002 6	3.71	0.801	0.020 2	6.15	0.999
40	6.91	0.002 4	4.90	0.845	0.013 2	7.05	0.998
50	7.47	0.002 0	5.23	0.756	0.016 8	7.58	0.999

动力学模型更能准确地描述磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附过程,且主要以化学吸附为主<sup>[30]</sup>。

2.2.5 等温吸附线 由图 8 可知,随着溶液中咖啡酸质量浓度的提高,磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附量逐渐增大。这可能是因为咖啡酸质量浓度较低时,溶液中咖啡酸不足以占据改性高岭土表面的全部有效吸附位点,改性高岭土表面有空余的吸附位点,使得改性高岭土的吸附量较低。随着咖啡酸质量浓度的提高,传质推动力增大,改性高岭土吸附量随之增大。随着温度的提高,磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附量提高,咖啡酸分子在溶液中运动的速度加快<sup>[4]</sup>,吸附质与吸附剂之间的传质阻力减小,吸附量增加,说明咖啡酸与改性高岭土之间的吸附过程可能是吸热的。

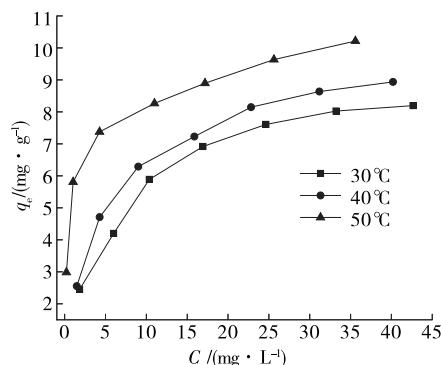


图 8 等温吸附线研究

Figure 8 Study on adsorption isotherm

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线模型对数据进行拟合,拟合结果见表 2。由表 2 可知,不同温度下的 Langmuir 等温线方程的相关系数 ( $R^2 > 0.99$ ) 均高于 Freundlich 等温吸附线,说明 Langmuir 等温线模型可以更好地对磁性壳聚糖改性高岭土吸附咖啡酸的吸附过程进行描述,吸附属于单分子层吸附。Freundlich 模型中参数  $n$  为 2~10,说明磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附易于进行<sup>[11]</sup>。

2.2.6 吸附热力学研究 热力学拟合结果见表 3。由表 3

表 2 等温吸附线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of isotherm adsorption line

温度 / °C	Langmuir			Freundlich		
	$k_L$	$q_m$	$R^2$	$k_F$	$n$	$R^2$
30	0.16	9.45	0.998	-0.313	2.527	0.965
40	0.20	9.97	0.998	-0.090	2.688	0.960
50	0.72	10.14	0.992	0.519	5.583	0.964

表 3 吸附热力学方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption thermodynamic equation

T/K	$\Delta G$ / (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ / (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ / (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
303	2.254		
313	2.048	19.616	56.894
323	1.100		

可知,  $\Delta H > 0$ , 说明磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附是吸热过程, 升温有利于吸附的进行;  $\Delta S > 0$ , 说明磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附是自发过程<sup>[31]</sup>, 且固液两相间界面存在随机性<sup>[32]</sup>。

### 3 结论

通过共沉淀法在高岭土上负载壳聚糖和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制备磁性壳聚糖改性高岭土, 并用于蔗糖溶液中咖啡酸的去除。结果表明: 改性后壳聚糖和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成功地负载到了高岭土上; 磁性壳聚糖改性高岭土的等电点为 4.54, 溶液的初始 pH 值对磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附影响显著, 且酸性环境有利于咖啡酸的吸附; 与改性前相比, 改性后的磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附能力显著提高, 达 6.91 mg/g, 且在 240 min 时达到吸附平衡; 磁性壳聚糖改性高岭土对咖啡酸的吸附过程更符合准二级动力学和 Langmuir 等温线吸附模型, 吸附过程主要为化学吸附、单分子层吸附和自发吸热过程。后续将研究吸附剂在蔗汁中的澄清效果, 为磁性壳聚糖改性蒙脱石在制糖产业中的实际应用提供参考。

### 参考文献

- [1] 范晓航. 蔗糖产业发展新模式探索[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 1-2.
- FAN Xiao-hang. Exploration of new development mode of sucrose industry[D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 1-2.
- [2] SONG Xiao-rong, CHAI Zhi-hui, ZHU Yuan, et al. Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 219: 316-327.
- [3] 柴智慧. 精氨酸改性磁性壳聚糖糖用澄清剂的制备及其应用工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 3-4.
- CHAI Zhi-hui. Preparation and application of magnetic chitosan clarifier modified by arginine [D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 3-4.
- [4] FAN Song-lin, HUANG Zu-qiang, ZHANG Yan-juan, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances[J]. Bioresource Technology, 2019, 274: 48-55.
- [5] 任勤. 壳聚糖磷酸酯糖用澄清剂的制备及其应用工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017: 1-3.
- REN Qin. Preparation and application of clarifying agent for chitosan phosphate sugar[D]. Nanning: Guangxi University, 2017: 1-3.
- [6] SOUZA J A, CÉLIO F F A, MARCOS N E, et al. Criegee mechanism as a safe pathway of color reduction in sugarcane juice by ozonation[J]. Food Chemistry, 2017, 225: 181-187.
- [7] SUSANTO H, ROIHATIN A, WIDIASA I N. Production of colorless liquid sugar by ultrafiltration coupled with ion exchange[J]. Food and Bioproducts Processing, 2016, 98: 11-12.
- [8] 曲睿晶, 宋颖雪, 兰梅娟, 等. 陶瓷膜分离技术在制糖工业中的研究应用[J]. 中国调味品, 2017, 42(6): 72-76.
- QU Rui-jing, SONG Ying-xue, LAN Mei-juan, et al. Research and application of ceramic membrane separation technology in sugar industry[J]. China Condiment, 2017, 42(6): 72-76.
- [9] 卞晓彤, 邱兆富, 杨骥, 等. 海藻酸钠/氢氧化镧改性 Y 型分子筛颗粒除氟研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(12): 86-91.
- BIAN Xiao-tong, QIU Zhao-fu, YANG Ji, et al. Study on fluoride removal of Y molecular sieve particles modified by sodium alginate/lanthanum hydroxide[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(12): 86-91.
- [10] THAGIRA B H, KARTHIKEYAN P, MEENAKSHI S. Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 284-293.
- [11] LIU Dong-mei, CHEN Dong, ZHONG Jing-ping, et al. Facile preparation of chitosan modified magnetic kaolin by one-pot co-precipitation method for efficient removal of methyl orange[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 1-32.
- [12] MOUNI L, BELKHIRI L, BOLLINGER J C, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies[J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 38-45.
- [13] 李文斌. 两性一阴(阳)离子复配修饰黏土的修饰机制及其对菲、Cr(VI)的吸附[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016: 3-5.
- LI Wen-bin. Modification mechanism of amphoteric-Yin (Yang) ion compound modified clay and its adsorption of phenanthrene and Cr (VI)[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2016: 3-5.
- [14] ZHAO Zhen-gang, YU Shu-juan, XIONG Fu, et al. Simultaneous determination of ten major phenolic acids in sugarcane by a reversed phase HPLC method[J]. Sugar Industry, 2008, 133(8): 503-507.
- [15] 牛三鑫, 谢晓康, 王正, 等. 壳聚糖包覆高岭土对刚果红吸附性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1 156-1 159.
- NIU San-xin, XIE Xiao-kang, WANG Zheng, et al. Adsorption of Congo red from kaolin coated with chitosan[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(5): 1 156-1 159.
- [16] SETHY T R, SAHOO P K. Highly toxic Cr (VI) adsorption by (chitosan-g-PMMA)/silica bionanocomposite prepared via emulsifier-free emulsion polymerisation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 122: 1 184-1 190.
- [17] TANHAEI B, AYATI A, LAHTINEN M, et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of methyl orange adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 1-10.
- [18] LEI Chun-feng, ZHU Xiao-feng, ZHU Bi-chen, et al. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr (VI) ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 801-811.
- [19] 郑宁捷. 锆铁改性芦苇生物炭吸附水体中磷的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018: 16-17.
- ZHENG Ning-jie. Study on the adsorption of phosphorus from water by iron zirconium modified Phragmatic Phragmite biochar[D].

- Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018: 16-17.
- [20] BELVER C, VICENTE M A. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(5): 2 033-2 043.
- [21] LI Gui-yin, JIANG Yu-ren, HUANG Ke-long, et al. Preparation and properties of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan nanoparticles [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 466: 451-456.
- [22] 于长江, 王苗, 董心雨, 等. 海藻酸钙@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /生物碳磁性复合材料的制备及其对Co(Ⅱ)的吸附性能和机制[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1 549-1 557.
- YU Chang-jiang, WANG Miao, DONG Xin-yu, et al. Preparation of calcium alginate @  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /biocarbon magnetic composite and its adsorption performance and mechanism for Co (Ⅱ) [J]. Acta Materialia Sinica, 2018, 35(6): 1 549-1 557.
- [23] EROL A, AYSEGÜL M, FRANCOIS B. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 154: 104-113.
- [24] XING Rong-rong, HU Shuang, CHEN Xuan, et al. Graphene sensitized microporous membrane/solvent microextraction for the pre-concentration of cinnamic acid derivatives in Rhizoma Typhonii[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(17): 2 307-2 313.
- [25] 阳晶, 李忠海.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{V}_2\text{O}_5$ 磁性纳米粒子对Cr(Ⅵ)的吸附性能[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 75-80.
- YANG Jing, LI Zhong-hai.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{V}_2\text{O}_5$  adsorption of Cr(Ⅵ) by magnetic nanoparticles[J]. Food & Machinery, 2017, 33(4): 75-80.
- [26] XUE Ai-lian, ZHOU Shou-yong, ZHAO Xiao-ping, et al. Effective NH<sub>2</sub>-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 7-11.
- [27] 李丰泉, 曾凡坤, 钟金锋, 等. 辣木籽壳对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 食品与机械, 2019, 35(1): 63-68.
- LI Feng-quan, ZENG Fan-kun, ZHONG Jin-feng, et al. Adsorption characteristics of methylene blue on Moringa oleiferaseed shell[J]. Food & Machinery, 2019, 35(1): 63-68.
- [28] 郑迎莹, 王大红, 徐鹏, 等. 纳他霉素的大孔树脂原位吸附动力学研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 42-46.
- ZHENG Ying-ying, WANG Da-hong, XU Peng, et al. In-situ adsorption kinetics of macroporous resin on natamycin[J]. Food & Machinery, 2019, 35(12): 42-46.
- [29] 徐颖, 李洁, 贺丹丹, 等. 两株乳酸菌对铅的吸附作用[J]. 食品与机械, 2018, 34(3): 49-53.
- XU Ying, LI Jie, HE Dan-dan, et al. Adsorption of lead by two lactic acid bacteria[J]. Food & Machinery, 2018, 34(3): 49-53.
- [30] ZENG Guang-ming, LIU Yuan-yuan, LIN Tang, et al. Enhancement of Cd(Ⅱ) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 153-160.
- [31] 姜侠, 王冠, 刘振华, 等. 改性活性炭对亚甲基蓝的吸附性能及机理[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 76-82.
- JIANG Xia, WANG Guan, LIU Zhen-hua, et al. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on modified activated carbon[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(6): 76-82.
- [32] LEITE A J B, SOPHIA C A, THUE P S, et al. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 71(4): 168-181.

