

壳聚糖吸附酸性大红及 Cu^{2+} 对吸附的增强作用

李克斌¹, 张涛¹, 魏红², 陈经涛³, 刘飞¹

(1. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069; 2. 西安理工大学市政与环境工程系, 西安 710048; 3. 陕西教育学院化学系, 西安 710061)

摘要:采用壳聚糖去除水中酸性大红, 对壳聚糖吸附酸性大红的动力学、热力学以及溶液 pH、盐浓度、外来 Cu^{2+} 对吸附的影响进行了研究. 准二级吸附动力模型、Langmuir、Freundlich 及 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程分别用来对吸附动力学和等温线进行分析. 结果表明, 酸性大红在壳聚糖上的吸附是一个化学吸附控制的准二级动力学过程. Langmuir、Freundlich 和 D-R 方程都能较好地描述吸附等温线. 溶液 pH 和温度对吸附有较大影响, 而氯化钠浓度对吸附的影响较小. 对吸附热力函数的计算结果显示 $\Delta H^0 < 0$, 表明吸附是一个放热过程. 由 D-R 方程计算的吸附自由能 E 为 $9.5 \sim 10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明吸附过程为离子交换化学吸附. Cu^{2+} 对吸附的影响结果显示 Cu^{2+} 能显著提高壳聚糖对酸性大红的吸附容量, 另外建立了 Cu^{2+} 浓度与吸附量增加之间的数学模型.

关键词: 壳聚糖; 酸性大红; 吸附动力学; Cu^{2+} 增强吸附

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2586-06

Adsorption of Acid Red 3R on Chitosan and Its Enhancement by Cu^{2+} Co-sorption

LI Ke-bin¹, ZHANG Tao¹, WEI Hong², CHEN Jing-tao³, LIU Fei¹

(1. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. Department of Chemistry, Shaanxi Education College, Xi'an 710061, China)

Abstract: Chitosan was used for the removal of Acid Red 3R from aqueous solutions. Batch adsorption studies were carried out to investigate adsorption kinetics and thermodynamics and the effect of coexisting pH, NaCl, and Cu^{2+} on adsorption. Experimental data were exploited for kinetic and thermodynamic evaluations related to the adsorption processes. The kinetic data correlated well with the pseudo-second-order kinetic model, indicating the chemical sorption via complex formation/ion exchange. The equilibrium data were well fitted by three isotherm models, namely, Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) equations. Moreover, adsorption of Acid Red 3R onto the chitosan was found to be strongly depending on solution temperature and pH. However, the addition of sodium chloride was found to have little effect on the adsorption process. Thermodynamic studies revealed the adsorption process was exothermic in natural. The adsorption free energies derived from D-R equation were in range of $9.5\text{--}10.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, implying that the sorption process is a chemical ion-exchange mechanism. In addition, adsorption capacity of chitosan to Acid Red 3R was found to be greatly enhanced in the presence of Cu^{2+} . A model correlating the concentration of Cu^{2+} with the enhanced amount of dye adsorbed was established.

Key words: chitosan; acid red; adsorption kinetics; Cu^{2+} enhancing sorption

染料广泛用于纺织品、皮革、纸张、塑料制品等的染色处理, 因此许多企业排放的废水中常含有残余染料和助剂. 水中即使含很少量的染料也容易带有颜色. 水中染料会阻碍水体的透光性, 从而减缓水生植物的光合作用和生长, 降低水中气体的溶解和干扰水体的正常自净. 另外, 许多染料还被怀疑具有致癌、致突变和毒性, 对水生生物和人有害^[1], 因此去除水中染料分子对保护环境具有十分重要的意义. 许多物理、化学方法, 如絮凝、气浮、化学氧化、溶剂萃取、超滤等被用来对染料废水进行脱色处理. 不过, 这些方法或由于操作费用高、或由于染料对光和氧化剂稳定脱色效果不理想, 其广泛应用受到了限制^[2~4]. 吸附被认为是一种有效去除废水中低浓度有害物质的好方法. 相对其他方法, 其具有有效实

用、经济划算、设计和操作简单以及对被去除物质的毒性不敏感等优点^[5]. 活性炭颗粒是广泛使用的一种吸附剂, 但活性炭价格高、再生和用后处置麻烦. 因此, 近年来人们逐渐把注意力转向开发和利用来源丰富、价格低廉的天然材料作为吸附剂用于废水处理, 并展示出良好的发展前景^[6~10].

壳聚糖是甲壳素经脱乙酰化反应得到的一种天然阳离子聚合物. 甲壳素是自然界中含量仅次于纤维素的天然多糖, 广泛存在于虾、蟹、昆虫及真菌微生物体中. 因此, 使用壳聚糖吸附法处理废水, 具有成

收稿日期: 2008-10-07; 修订日期: 2008-12-15

基金项目: 陕西省教育厅科研专项(07JK349)

作者简介: 李克斌(1968~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为典型污染物环境行为及治理技术, E-mail: kebinli@sohu.com

本低廉、原料丰富、不易造成二次污染等优点,是一种很有前途的方法.壳聚糖对重金属离子的吸附作用已有很多报道^[11],对有机物的吸附作用报道相对较少.最近用壳聚糖吸附去除水中染料得到了人们的极大关注^[12].本研究分析了壳聚糖对阴离子染料酸性大红的吸附以及一些外界因素,如染料浓度、pH、温度、盐浓度以及共存 Cu²⁺ 对吸附的影响,同时对吸附机制也给予探讨,以期为进一步去除水中染料污染物和提高壳聚糖去除污染物的效率提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

壳聚糖(脱乙酰度>95%,黏均分子量约为 10⁶,粒度为 320 目,西安舟鼎国生物技术有限责任公司进口封装),酸性红(工业原料,天津染料厂生产);硫酸铜、氢氧化钠、盐酸均为分析纯.752 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),SHZ-82 汽浴恒温振荡器(常州国华电器有限公司),72 型酸度计(上海第二分析仪器厂).

1.2 实验

吸附实验过程:准确称取约 0.2 g 壳聚糖置于 50 mL 的锥形瓶中,然后准确移取 30 mL 含已知浓度的酸性大红溶液,密封后放入摇床,在设定温度下振荡(120 r·min⁻¹)一定时间后离心分离(3 000 r·min⁻¹,5 min),取上清液经适当稀释后用紫外-可见分光光度计测定 510 nm 处的吸光度值,根据标准曲线计算剩余染料浓度,吸附量按下式计算:

q = (c₀ - c) · V/m (1)

式中,q 为吸附量,mg·g⁻¹;c₀ 和 c 分别为溶液中染料的初始和吸附结束时的残余浓度,mg·L⁻¹;V 为溶液的体积,mL;m 为吸附剂质量,g.

具体实验条件如下:吸附等温线实验中染料浓度在 10~3 000 mg·L⁻¹,吸附时间为 72 h,温度分别设在 30、45、55℃;吸附动力学实验中染料浓度为 522.7 mg·L⁻¹,温度为 30℃,吸附时间从 0~72 h;pH 对吸附的影响实验中染料浓度为 820.7 mg/L,吸附时间为 72 h,温度为 30℃.染料溶液初始 pH 用 NaOH 或 HCl 溶液调节在 6~9;盐浓度对吸附的影响实验中染料浓度为 820.7 mg·L⁻¹,温度为 30℃,吸附时间为 72 h,NaCl 浓度为 0.1~0.5 g·L⁻¹.

Cu²⁺ 对吸附的影响:预实验表明 Cu²⁺ 加入对酸性大红的 UV-Vis 光谱无影响;Cu²⁺ 在壳聚糖上吸附 6 h 后达到平衡.根据 Cu²⁺ 加入次序实验分 3 种情况进行:①染料和 Cu²⁺ 同时加入;②先加入 Cu²⁺ 吸

附 6 h 平衡后在加入染料;③先加入染料吸附 72 h 后加入 Cu²⁺ 再吸附 6 h. Cu²⁺ 浓度为 6~101 mg·L⁻¹,酸性红浓度为 820.7 mg·L⁻¹,壳聚糖为 0.200 g,溶液体积 30 mL,吸附温度 30℃.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

酸性大红在壳聚糖上的吸附量随时间的变化见图 1.从图 1(a)可见,吸附量开始急剧上升,此后随时间增加减缓,2 000 min 后吸附趋于饱和,饱和吸附量约为 56 mg·g⁻¹.对壳聚糖吸附酸性大红的动力学过程进一步用 Ho 等^[13]提出的准二级动力学模型进行分析,该模型为:

t/q_t = 1/kq_e² + t/q_e (2)

式中,t 为时间,min;q_t 和 q_e 分别为 t 时的吸附量和平衡吸附量,mg·g⁻¹;k 为二级速率常数,g·(mg·min)⁻¹.t/q_t 对 t 做图见图 1(b),可见二者显著地成直线关系,线性相关系数 R² 为 0.997,q_e 为 56.79 mg·g⁻¹ 与实验结果吻合,k 为 1.8×10⁻⁴ g·(mg·min)⁻¹.因此,壳聚糖吸附酸性大红符合二级吸附动力学,吸附过程为化学吸附^[14,15].

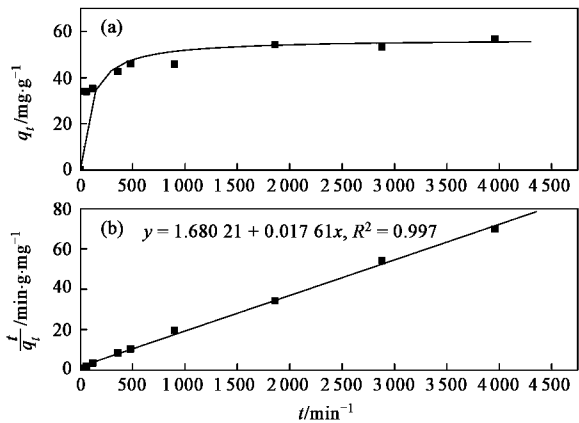


图 1 壳聚糖吸附酸性大红动力学
Fig.1 Kinetics of adsorption of acid red on chitosan

2.2 吸附等温线

图 2 为壳聚糖吸附酸性大红的吸附等温线,根据文献[16]的分类,吸附等温线属于“L”型等温线.“L”型吸附等温线表明吸附剂对染料的亲和力比对溶剂水的大.Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程常用来拟合吸附质在吸附剂上的平衡吸附,因此不同温度(30、45、55℃)下酸性大红在壳聚糖上的吸附等温线分别用式(3)和(4)拟合,结果见表 1.

Langmuir 方程:

$$c_e/q = (1/q_{\max})b + c_e/q_{\max} \tag{3}$$

Freundlich 方程:

$$\ln q = \ln K_f + n \ln c_e \tag{4}$$

式中, $q_{\max}$ 为最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸

附等温线常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, 是衡量吸附剂对吸附质亲和力和大小的指标; K_f 和 n 为 Freundlich 吸附常数, K_f 表示吸附剂对吸附质的吸附量大小, n 表示吸附剂表面吸附点能量分布的非均匀程度, 其它符号同上.

表 1 吸附等温线的拟合结果

温度 /℃	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线			D-R 等温线			
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\beta/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
30	6.62×10^{-3}	114.94	0.99	4.39	0.46	0.96	330.08	0.004 4	10.68	0.98
45	2.28×10^{-3}	49.62	0.97	0.89	0.51	0.99	118.98	0.005 5	9.53	0.99
55	1.08×10^{-3}	47.46	0.91	0.28	0.63	0.99	121.48	0.004 4	10.66	1.00

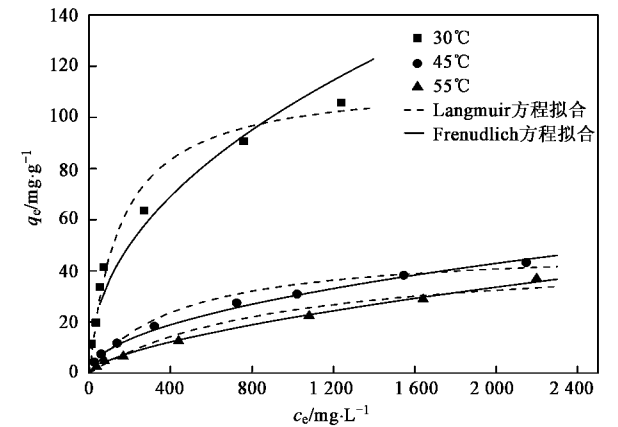


图 2 不同温度下酸性大红在壳聚糖上的吸附等温线
Fig.2 Sorption isotherms with fitted models for acid red 3R on chitosan at different temperatures

由表 1 和图 2 可见, Langmuir 和 Freundlich 方程都能较好地拟合酸性大红在壳聚糖上的等温吸附数据, 不过 Freundlich 方程对等温吸附数据的拟合结果更好. K_f 随温度升高在减小, 表明低温有利于吸附, 即吸附为放热过程. $n < 1$, 表明壳聚糖表面分布着多种不同能量大小的吸附点, 并且随着温度升高吸附点能量分布的非均匀性减小.

虽然 Langmuir 和 Freundlich 方程能较好地描述酸性大红在壳聚糖上的吸附等温线, 但是不能给出更多与吸附机制有关的信息. Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温线方程常常被用来区分物理吸附和化学吸附^[4, 17~19], 因此可用来确定酸性大红在壳聚糖上的吸附机制. 线性化 DR 方程为:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \cdot \epsilon^2 \tag{5}$$

式中, β 为与吸附能量有关的常数, $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$; q_m 为理论饱和容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; ϵ 为 Polanyi 势, 其值由 $RT \ln (1 + 1/c_e)$ 给出, 其中 R 为气体常数, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, c_e 为平衡浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$\ln q$ 与 ϵ^2 显著呈线性关系, $R^2 > 0.98$ (见表 1). 平均吸附自由能 $E = (2\beta)^{-0.5}$, 是确定吸附机制的重要参数. 一般认为物理吸附的 $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而化学吸附如离子交换吸附的 E 值在 $8 \sim 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[4, 17~19]. 由表 1 可见, E 值在 $9.53 \sim 10.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并且随温度变化不大. 因此, 酸性大红在壳聚糖上的吸附为离子交换化学吸附, 这也与吸附动力学得出的结论一致.

2.3 温度对吸附的影响

不同温度下酸性大红在壳聚糖上的吸附等温线见图 2. 不同吸附量时的等量吸附焓变 (ΔH^0) 用克劳修斯-克拉贝龙方程计算, 该方程为:

$$\ln c_e = \Delta H^0/RT + \ln K_0 \tag{6}$$

式中, K_0 为常数, 其他符号同上. 3 个不同吸附量下的吸附焓变计算结果见表 2. 从中可见, 吸附焓变为负值, 表明吸附过程是一个放热过程. 另外, 吸附焓变随吸附量增加在减小, 表明吸附剂表面的能量分别是非均匀的, 并且壳聚糖对酸性大红的亲和力随吸附量增加在减弱. $-\Delta H^0 > 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明在低吸附量时壳聚糖和酸性大红作用力较强, 它们之间可能存在化学作用. 因为一般认为物理吸附的焓变为 $0 \sim -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而化学吸附的焓变值为 $-40 \sim -418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[1, 20~22].

表 2 酸性大红在壳聚糖上的等量吸附焓变

Table 2 Isosteric enthalpy of adsorption evaluated at different adsorption capacities for acid red on chitosan		
$q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
10	-131.4	0.98
20	-118.5	0.96
30	-110.9	0.95

2.4 pH 及盐对吸附的影响

图 3 为 pH 值对吸附的影响. 可以看出, $\text{pH} < 7.0$ 时, 壳聚糖对酸性大红的吸附量随 pH 降低急剧

增加; $\text{pH} > 7.7$ 时,壳聚糖对酸性大红的吸附随 pH 增加减小.虽然壳聚糖的 pK_a 和等电点(IEP)随脱乙酰度和中和程度不同而不同,但一般 pK_a 在 $6.3 \sim 7.8$, IEP 在 $4.2 \sim 8.6$ ^[5],可见吸附量发生明显变化时的溶液 pH 与壳聚糖的 pK_a 和 IEP 值大体一致. pH 值低时,壳聚糖上的氨基($-\text{NH}_2$)质子化形成 $-\text{NH}_3^+$.降低 pH ,质子化的氨基就会增多,因而壳聚糖对染料阴离子的吸引就会增强,吸附量增加. pH 较高时, $-\text{NH}_3^+$ 会失去质子成为 $-\text{NH}_2$,壳聚糖对染料阴离子的吸引减弱或丧失,从而引起吸附量减小. $\text{pH} > 8.0$ 时,壳聚糖对酸性大红仍然存在较高的吸附量,表明除静电作用外壳聚糖吸附酸性大红还存在其他吸附机制.

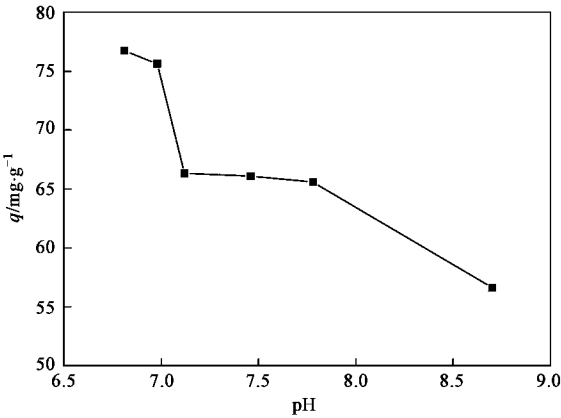


图3 pH对壳聚糖吸附酸性大红的影响
Fig.3 Influence of pH on adsorption of acid red 3R on chitosan

图4为NaCl对壳聚糖吸附酸性大红的影 响,可以看出NaCl对壳聚糖吸附酸性大红的影 响不大.不过,仔细观察还是可以看到随着NaCl浓度的增加,壳聚糖对染料的吸附量先增加后减小,在NaCl浓度为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附量达到最大.NaCl的加入会产生多种效应,一是压缩双电层减弱壳聚糖和染料阴离子间的静电吸引减少吸附;二是产生盐析效应增加吸附;三是 Cl^- 与染料阴离子发生竞争吸附.NaCl浓度较低时,盐效应可能起主要作用;盐浓度过高时,可能是 Cl^- 的竞争起主要作用,所以随NaCl浓度的增加会出现上述现象.

根据上述动力学、热力学、 pH 和盐浓度对吸附影响的研究结果,推测酸性大红在壳聚糖上的吸附除了分子间普遍存在的范德力外可能主要通过下述过程吸附:

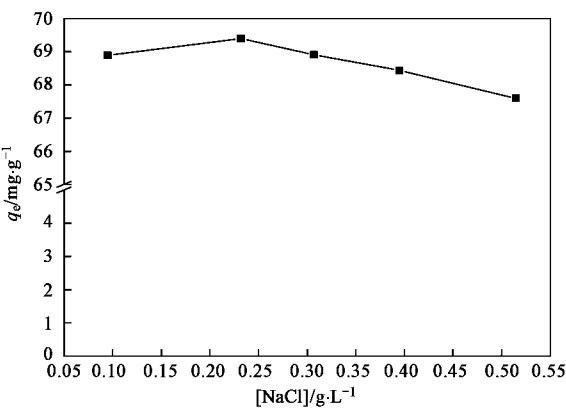
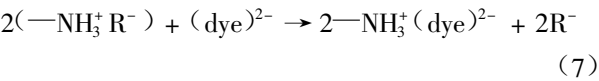
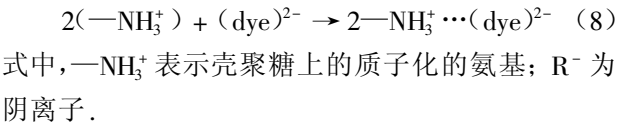


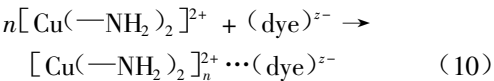
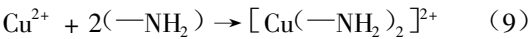
图4 NaCl对壳聚糖吸附酸性大红的影 响
Fig.4 Influence of salt concentration on adsorption of acid red 3R on chitosan



酸性大红在壳聚糖上的吸附焓变 ΔH^0 较大,可能是由于壳聚糖上的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 与染料分子中的 $-\text{N}=\text{N}-$ 、芳香环发生了常规氢键和 $\pi-\text{H}$ 键作用.多氢键和静电作用进一步增强了壳聚糖与酸性大红之间式(7)和(8)的作用,类似结果 Li 等^[23]、Chatterjee 等^[24]及 Blackburn^[25]也曾报道过.

2.5 Cu^{2+} 对吸附的影响

3种 Cu^{2+} 添加顺序下 Cu^{2+} 对壳聚糖吸附酸性大红的影 响见图5.从中可见 Cu^{2+} 能显著提高壳聚糖对酸性大红的吸附.在染料初始浓度一定下壳聚糖对酸性大红的吸附量随溶液中初始 Cu^{2+} 浓度增加而增加.当 Cu^{2+} 浓度 $> 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Cu^{2+} 对吸附量提高的影响趋于恒定,这时染料吸附量约为无 Cu^{2+} 时的2倍.不同 Cu^{2+} 添加顺序对染料吸附量无显著影响(配对分析, $p = 0.05$). Cu^{2+} 对吸附的增强可能是由于:



由式(9)和(10)有:

$$[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]^{2+} / [\text{Cu}^{2+}] [-\text{NH}_2]^2 = K_1 \tag{11}$$

$$\frac{[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]_n^{2+} \cdots (\text{dye})^{z-}}{[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]^{2+}_n [(\text{dye})^{z-}]} = K_2 \tag{12}$$

$$[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]_n^{2+} \cdots (\text{dye})^{z-} = K_2 K_1^n [\text{Cu}^{2+}]^n [-\text{NH}_2]^{2n} [(\text{dye})^{z-}] \tag{13}$$
$$[(\text{dye})^{z-}]_0 = [\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]_n^{2+} \cdots (\text{dye})^{z-}$$

$$+[(\text{dye})^{z-}] \quad (14)$$

把式(13)代入式(14)得:

$$\begin{aligned} & [[\text{Cu}(\text{—NH}_2)_2]^{2+} \cdots (\text{dye})^{z-}] = \\ & \frac{K_2 K_1^n [\text{Cu}^{2+}]^n [\text{—NH}_2]^{2n} [(\text{dye})^{z-}]_0}{1 + K_2 K_1^n [\text{Cu}^{2+}]^n [\text{—NH}_2]^{2n}} \quad (15) \end{aligned}$$

如果 Cu^{2+} 与壳聚糖按式(9)吸附, 当 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 完全被壳聚糖吸附时, Cu^{2+} 的吸附量仅占理论吸附量的 7.8%, 因此假设加入的 Cu^{2+} 全部被吸附. 在染料初始浓度一定下, 式(15)可简化为:

$$\Delta q = ab[\text{Cu}^{2+}]^n / (1 + b[\text{Cu}^{2+}]^n) \quad (16)$$

式中, $a = [(\text{dye})^{z-}]_0$; $b = K_2 K_1^n [\text{—NH}_2]^{2n}$

另外, 假设 Cu^{2+} 对壳聚糖与染料之间原先存在的吸附作用无影响, 那么 $\Delta q = q - 68.6$. 用式(16)对实验数据进行非线性拟合得:

$$\begin{aligned} \Delta q &= 0.05524[\text{Cu}^{2+}]^{2.37} / (1 + 0.00066[\text{Cu}^{2+}]^{2.37}) \\ R^2 &= 0.998 \quad (17) \end{aligned}$$

由图 5 及决定系数 R^2 可见模型与实验值吻合很好.

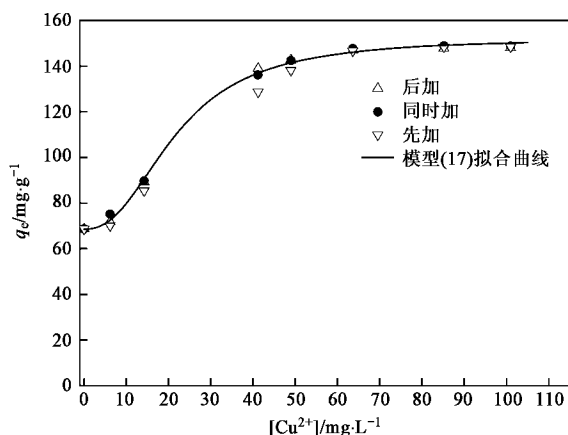


图 5 Cu^{2+} 对壳聚糖吸附酸性大红的影响

Fig.5 Influence of the concentration of Cu^{2+} on adsorption of acid red 3R on chitosan

3 结论

(1)壳聚糖吸附酸性大红是一个化学吸附控制的二级动力学过程. Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 方程都能很好地描述吸附等温线.

(2)溶液 pH 和温度对壳聚糖吸附酸性大红有较大影响, 而盐浓度影响较小. 低温、低 pH 有利于壳聚糖对酸性大红的吸附.

(3)酸性大红主要通过静电作用的离子交换机制吸附在壳聚糖上, 氢键则进一步增强了它们之间

的吸附作用.

(4) Cu^{2+} 能显著提高壳聚糖对酸性大红的吸附容量, 提高程度可用 $\Delta q = 0.05524[\text{Cu}^{2+}]^{2.37} / (1 + 0.00066[\text{Cu}^{2+}]^{2.37})$ 预测. 该研究结果进一步提示吸附了 Cu^{2+} 后的壳聚糖可再次用于酸性染料的吸附去除.

参考文献:

- [1] Samra J, Samra A, Bhattacharyya K G. Biosorption of commercial dyes on *Azadirachta indica* leaf powder: A case study with a basic dye Rhodamine B [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, **47** (15): 5433-5440.
- [2] Juang R S, Technol R L, Wu F C. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions [J]. J Environ Sci Health A, 1996, **31**: 325-338.
- [3] Özcan A, Öncü E M, Özcan A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite [J]. Colloids Surf A, 2006, **277**: 90-97.
- [4] Kiran I, Akar T, Ozcan A S, et al. Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions [J]. Biochem Eng J, 2006, **31**: 197-203.
- [5] Lazaridis N K, Kyzas G Z, Vassiliou A A, et al. Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes [J]. Langmuir, 2007, **23**: 7634-7643.
- [6] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. J Hazard Mater B, 2003, **97**: 219-243.
- [7] Xu S, Wang J, Wu R, et al. Effect of degree of substitution on adsorption behavior of Basic Green by highly crosslinked amphoteric starch with quaternary ammonium and carboxyl groups [J]. Carbohydr Polym, 2006, **66**: 55-59.
- [8] Wang Y, Gao B Y, Yue W W, et al. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue [J]. Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, **308**: 1-5.
- [9] Mane I V S, Mall I D, Srivastava V C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash [J]. J Environ Manage, 2007, **84**: 390-400.
- [10] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母对 Ag^+ 的吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3200-3205.
- [11] 刘小鹏, 张剑波, 王维敬, 等. 壳聚糖衍生物的制备及其对 Cr(VI) 离子的吸附 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, **39** (6): 880-887.
- [12] Saha T K, Karmaker S, Ichikawa H, et al. Mechanisms and kinetics of trisodium hydroxy-1, 1-azonaphthalene-3, 4, 6-trisulfonate adsorption onto chitosan [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, **286**: 433-439.
- [13] Ho Y S, Chiang C C, Hsu Y C. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay [J]. Sep Sci Technol,

- 2001, **36**: 2473-2488.
- [14] Mohanty K, Das D, Biswas M N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl_2 activation [J]. Chem Eng J, 2005, **115**: 121-131.
- [15] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**: 451-465.
- [16] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement [J]. Appl Geochem, 2007, **22**: 249-275.
- [17] Thirupathi G, Krishnamoorthy C P, Pushpavanam S. Adsorption characteristics of inorganic salts and detergents on sand beds [J]. Chem Eng J, 2007, **125**: 177-186.
- [18] Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, *et al.* Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 [J]. J Colloid Interface Sci, 2004, **279**: 341-350.
- [19] Seki Y, Seyhan S, Yurdakoc M. Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al_2O_3 based materials using full factorial design [J]. J Hazard Mater B, 2006, **138**: 60-66.
- [20] Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**: 38-46.
- [21] Alkan M, Demirbas Ö, Celikçapa S, *et al.* Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite [J]. J Hazard Mater, 2004, **116** (1-2): 135-145.
- [22] Ünlü N, Ersoz M. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin [J]. Sep Purif Technol, 2007, **52**: 461-469.
- [23] Li H, Jiao Y, Xu M, *et al.* Thermodynamics aspect of tannin sorption on polymeric adsorbents [J]. Polymer, 2004, **45**: 181-188.
- [24] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee B P, *et al.* Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, **299**: 146-152.
- [25] Blackburn R. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 4905-4909.