http://pmse.scu.edu.cn

类乙二胺四乙酸螯合纤维素及其对水中重金属离子的吸附性能

申 华[1]，张 文[1]，杨 露[2]，丁保宏[2]
（1.沈阳化工大学 理学院，辽宁 沈阳 110142；2.辽宁石油化工大学 石油化工学院，辽宁 抚顺 113001）

摘要：为了改善纤维素对重金属的吸附去除性能，文中采用高碘酸钠选择性氧化纤维制得双醛纤维素，通过Schiff碱反应，将乙二胺接枝到纤维素骨架，再将溴乙酸取代到氨基上，获得含有氮和氧配位原子的类乙二胺四乙酸螯合纤维素(EDTA-CL)。表征了其形貌和结构，考察了其对水中Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附性能。EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}的最佳pH范围为4.5~6；EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附在20 min内达到了平衡；EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附容量分别为236.1 mg/g和382.6 mg/g，氮和氧配位原子的引入大大提高了对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附容量；EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附过程符合Langmuir和准二级动力学模型；EDTA-CL可以重复多次使用。

关键词：螯合纤维素；镉；铅；吸附
中图分类号：X703 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0110-08

重金属污染问题仍是困扰我国区域发展的重要问题之一，镉和铅是我国重金属污染中最严重的元素，已受到了广泛关注[1]。Cd^{2+}和Pb^{2+}具有不可生物降解性、高毒性和致癌性，即使低浓度也会对人类健康和生态环境造成严重威胁[2]。吸附法是去除水中低浓度重金属的合适方法[3]，研发原料来源广泛、廉价、吸附容量大、可再生的吸附剂在重金属去除领域越来越受到重视[4]。

一些天然产物(如生物质、矿物、生物炭、工业废物和农业废弃物)已被开发用于去除重金属[5]。其中，纤维素具有来源广泛、可生物降解、可再生且易得等优势，同时分子中含有大量易反应的化学基团，可以用作吸附重金属离子的优质改性基质[6]。为了提高纤维素的化学活性，一些改性方法（如氧化、磺化、乙酰化、硅烷化和表面活性剂吸附活化）被用于改性纤维素来提高对重金属的吸附容量[7]。接枝方法，是提高纤维素对重金属吸附性能的有效途径之一[8]。纤维素中接枝了活性官能团后，能够使接枝纤维素中对污染物的反应性结合位点显著增多，通过这些结合位点与重金属离子的配位作用能使接枝纤维素对重金属离子的吸附能力明显提高[9]。此外，接枝纤维素对重金属的吸附能力与结合位点的接枝量呈正相关[10]。因此，结合位点数量的增加是提高纤维素吸附重金属性能的关键。

乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)与大多数重金属均能形成稳定的配合物，接枝到纤维素上的多齿配体预期具有更好的吸附重金属能力[11,12]。Hu等[11]制备了一种具有类EDTA基团的功能化纤维素并显示出良好的吸附性能（如Cu^{2+}，80.3 mg/g；Pb^{2+}，266.7 mg/g）。Zhang等[12]通过将聚乙烯亚胺接枝到羧化微晶纤维素上制备了一种具有丰富的氨基和羧基的吸附剂，其对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量分别为217.3 mg/g和357.1 mg/g。这些功能基团接枝在纤维素骨架中通常是利用取代反应来实现的，然而，取代反应制备流

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0051
收稿日期：2023-05-25
基金项目：国家自然科学基金资助项目(21477082)；辽宁省教育厅科研面上项目(LJKZ0467)；国家留学基金项目(留金项[2021]15号)
通讯联系人：申华，主要从事生物基高分子材料制备及污染物控制化学研究，E-mail: yywwddsshh@sina.com

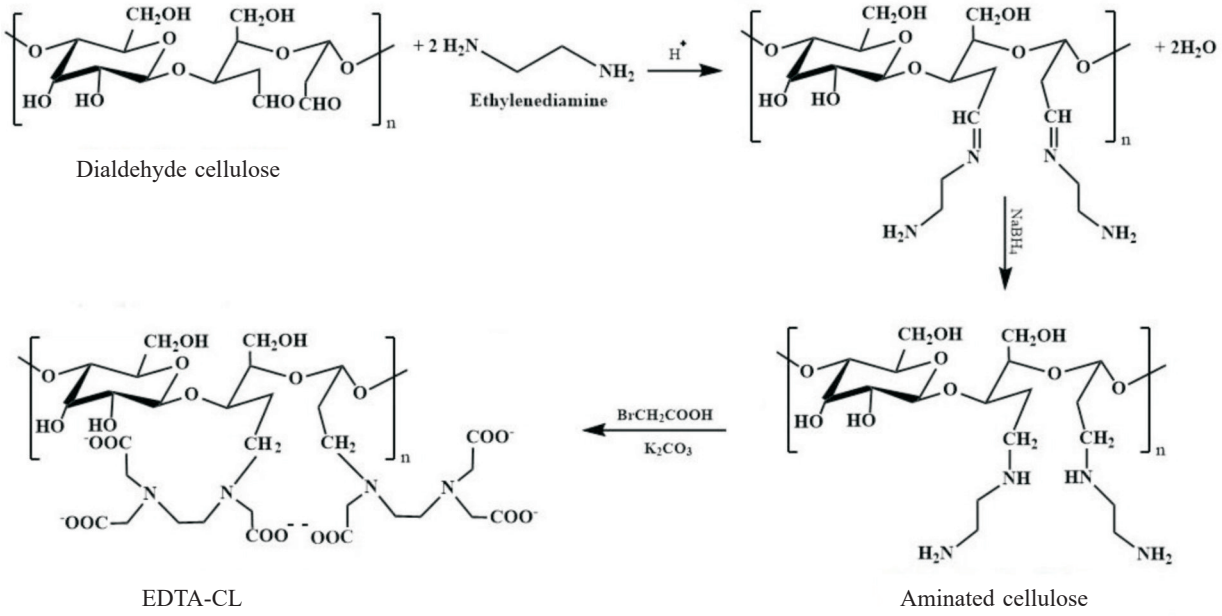


Fig. 1 Preparation process of EDTA-CL

程复杂,消耗有机溶剂[13]。本文尝试了一种不使用有机溶剂的制备流程更简单的方法来制备类EDTA功能化纤维素。首先采用高碘酸钠将纤维素选择性氧化成双醛纤维素,然后再进行席夫碱反应将乙二胺接枝到纤维素骨架上,最后利用取代反应将溴代乙酸接枝到伯胺基团上,从而制备出类EDTA纤维素(EDTA-CL),并研究了EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的动力学和平衡特性。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

透析膜:M_w～1.4×10^4,购于上海源聚生物科技有限公司;其余所用试剂均为分析纯,购于中国医药(集团)上海化学试剂公司;水为蒸馏水。

电子天平:BS110s,北京赛多利斯天平有限公司;傅里叶变换红外光谱(FT-IR):Spectrum One,美国PerkinElmer公司;扫描电镜(SEM):SSX-550,日本岛津公司;X射线衍射(XRD):D8 ADVANCE,德国布鲁克公司;全自动快速比表面积及介孔/微孔分析仪:ASAP 2020,美国Micromeritics公司;火焰原子吸收(FAAS):AA6300c,日本岛津公司。

1.2　制备方法

按文献[14]利用高碘酸钠将微晶纤维素选择性氧化成双醛纤维素,双醛纤维素的醛含量采用盐酸羟胺法测定[15],获得了25 g醛基含量为2.78 mmol/g的双醛纤维素;将20 g双醛纤维素分散在200 mL乙二胺水溶液中,醛基与伯胺基的摩尔比为1:1.2(乙二胺过量),80 ℃搅拌4 h,将悬浮液转移至透析袋;每12 h更换1次去离子水去除过量的乙二胺,持续5 d,冷冻干燥,得到18 g多胺化纤维素,通过凯氏定氮法测定多胺化纤维素中的N含量为8.2 mmol/g;然后用多胺纤维素与溴乙酸反应,将12 g多胺化纤维素分散在200 mL含溴乙酸(13.9 g,100 mmol)和碳酸氢钠(16.8 g,200 mmol)的DMF中,80 ℃回流24 h;将混合物过滤,用去离子水洗涤多次并冷冻干燥,得到目标产物EDTA-CL。

EDTA-CL的制备流程图如Fig.1。一部分纤维素吡喃糖环中的C2-C3键被氧化,得到具有2个相邻醛基的双醛纤维素;将乙二胺与双醛纤维素混合,利用Schiff碱反应形成亚胺,再用$NaBH_4$将亚胺还原成仲胺,得到胺化纤维素;最后将溴乙酸接取代到胺化纤维素中的伯胺和仲胺上,形成EDTA-CL。

1.3　测试与表征

分别对EDTA-CL冻干粉进行SEM、XRD、FT-IR、元素分析和表面积测定。

1.3.1　SEM分析:采用粉末喷金法,将样品粉末均匀的撒在导电胶上,喷金后再放入SEM中观察,加速电压5 kV。

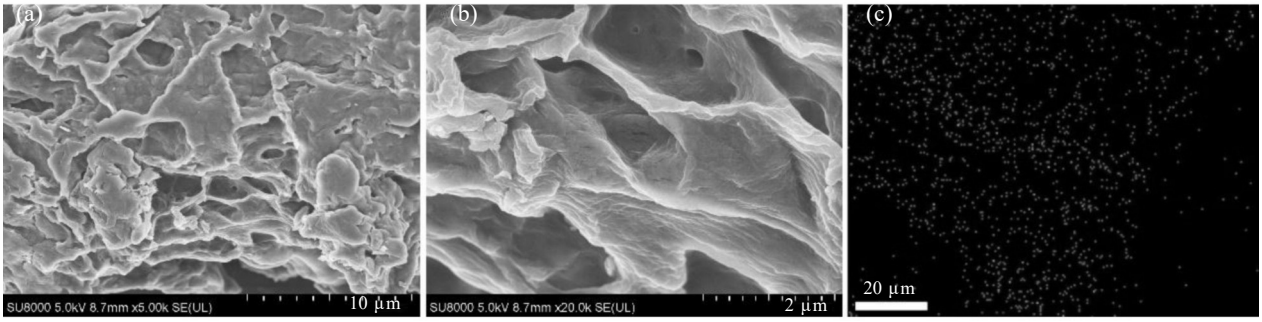


Fig. 2 SEM-EDS images of EDTA-CL at different magnifications

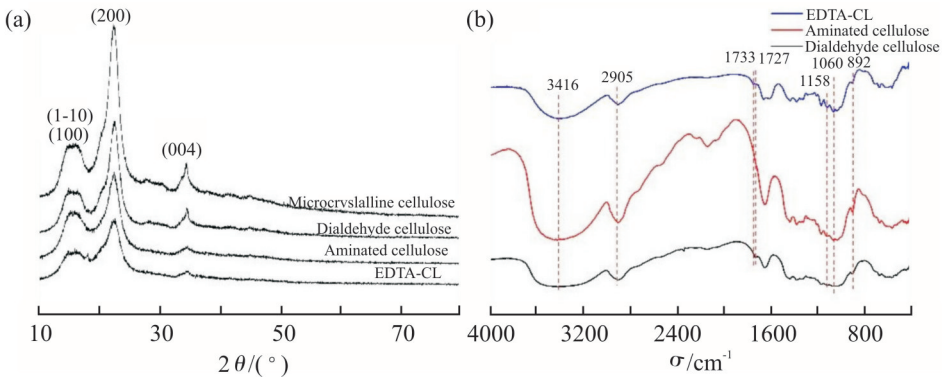


Fig. 3 (a) XRD and (b) FT-IR spectra of EDTA-CL

1.3.2 XRD分析：采用Cu-Kα辐射，步阶为0.02，扫描速度为5(°)/min。

1.3.3 FT-IR分析：采用粉末KBr压片共研磨法进行傅立叶红外光谱测试，分辨率1 cm^{-1}，扫描范围400~4000 cm^{-1}。

1.4 吸附性能分析

采用静态法考察EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附性能，EDTA-CL的剂量为1 g/L。在初始Cd^{2+}或Pb^{2+}浓度为800 mg/L的条件下，考察不同pH值（2.0，2.5，3.0，3.5，4.0，4.5，5.0，5.5和6.0）和不同接触时间（10 min，20 min，30 min，40 min，50 min和60 min）对EDTA-CL吸附重金属的影响。在室温、最佳的pH值和接触时间条件下，考察2种金属离子的初始浓度(100~1000 mg/L)对EDTA-CL吸附容量的影响。通过变化吸附温度（15 ℃，30 ℃和45 ℃），考察吸附温度对EDTA-CL吸附2种重金属的影响。所有实验平行进行3次，计算平均值。通过式(1)计算吸附量

$$q=(C_0-C_t)V/m \quad (1)$$

式中：q——吸附量，mg/g；C_0——金属的初始浓度，mg/L；C_t——金属的残余浓度，mg/L；V——溶液体积，mL；m——EDTA-CL的质量，g。

溶液中Cd^{2+}和Pb^{2+}的浓度采用FAAS法测定。

1.5 再生性能分析

采用0.2 mol/L的HCl溶液作为重金属洗脱剂[9]。将负载重金属的EDTA-CL按照剂量1 g/L投入到0.2 mol/L的HCl溶液中，搅拌1 h，过滤，再用去离子水洗涤至EDTA-CL呈中性，冻干后，再次回用，吸附-解析循环重复5次。

2 结果与讨论

2.1 EDTA-CL的结构

EDTA-CL的形貌如Fig.2所示。Fig.2(a)的EDTA-CL仍呈纤维状；Fig.2(b)纤维素表面有褶皱，呈类蜂窝状；Fig.2(c)为N元素的DES面扫图，表明N元素较均匀地分散在EDTA-CL表面。这些结果表明，乙二胺和溴乙酸已成功接枝到纤维素骨架上，而且表面变得粗糙。N_2吸附实验也印证了这一点，微晶纤维素和EDTA-CL的BET分别为6.8 m^2/g和115.9 m^2/g，乙二胺和溴乙酸的接枝确实增加了比表面积，故更利于吸附反应的进行。

在微晶纤维素、二醛纤维素、胺化纤维素和EDTA-CL的XRD图中(Fig.3(a))，衍射峰的位置没有

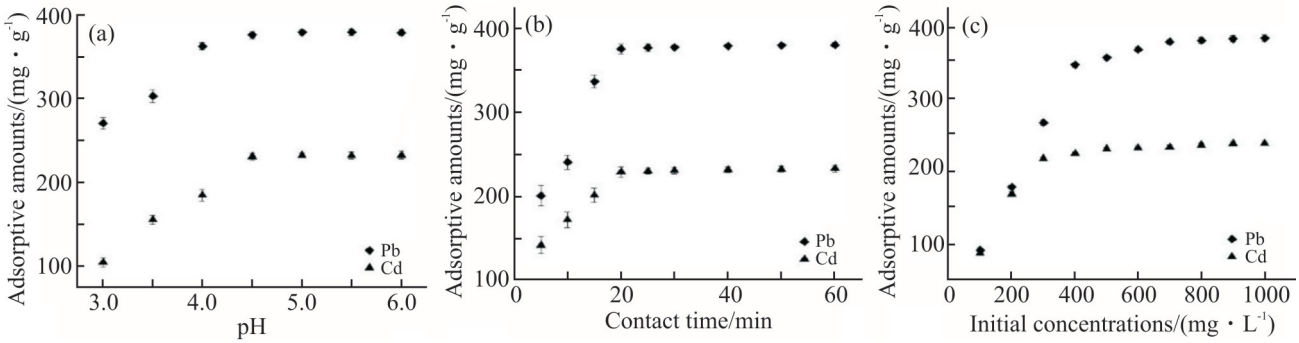


Fig. 4 Effects of solution (a)pH, (b)contact time and (c)initial concentrations of heavy metals on the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by EDTA-CL

发生变化，15.6°，22.6°和34.8°的衍射峰分别归属于纤维素的(1-10)/(100)，(200)和(004)晶面[16]。由于纤维素的改性和功能基团的接枝，这些峰的强度有所下降，以前的研究也报道过类似的现象[17]。从Fig.3(b)可以看出，对于所有的纤维素衍生物，3416 cm^{-1}处的吸收峰为羟基O—H的伸缩振动，2905 cm^{-1}处的吸收峰为亚甲基的C—H的伸缩振动，1158 cm^{-1}处的吸收峰为C—O的伸缩振动，1046 cm^{-1}处的吸收峰为C—O—C的伸缩振动，而892 cm^{-1}处的吸收峰为糖单元间β-糖苷键的特征峰[18]。1727 cm^{-1}处的吸收峰是由醛基的C=O伸缩振动所引起的，与乙二胺形成Schiff碱后，此峰消失；当溴乙酸取代了氨基上的H原子后，在1733 cm^{-1}出现的吸收峰是由羧基的C=O伸缩振动引起的。C=O伸缩振动的吸收峰变化，印证了Fig.1所述的EDTA-CL的制备过程，同时也与EDTA-CL的EDS结果相一致。表明EDTA-CL已成功获得。

2.2　EDTA-CL的吸附性能

溶液pH值对EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}产生了明显的影响，如Fig.4(a)所示。当溶液pH值在3~4.5时，EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量随pH值的增加而增大，这归因于EDTA-CL中N和O配原子的质子化，导致部分N和O配原子丧失了结合Cd^{2+}和Pb^{2+}的能力。而随着溶液pH值的增大，N和O配原子的质子化程度下降，N和O配原子的配位能力也逐渐恢复，故EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量也逐渐增大。当溶液pH值为4.5~6时，EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量没有发生显著性地变化；当溶液pH值＞6时，Cd^{2+}和Pb^{2+}离子会形成沉淀。因此，吸附反应的最佳pH值设定在5。

接触时间对EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的影响如Fig.4(b)所示。在20 min内，Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附量随着接触时间的延长而增大；20 min后，Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量没有发生显著性地变化。这表明，20 min后EDTA-CL对2种金属离子的吸附基本达到平衡。为了保证吸附平衡更稳定，吸附反应的最佳接触时间设定在30 min。

Fig.4(c)显示了Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的初始浓度对EDTA-CL吸附量的影响，2种金属离子吸附量的变化趋势相同。当Cd^{2+}的初始浓度低于300 mg/L以及Pb^{2+}的初始浓度低于500 mg/L时，EDTA-CL对2种金属离子的吸附量随着2种金属离子初始浓度的增加而快速增大，这是由于在固液界面上2种金属离子存在较大的浓度梯度，导致2种金属离子的吸附量均表现出显著的变化；当Cd^{2+}的初始浓度大于300 mg/L以及Pb^{2+}的初始浓度大于500 mg/L时，EDTA-CL对2种金属离子的吸附量随2种金属离子初始浓度的增加没有发生显著性地变化，这是由于EDTA-CL表面的活性位点不足，导致吸附量变化不大，接近饱和。EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的吸附容量分别为236.1 mg/g和382.6 mg/g。与已报道的纤维素基吸附剂相比(Tab.1)，EDTA-CL呈现出更高的吸附量，表明接枝到纤维素主链上的氨基和羧基能够显著地提高纤维素对重金属离子的吸附性能。

Fig.5描述了吸附反应温度对EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}离子的影响。在15~45 ℃范围内，EDTA-CL对2种金属离子的吸附量随着反应温度的升高而增大，这表明EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附过程是一个吸热过程。与15 ℃时2种金属离子的吸附量相比，30 ℃和45 ℃时，Cd^{2+}离子的吸附量分别增加了

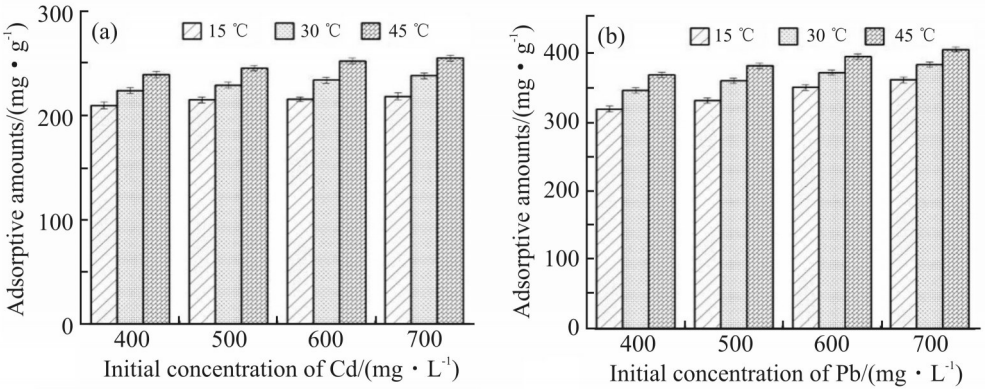


Fig. 5 Effects of temperature on the adsorption of (a)Cd^{2+} and (b)Pb^{2+} by EDTA-CL

Tab. 1 Recently comparison of adsorptive amounts of the reported cellulose-based sorbents for Cd^{2+} and Pb^{2+}

Cellulose-based sorbents	Adsorptive amounts/(mg·g^{-1})		Ref.
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	
Amine functionalized cellulose	217.3	357.1	[12]
Microwave-functionalized cellulose	151.5	295.2	[19]
Cellulose -MnO_2 nanocomposite	67.4	290.8	[20]
Guanyl-modified cellulose	68.0	52.0	[21]
Tannin-immobilized cellulose fiber	59.5	38.0	[22]
Cellulose nanofiber modified with iron	12.5	81.4	[23]
EDTA-CL	236.1	382.6	this work

Tab. 2 Isotherms parameters at 30 ℃

Metals	Langmuir	Freundlich
Cd^{2+}	q_{max} = 244.2 mg·g^{-1}	K_F = 74.1 L·mg^{-1}
	b = 0.066 L·mg^{-1}	n = 5.2
	r^2 = 0.9999	r^2 = 0.7562
Pb^{2+}	q_{max} = 397.5 mg·g^{-1}	K_F = 81.2 L·mg^{-1}
	b = 0.056 L·mg^{-1}	n = 3.7
	r^2 = 0.9994	r^2 = 0.7591

Notes: Langmuir equation: $C_e/q_e = 1/(q_{max}b) + C_e/q_{max}$; Freundlich equation: $\lg q_e = \lg k_F + (1/n)\lg C_e$

7.9%和15.9%，Pb^{2+}离子的吸附量分别增加6.9%和13.3%，表明较高的温度有利于吸附反应的进行。

2.3 等温吸附模型

利用Freundlich和Langmuir吸附等温模型[24]，将吸附平衡数据进行拟合，参数见Tab.2。在30 ℃时，Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附数据的Freundlich拟合线性相关系数r^2值只有0.75，而Langmuir回归系数拟合的线性相关系数（r^2）值大于0.999，接近1；且Langmuir线性拟合后，所得到的Cd^{2+}和Pb^{2+}理论吸附量分别为244.2 mg/g和397.5 mg/g，理论吸附量与2种金属离子吸附量的实验值比较接近。这些结果表明，EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附过程可以用Langmuir等温吸附模型来描述。

2.4 吸附动力学

利用准一级动力学方程和准二级动力学方程[25]，对EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}的动力学过程进

Tab. 3 Kinetic parameters at 30 ℃

Metals	Pseudo-second-order	Pseudo-second-order
Cd^{2+}	k_1= 0.070 min^{-1} q_e = 65.5 $mg \cdot g^{-1}$ r^2= 0.7859	k_2= 1.3×10^{-3} $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ q_e = 250.0 $mg \cdot g^{-1}$ r^2= 0.9975
Pb^{2+}	k_1= 0.11 min^{-1} q_e= 149.9 $mg \cdot g^{-1}$ r^2= 0.8526	k_2= 0.56×10^{-3} $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ q_e= 416.7 $mg \cdot g^{-1}$ r^2= 0.9921

Notes: Pseudo-first-order equation: $\lg(q_e-q_t) = \lg q_e - k_1 t/2.303$; Pseudo-second-order equation: $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$

行拟合。从Tab.3中可知,准一级动力学方程拟合的线性相关系数分别为0.7859(Cd^{2+})和0.8526(Pb^{2+}),准一级动力学方程拟合得到的Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附量分别为65.5 mg/g和149.9 mg/g,这与Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附量的实验值相差较大;而准二级动力学方程拟合的线性相关系数分别为0.9975(Cd^{2+})和0.9921(Pb^{2+}),准二级动力学方程拟合得到的Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附量分别为250.0 mg/g和416.7 mg/g,这与Cd^{2+}和Pb^{2+}吸附量的实验值相差不大。该结果表明,EDTA-CL吸附Cd^{2+}和Pb^{2+}的动力学过程更符合准二级动力学方程。

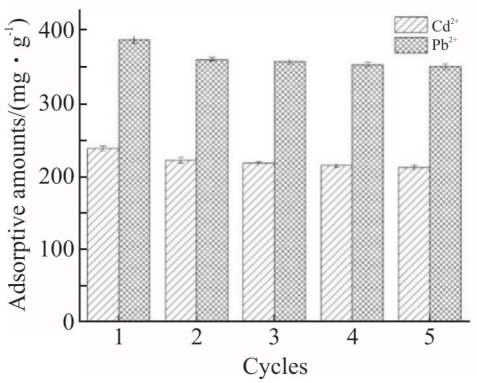


Fig. 6 Regeneration of EDTA-CL

2.5 EDTA-CL的再生性能

如Fig.6所示,实验结果展现出良好的再生性能。当重复使用5次后,EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量仍能达到214.6 mg/g和348.8 mg/g。EDTA-CL第1次回用后,EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量显著下降,而当回用第2次以后,EDTA-CL对Cd^{2+}和Pb^{2+}的吸附量虽然呈下降趋势,但是下降幅度较小。可能的原因是第1次再生时,部分配位基团产生了流失;而接下来的再生过程,配位基团流失量变小。这间接地说明,通过Schiff碱和取代反应,可以将N和O配位原子牢固地接枝在纤维素骨架上,即使在强酸性的再生洗脱剂中,这些基团仍然能够不被破坏而保留在纤维素骨架上,也说明EDTA-CL具有良好地再生能力,可多次循环使用。

3 结论

利用二醛纤维素与乙二胺的Schiff反应和氨基与溴乙酸间的取代反应,成功地制备了类EDTA螯合纤维素,氨羧基团的引入大大改善了纤维素对重金属离子的吸附性能,并且具有良好的再生回用性能,这均源于氨羧基团被牢固地接枝在纤维素骨架上,表明利用Schiff反应和取代反应制得的类EDTA螯合纤维素对于高效去除重金属具有良好的应用潜力,该研究思路拓宽了纤维素改性的方法。相较于以往纤维素环上的接枝改性方法,本文采用的开环接枝改性能够更有利于螯合基团的引入。

参考文献:

[1] You N, Feng Z M, Wang Y, *et al*. Carbon nanodot aqueous binding phase- based diffusive gradients in thin films device for measurement of dissolved copper and lead species in the aquatic environment[J]. Analyst, 2018, 143: 5568-5577.

[2] 曾思燕,于昊辰, 马静, 等. 中国耕地表层土壤重金属污染状况评判及休耕空间权衡[J]. 土壤学报, 2022, 59(4): 1036-1047.
Zeng S Y, Yu H C, Ma J, *et al*. Identifying the status of heavy metal pollution of cultivated land for tradeoff spatial fallow in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(4): 1036-1047.

[3] 冯思涵, 祖钰, 赵臣康, 等. 改性壳聚糖吸附材料吸附水中重金属离子的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 185-190.
Feng S H, Zu Y, Zhao C K, *et al*. Adsorption of heavy metal ions in water by modified chitosan adsorption materials[J]. Polymer

Materials Science & Engineering, 2022, 38(8):185-190.

[4] Thakur V, Sharma E, Guleria A, *et al*. Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 32: 608-619.

[5] Hegazi H A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents[J]. HBRC Journal, 2013, 9: 276-282.

[6] 王涵宇, 吴朝军, 陈业红. 功能化纳米纤维素基重金属吸附剂的研究进展[J]. 中国造纸, 2023, 42(1): 99-110.
Wang H Y, Wu C J, Chen Y H. Research progress of functionalized nanocellulose based adsorbents towards heavy metal[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(1): 99-110.

[7] Dhali K, Ghasemlou M, Daver F, *et al.* A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability[J]. Science of the Total Environment, 2021, 775: 145871.

[8] Roy D, Semsarilar M, Guthrie J T, *et al*. Cellulose modification by polymer grafting: a review[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 2046-2064.

[9] Chen Y, Wang X, Hao D, *et al*. Chelating cellulose functionalized with four amino acids: a comparative study on the enhanced adsorptive removal of cadmium and lead ions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129599.

[10] Fan H T, Liu J X, Sui D P, *et al*. Use of polymer-bound Schiff base as a new liquid binding agent of diffusive gradients in thin-films for the measurement of labile Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 762-769.

[11] Hu T, Hu X, Tang C, et al. Adsorbent grafted on cellulose by in situ synthesis of EDTA-like groups and its properties of metal ion adsorption from aqueous solution[J]. Cellulose, 2022, 29: 941-952.

[12] Zhang C, Su J, Zhu H, *et al*. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by amine functionalized cellulose pretreated with microwave-H_2O_2[J]. RSC Advances 2017,7: 34182-34191.

[13] Hokkanen S, Bhatnagar A, SillanpaÄ M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. Water Research, 2016, 91: 156-173.

[14] 苗健崧, 丁保宏, 尤楠. 天冬酰胺功能化螯合纤维素的制备表征及对重金属的吸附去除[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1):57-63.
Miao J S, Ding B H, You N. Preparation and characterization of chelating cellulose functionalized with asparagine for adsorptive removal of cadmium and lead ions[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1):57-63.

[15] Kim UJ, Wada M, Kuga S. Solubilization of dialdehydecellulose by hot water[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56: 7-10.

[16] French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. Cellulose, 2014, 21: 885-896.

[17] Kumar R, Sharma R K. Synthesis and characterization of cellulose based adsorbents for removal of Ni(II), Cu(II) and Pb (II) ions from aqueous solutions[J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 140: 82-92.

[18] Wang Y, Lu Q. Dendrimer functionalized nanocrystalline cellulose for Cu(II) removal[J]. Cellulose, 2020, 27: 2173-2187.

[19] Qu J, Meng Q, Lin X, *et al.* Microwave-assisted synthesis of β-cyclodextrin functionalized celluloses for enhanced removal of Pb(II) from water: adsorptive performance and mechanism exploration[J]. Science of the Total Environment, 2021, 752: 141854.

[20] Fu B, Xie F. Facile in situ synthesis of cellulose microcrystalline-manganese dioxide nanocomposite for effective removal of Pb (II) and Cd(II) from water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 5108-5121.

[21] Kenawy I M, Hafez M, Ismail M A, *et al.* Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1538-1549.

[22] Taksitta K, Sujarit P, Ratanawimarnwong N, *et al*. Development of tannin-immobilized cellulose fiber extracted from coconut husk and the application as a biosorbent to remove heavy metal ions[J]. Environmental Nanotechnology Monitoring & Management, 2020, 14: 100389.

[23] Vázquez-Guerrero A, Cortés-Martínez R, Alfaro-Cuevas-Villanueva R, *et al*. Cd(II) and Pb(II) adsorption using a composite obtained from *Moringa oleifera Lam.* cellulose nanofibrils impregnated with iron nanoparticles[J]. Water, 2021, 13: 89.

[24] Hao D, Song Y X, Zhang Y, *et al*. Nanocomposites of reduced graphene oxide with pure monoclinic-ZrO_2 and pure tetragonal-ZrO_2 for selective adsorptive removal of oxytetracycline[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148810.

[25] You N, Wang X F, Li J Y, *et al*. Synergistic removal of arsanilic acid using adsorption and magnetic separation technique based on Fe_3O_4@ graphene nanocomposite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 70: 346-354.

EDTA-Like Chelating Cellulose for Adsorption of Cadmium and Lead Ions

Hua Shen[1], Wen Zhang[1], Lu Yang[2], Baohong Ding[2]

(*1. College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 100142, China;*

2. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

ABSTRACT: To improve the adsorptive performances of cellulose for heavy metals, in this work, microcrystalline cellulose was chemically oxidized to dialdehyde cellulose by sodium metaperiodate. Chelating cellulose functionalized with multidentate N, O-donor atoms (EDTA- CL) was prepared through Schiff base reaction between ethylenediamine and dialdehyde cellulose, and a substitution reaction between bromoacetic acid and amino groups derived from ethylenediamine, characterized to test the morphology and structure, and tested the adsorptive performances of heavy metals from aqueous solution. The optimal experimental conditions of the Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption by EDTA-CL (optimal pH in the range of 4.5~6 and rapid uptakes within 20 min) are found. The adsorptive amounts of Cd^{2+} and Pb^{2+} by EDTA- CL at 30 ℃ are found to be 236.1 mg/g and 382.6 mg/g, respectively, suggesting the enhancement of adsorptive amounts of EDTA-CL for Cd^{2+} and Pb^{2+} due to the grating of multidentate N, O-donor atoms on the cellulose skeleton. The adsorption of EDTA-CL for Cd^{2+} and Pb^{2+} follows the Langmuir and pseudo second-order models. EDTA-CL can be regenerated and reusable.

Keywords: chelating cellulose; cadmium; lead; adsorption