蚕丝纤维/金属酞菁活化双氧水催化氧化酸性橙的研究

郑彬彬、黄振夫、朱 舜、姚玉元、吕汪洋、陈文兴

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 ,浙江 杭州 310018)

摘 要: 合成了四磺酸基钴酞菁(CoPcS),采用基质 辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)、 紫外-可见光谱(UV-Vis)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 对其进行表征 然后通过三聚氯氰改性将其负载到 蚕丝纤维(SF)上制得了新型蚕丝纤维负载钴酞菁催 化剂(CoPcS-SF)。以H,O,为氧化剂 考察了CoPcS-SF 对酸性橙Ⅱ(AO2)的催化氧化性能 结果表明 在中性 条件下 CoPcS-SF 能高效催化氧化 AO2 反应 60min 后 A02 的去除率可达 97% 以上,并且具有较好的重复使 用性。考察了 pH 值、电解质 NaCl 和温度对 CoPcS-SF 催化性能的影响,结果表明,CoPcS-SF在 pH 值 3~9 较宽范围内均具有较高催化活性; NaCl 对催化 AO2 有 促进作用;催化活性随反应温度升高而增强。FT-IR 和气质联用(GC-MS)对 AO2 的降解产物分析表明, A02 的主要产物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸 等小分子可生物降解脂肪酸。

关键词: 金属酞菁; 蚕丝纤维; 酸性橙; 催化氧化 中图分类号: TQ426.99 文献标识码: A 文章编号: 1001-9731(2013) 02-0294-05

1 引 言

近年来,采用典型芬顿反应及改进芬顿反应催化 氧化有机物倍受重视^[12],这是由于该类反应使用了环 境友好的氧化剂 H₂O₂,它的最终产物是 H₂O 和 O₂,具 备了绿色氧化的特性。该类反应的关键是活化 H₂O₂ 的催化剂。

模拟酶金属酞菁(MPc)由于与细胞色素 P450的 活性中心金属卟啉结构类似,具有良好的催化活性和 热稳定性^[3],因此作为改进芬顿试剂在均相溶液中通 过活化双氧水来催化氧化有机物被广泛关注^[4]。但 是,在均相溶液中,小分子金属酞菁回收困难,而且在 溶液中容易形成二聚体而降低催化活性。为此,一种 有效解决方法是将酞菁负载到合适载体上进行非均相 催化反应^[5,6]。目前,这些载体有硅材料^[7]、活性 炭^[8]、Al₂O₃^[9]等。与以上载体相比,关注到纤维具有 比表面积大和容易进行物理化学改性等特点,是一种 理想的载体,其中蚕丝纤维(SF)由18种氨基酸组成, 具有典型天然蛋白结构,可为金属酞菁构筑高活性催 化剂提供理想骨架和反应微环境^[10]。本文选择蚕丝 纤维作为金属酞菁的骨架,将改性四磺酸基钴酞菁 (CoPcS) 负载在蚕丝纤维(SF) 上制备得到了一种新型 高分子催化剂(CoPcS-SF),以 H_2O_2 为氧化剂,研究了 CoPcS-SF 对酸性橙 II (AO2) 的催化氧化性能。

2 实 验

2.1 实验试剂

蚕丝纤维(SF,浙江理工大学材料与纺织学院);4-磺酸基邻苯二甲酸三铵盐(分析纯,日本东京化成工业 株式会社);尿素(分析纯,杭州惠普化工仪器公司); 六水合氯化钴(分析纯,上海山海工学团实验试剂 厂);钼酸铵(分析纯,中国医药集团上海化学试剂公 司);酸性橙 II(分析纯,日本东京化成工业株式会 社);双氧水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯, 购于杭州米克精细化工公司。

2.2 CoPcS-SF 的制备

12g 4-磺酸基邻苯二甲酸三铵盐、24g 尿素、3g CoCl₂ • 6H₂O 和 0. 3g 钼酸铵充分混合、研细,195℃恒 温加热4h 酸洗碱洗数次后,经提纯并干燥可得四磺 酸基钴酞菁(CoPcS)。

参考文献 [11] 采用三聚氯氰(TD) 来改性 CoPcS, 即 1g CoPcS 溶于 150mL DMF 中,加入三聚氯氰 1.3g, 在 0℃下搅拌4h 后离心可得改性 CoPcS 溶液。20g SF 加入到改性 CoPcS 溶液中 40℃反应 1h,取出洗涤并 烘干可得催化剂 CoPcS-SF。

2.3 测试方法

采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见光谱仪 UV-Vis、 Qtrap LC/MS/MS System 型基质辅助激光解析电离时 间飞行质谱仪 MALDI-TOF-MS(基质: DHB)、Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪 FT-IR 对 CoPcS 进行表征; 采用 Sollar M6 型火焰原子吸收光谱法测定 CoPcS-SF 催化剂中钴元素含量 根据钴含量计算出 CoPcS-SF 中 CoPcS 质量分数为 1.6%。

AO2 降解产物采用 Agilent Technologies 6890N/ 5973i 型气质联用仪 GC-MS 和 Spectrum One 型傅立叶 红外光谱仪 FT-IR 分析; AO2 降解机理采用 Bruker E500 型电子顺磁共振波谱仪 EPR 分析(中心场:0. 3505T; 微波频率:9.85GHz; 功率:20MW)。

2.4 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的性能评价

*基金项目:国家自然科学重点基金资助项目(51133006);国家自然科学基金资助项目(51003096,51103133);浙江省自然科学基金资助项目(Y4100094);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20093318120003)
收到初稿日期:2012-07-20
收到修改稿日期:2012-10-10
通讯作者:姚玉元
作者简介:郑彬彬 (1992-),男 浙江衢州人,师承姚玉元副教授,从事功能高分子材料研究。

郑彬彬 等: 蚕丝纤维/金属酞菁活化双氧水催化氧化酸性橙的研究

将 CoPeS-SF 置于 AO2 溶液中,在恒温振荡器中 反应,反应一定时间后进行取样,采用 UV-Vis 对样品 进行测试。由于 AO2(结构如图 1)的紫外光谱图在 484nm 处具有很强的特征吸收峰,当 AO2 被催化氧化 后,其特征吸收峰会逐渐变小直至消失。因此,溶液中 AO2 的剩余率计算公式如下:

剩余率(%) =
$$\frac{C}{C_0}$$
 = $\frac{A}{A_0}$

 C_0 为 AO2 的初始浓度 ,*C* 为反应一定时间的 AO2 浓度; A_0 为初始吸光度 A 为反应一定时间的吸光度。



Fig 1 The structure of AO2

- 3 结果与讨论
- 3.1 CoPcS 的表征
- 3.1.1 CoPcS 的飞行时间质谱表征

图 2 为 CoPcS 的飞行时间质谱图。由图 2 可知, 在 891.71 处出现了分子离子峰,说明分子量为 891.71 这与理论计算值 891.65 几乎一致。



3.1.2 CoPcS 的紫外表征

图 3 为 CoPcS 的紫外-可见光谱图。由图 3 可知 在 668 和 350nm 处分别出现了较大吸收峰,这两个吸收峰 分别对应于 CoPcS 的 Q 带和 B 带特征吸收峰^[12]。



1710、1613、1210、1060 和 823 cm⁻¹ 处出现了酞菁骨架 振动吸收峰^[13],说明已经形成了酞菁的大环结构。 1317、1255 cm⁻¹ 处出现的吸收峰说明了大环中一C— N—的存在。而 1375、1162 cm⁻¹ 处的吸收峰为 —SO₃H 的伸缩振动吸收峰,说明了取代基为 —SO₃H。



3.2 CoPcS-SF 催化氧化 AO2

3.2.1 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的性能

CoPeS-SF 对 AO2 的催化氧化性能如图 5 所示。 由图 5 可知,当小分子 CoPeS 和 H_2O_2 同时存在时, 60min 后 AO2 的剩余率基本保持不变,这说明小分子 CoPeS 在 H_2O_2 作用下不能催化氧化 AO2,这可能是由 于小分子 CoPeS 在水中容易形成二聚体,使得催化活 性降低。仅 CoPeS-SF 存在而无 H_2O_2 时 β 0min 后 AO2 的剩余率为 77%,这是由于 CoPeS-SF 对 AO2 的吸附 所致。当 CoPeS-SF 和 H_2O_2 共存时 β 0min 后 AO2 的 剩余率为 2.4%,这说明了 CoPeS-SF/ H_2O_2 催化氧化体 系可以有效去除 AO2 相比小分子 CoPeS,负载在蚕丝 纤维上的 CoPeS 的催化活性大大提高。与 Shen^[14] 报 道的壳聚糖负载磺酸基钴酞菁 4h 才能降解酸性红染 料相比,在同样中性条件下,CoPeS-SF 在 1h 内就可有 效降解酸性染料。





Fig 5 The catalytic activity for AO2 by CoPcS-SF

显然、磺酸基钴酞菁负载在蚕丝纤维上,其催化活性与同类研究相比,催化降解性能大幅度提高。这可能是由于 CoPcS 负载到蚕丝纤维上,避免了二聚体的形成,从而提高了其催化活性;另外,蚕丝是一种天然蛋白纤维,为模拟酶金属酞菁提供了理想骨架和反应微环境^[10],从而有助于金属酞菁催化活性的提高。 3.2.2 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的重复使用性

村

科

\$1)

图 6 为 CoPeS-SF 催化氧化 AO2 的重复使用性。 由图 6 可知,第一次循环时,CoPeS-SF/H₂O₂对 AO2 的 去除率为 97.6%,再经第 2、3 次循环使用后,AO2 的 去除率分别为 94.5% 和 90.8%,这表明经过 3 次循环 后 CoPeS-SF 仍具有较高催化活性。由此可知,CoPeS-SF 具有较好的重复使用性。



- 3.3 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的影响因素
- 3.3.1 pH 值的影响

图 7 为 pH 值对 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的影响。 由图 7 可见,当 pH 值为 3、5、7 和 9 时,CoPcS-SF 对 AO2 的吸附分别为 97.0%、14.1%、15.6% 和 16.0%, 而对 其降 解 率分别为 98.5%、66.2%、97.6% 和 81.1%。由此可见,CoPcS-SF 在较宽的 pH 值范围内 均能有效降解 AO2,而且在中性和弱碱性条件下均能 保持较好的降解效果。这与以前报道的纤维素纤维负 载氨基钴酞菁在 pH 值为 2 的强酸条件下才能有效降 解酸性红染料^[15]相比,大大拓宽了 CoPcS-SF 对 pH 值 适应的范围,使其更接近于实际印染废水弱碱性条件。





3.3.2 NaCl 的影响

图 8 为 NaCl 对催化氧化 AO2 的影响。由图 8 可 知 在 CoPeS-SF 存在下, NaCl 明显提高了 CoPeS-SF 对 AO2 的吸附速率,而且总平衡吸附量也有所增加。在 CoPeS-SF 和 H₂O₂共存时, NaCl 使其催化氧化速率显 著提高,反应 20min 后有超过 80% 的 AO2 被去除,这 不同于以往 Fe²⁺/H₂O₂体系中 NaCl 对降解染料的消 极作用。这是由于在 pH 值为 7 时, pH 值高于 SF 的等 电点 PI(3.5~5.2) 使得 SF 表面带负电, 而染料在水 溶性基团磺酸钠盐电离后带负电,这不利于染料向纤 维扩散。加入 NaCl 后,Na⁺使染料电离受到抑制,这 有助于染料向纤维进行转移;另外,纤维对 Na⁺的吸附 会使纤维表面扩散双电层中的 zeta 电位(ζ)升高,有 利于带负电的 AO2 染料向纤维扩散^[16],这促进了 CoPcS-SF 对 AO2 的降解作用。





3.3.3 温度的影响

温度对催化氧化 AO2 的影响见图 9。由图 9 可 知 ,催化氧化性能随温度升高而增加。以不同温度下 前 10min 内 AO2 的去除率求出初始反应速率 V_0 ,做出 曲线 $\ln V_0 = 1/T$ 。结果发现 , $\ln V_0 = 1/T$ 呈线性关系 , 这个反应的初始反应速率和温度之间满足 Arrhenius 公式:

$$\ln V_0 = -E_a/RT + A$$

根据斜率求出催化 AO2 的活化能 E_a 为 5.097kJ/mol 因此该反应是一个吸热反应。





- 3.4 产物分析
- 3.4.1 红外(FT-IR)测试

图 10 为 AO2 降解产物的 FT-IR 图,由图 10 可知, 与 AO2 的红外光谱(a)相比,降解产物的红外光谱(b) 在 1381 和 1457cm⁻¹处的一N —N一吸收峰和萘环吸 收峰已完全消失,在 924 和 855cm⁻¹处的苯环衍生物 吸收峰也完全消失。在 1176cm⁻¹处的—SO₃H 吸收峰 未完全消失,这是因为磺酸基转变成 SO₄²⁻ 后仍有较强 的吸收峰。在 1659cm⁻¹处出现了 C —O 的吸收峰,说 明降解产物中可能含有小分子酸。因此,可以推测

郑彬彬 等: 蚕丝纤维/金属酞菁活化双氧水催化氧化酸性橙的研究 A02 中的偶氮键已断裂,并且萘环也已开环氧化成-些小分子酸。



Fig 10 The FT-IR spectra of the oxidation products for A02

3.4.2 气质联用(GC-MS)测试

图 11 为 AO2 氧化产物的 GC-MS 谱图。由图 11 可见 在保留时间分别为 6.363min(A) 、9.196min(B) 和 11.095min(C) 处有 3 个明显峰,经过分析, A 和 B 两个峰均可能对应为顺丁烯二酸二甲酯或反丁烯二酸 二甲酯 推测 C 峰对应为丁二酸二甲酯。由此可见 该 反应的氧化产物为顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸, 这些小分子酸具有可生物降解性,这一结果与 FT-IR 的分析十分吻合。



Fig 11 The GC-MS spectrum of the oxidation products for AO₂

3.5 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 机理初探

图 12 为 CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的电子顺磁共振 (EPR) 波谱图。由图 12 可见,在 CoPcS-SF/H₂O₂体系 中没有检测到 DMPO-• OH,这说明 CoPcS-SF 降解 A02 不同于以往均相反应的羟基自由基机理^[17],因此 我们对反应机理进行了探讨。酞菁具有18π电子共轭 大环结构 这种结构不仅为电子转移提供了通道 而且 可作为电子供体或受体使中心金属离子的价态发生变 化 从而实现氧化-还原过程^[18]。基于上述分析 ,推测 反应机理如图 13 所示,当 CoPcS-SF 存在时,双氧水从 Co(Ⅱ) PcS-SF 得到电子而被活化产生活性种,而催化 剂本身因失去电子变为一种中间态结构[Co(])PcS-Co(Ⅲ) PcS]-SF,这种中间态结构又可从双氧水得到 电子变为 Co(Ⅱ) PcS-SF 整个反应过程催化剂结构并 没发生变化 而且还可不断地产生活性种 该活性种可

将染料 AO2 降解成可生物降解的顺、反丁烯二酸和丁 二酸,这些小分子酸可进一步被矿化为 CO₂和 H₂O₂ 200s 100s ٨c



3540

3560





Fig 13 The proposed mechanism of catalytic oxidizing A02

结 4 论

3460

3480

小分子四磺酸基钴酞菁负载在蚕丝纤维后,其催 化性能大大提高 在 $H_{2}O_{2}$ 作用下可高效降解染料酸性 橙Ⅱ 这克服了小分子四磺酸基钴酞菁无法降解相应 染料的缺陷。

CoPcS-SF/H,O,体系在 pH 值为 3~9 较广范围内 均能有效降解酸性橙 II ,这拓宽了 CoPcS-SF 对 pH 值 适应的范围 使其更接近于实际印染废水弱碱性条件。 废水中本身存在的电解质 NaCl 对催化氧化 AO2 有促 进作用,克服了以往 Fe²⁺/H,O,体系中 NaCl 对氧化染 料的消极影响。因此 CoPcS-SF/H₂O₂无须外加任何酸 碱试剂就可高效处理印染废水 ,是一种经济环保的高 级氧化技术在处理实际印染废水方面极具应用前景。

酸性橙Ⅱ的主要氧化产物为顺丁烯二酸、反丁烯 二酸和丁二酸等小分子可生物降解脂肪酸,CoPcS-SF 催化氧化 AO2 的反应机理属非羟基自由基机理。

参考文献:

- [1] Melgoza D, Hernández R A, Peralta H J M. Comparative efficiencies of the decolourisation of methylene blue using fenton's and photo-Fenton's reactions [J]. Photochem Photobio Sci , 2009 , 8(1): 596-599.
- Serra A , Domènech X , Brillas E , et al. Life cycle assess-[2] ment of solar photo-fenton and solar photoelectro-Fenton processes used for the degradation of aqueous a-methylphenylglycine [J]. J Environ Monit, 2011, 13(1): 167-174.
- Fatemeh G , Juliane K , Hans R. Solubility properties of un-[3] substituted metal phthalocyanines in different types of sol-

[13] John M , Martin J S. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations [J]. J Coord Chem Rev , 2001 , 219: 993–1032.

Heather L , Rayle L , Fellmeth. Development of a process

for triazine-promoted amidation of carboxylic acids [J].

Sindhu S, Agashe M S, Srinivas D, et al. Effect of periph-

eral substitution on spectral and catalytic properties of cop-

Org Process Res Dev , 1999 , 3: 172-176.

- [14] Shen C ,Song S , Zang L ,et al. Efficient removal of dyes in water using chitosan microsphere supported cobalt (II) tetrasulfophthalocyanine with H₂ O₂ [J]. J Hazard Mater , 2010 , 177: 560–566.
- [15] Chen W, Lu W, Yao Y, et al. Highly efficient decomposition of organic dyes by aqueous-fiber phase transfer and in situ catalytic oxidation using fiber-supported cobalt phthalocyanine [J]. Envir Sci Technol, 2007, 41:6240-6245.
- [16] Thomas V. The physical chemistry of dyeing [M]. London: Oliver, Boyd, 1954.
- [17] Chen M, Peng K, Wang H, et al. High performance of a simple cobalt (II) monoethanolamine complex for orange II degradation with H₂O₂ as an oxidant at ambient conditions [J]. Chem Eng J, 2012, 197: 110–115.
- [18] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用 [M]. 北京: 化学工业出版 社 2000.3-7.

Catalytic oxidation of acid orange based on the activation of hydrogen peroxide by silk fibers supported mentallophthalocyanine

ZHENG Bin-bin , HUANG Zhen-fu , ZHU Shun , YAO Yu-yuan ,

LV Wang-yang , CHEN Wen-xing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018 , China)

Abstract: Cobalt tetrasulfophthalocyanine (CoPcS) was synthesized , characterized by matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectra (TOF-MS), Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and ultraviolet and visible spectra (UV-Vis). CoPcS modified by cyanuric chloride was supported onto silk fibers (SF) to obtain a novel supported catalyst (CoPcS-SF). The catalytic oxidation activity for acid orange II (AO2) was investigated in the presence of H_2 O_2 . The experimental results showed that AO2 could be efficiently decomposed in CoPcS-SF and H_2O_2 , and more than 97% of AO2 in 60 min was eliminated at initial pH 7. Moreover, CoPcS-SF could be recycled. The effects of pH , the electrolyte of NaCl and temperature indicated the reaction could efficiently proceed in a wide pH range from 3 to 9, and the reaction rate could be obviously enhanced when NaCl was present, increasing with the elevation of the temperature. FT-IR and gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) analysis showed that AO2 was mainly oxidized into some small molecular biodegradable aliphatic carboxylic compounds such as maleic acid , fumaric acid , succinic acid , etc. **Key words: metallophthalocyanine; silk fiber; acid orange; catalytic oxidation**

vents [J]. J Chem Eng Data , 2012 , 57(2): 439-449.

- [4] Iliev V, Mihaylova A, Bilyarska L. Photooxidation of phenols in aqueous solution, catalyzed by mononuclear and polynuclear metal phthalocyanine complexes [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2002, 184(1):121-130.
- [5] Pui-Chi L , Crystal M H C , Jian-Yong L , et al. Highly photocytotoxic glucosylated silicon(IV) phthalocyanines. Effects of peripheral chloro substitution on the photophysical and photodynamic properties [J]. J Med Chem , 2007 , 50(9): 2100-2107.
- [6] Yao Yuyuan , Sheng Fengxiang , Wu Xiongping , et al. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by activated carbon fibers supported cobalt phthalocyanine [J]. Journal of Functional Materials 2011 42(12):2171-2175.
- [7] Chen X , Zou J , Liu L , et al. Preparation of magnetic silica nanoparticle-supported iron tetra-carboxyl phthalocyanine catalyst and its photocatalytic properties [J]. Appl Spectrosc , 2010 , 64(5):552-557.
- [8] Valente A, Palma C, Fonsecai M, et al. Oxidation of pinane over phthalocyanine complexes supported on activated carbon: effect of the support surface treatment [J]. Carbon, 2003, 41(14):2793-2803.
- [9] Amin E , Nasser S , Mohammad H P. Aerobic oxidation of cyclohexane with γ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase [J]. Appl Cata: A ,2007 ,321(2): 135–139.
- [10] Cheng C , Yang Y , Chen X , et al. Templating effect of silk fibers in the oriented deposition of aragonite [J]. Chem

材

[11]

F121

3/)

Commun , 2008 , 5511-5513.

詽