

γ -环糊精固载淀粉的制备及其对废水中染料去除性能研究

张 昊^{1,2} 李雅兴^{1,2} 张 毅^{1*} 程博闻^{1,2} 周 省¹ 牛迁迁¹

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;

2.天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387)

摘 要 以环氧氯丙烷为交联剂,将功能主体分子 γ -环糊精引入淀粉中,合成了 γ -环糊精固载淀粉 CS- γ CD。通过单因素实验优化了反应条件。采用红外/拉曼光谱(IR/RAM)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射谱(XRD)表征了产物结构。考察了 CS- γ CD 对亚甲基蓝、甲基紫及刚果红 3 种不同结构染料的吸附性,对模拟混合染料废水的脱色性能,及其材料自身的降解性能。结果表明,CS- γ CD 对各染料的吸附量不仅较其他吸附材料显著提高,并对不同结构种类的染料具有了更为广泛的吸附能力,其对混合染料废水的脱色率接近 90%。CS- γ CD 可被酶降解,但降解速率较天然淀粉缓慢,稳定性有所提高,使用寿命相对延长,更利于其在污水处理方面的推广应用。

关键词 γ -环糊精,淀粉,固载,吸附材料,染料废水

Preparation of CS- γ CD and its removal for dye in waste-water

Zhang Hao^{1,2} Li Yaxing^{1,2} Zhang Yi¹ Cheng Bowen^{1,2} Zhou Sheng¹ Niu Qianqian¹

(1.School of Textiles,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;2.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract The γ -cyclodextrin immobilized starch (CS- γ CD) was synthesized by introducing host functional molecule γ -Cyclodextrin into starch in the presence of epichlorohydrin. The reaction conditions were optimized by single factor experiments. The structures of the products were characterized by infrared spectrum/raman spectroscopy (IR/RAM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). The adsorption of CS- γ CD on dyes with three different structuring forms including methylene blue, methyl purple and congo red, and its decolorizing performance on simulate mixed dye waste water were studied, as well as the degradation property. The results showed that, compared with other adsorbents, CS- γ CD not only had a significant improved dyestuff adsorption quantity, but also had a broader adsorbing capacity for dyes with different structures. Its decolorization rate on mixed dye waste-water was close to 90%. CS- γ CD could be enzymatic degraded, while its degradation speed was much lower than native starch, showed CS- γ CD had relatively higher stability and longer useful life, which could be beneficial for its popularization and application in dyestuff waste-water treatment field.

Key words γ -cyclodextrin, starch, immobilization, adsorbing material, dyestuff waste-water

现今,合成染料在工业上广泛使用,许多染料及其代谢产物都有毒性,甚至对水生生物及人类具有致癌、致畸等后果。现有的印染废水处理办法包括吸附法、沉淀法、絮凝法、氧化还原法、溶剂萃取法等,其中吸附法因操作简单、处理效率高而备受注意^[1-4]。天然高分子吸附剂具有资源丰富、价格低

廉、吸附性高及选择性吸附等优点,且这些材料废弃后可被自然界微生物彻底分解,环境友好,与传统的无机与合成树脂类吸附剂相比具有显著优势^[5-8]。

环糊精(CD)一般由 6—8 个葡萄糖分子组成,分子形如圆筒,外部含有大量的羟基,内部为一疏水空腔,可以对多种有机物质产生包络作用,是一种理

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503147);国家级现代农业产业技术体系专项项目(CARS-43-E-2);国家“九七三”计划项目(2014CB660813);国家级大学生创新创业训练计划项目(201610058024)

作者简介: 张昊(1982-),男,讲师,主要研究方向为天然高分子吸附材料。

联系人: 张毅(1959-),男,教授,主要研究方向特种动物纤维学、纺织材料学和纺织材料性能检测。

想的天然吸附材料。但由于其存在易水溶、无成型性等缺点,很难单独应用于环保领域。若将 CD 固载到其他高分子材料上,则既可以发挥 CD 的包络吸附作用,又可使材料获得良好的机械强度和化学稳定性^[9-10]。

尽管已有将 β -CD 固载到聚苯乙烯、聚乳酸、壳聚糖及纤维素等合成或天然高分子材料中,制备改性吸附剂的报道。但以天然淀粉(CS)为载体,制备 CD 固载吸附材料方面的研究却十分稀少^[11-13]。不仅如此,此前的研究大多局限于 β -CD 对各种材料的固载,而有关 γ -CD 在 CS 及壳聚糖等天然大分子上的固载化方面,国内外更鲜有研究。与 β -CD 相比, γ -CD 具有更大的空腔结构,故较 β -CD 具有更广泛的包埋客体分子的能力,其作为吸附材料在染料废水处理方面,亦应较前者具有更大的优势^[14-15]。基于此,本实验首次将 γ -CD 引入到天然 CS 分子中,制备出新型天然高分子吸附材料—— γ -CD 固载淀粉(CS- γ CD),并就其对不同种类的染料的吸附性、对混合染料废水的脱色性能,及其自身的降解性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:天然 CS(工业级),河北庆阳淀粉厂; γ -CD(分析纯),德国瓦克化学公司;沸石(LTA 型),天津光复精细化工研究所;溴甲酚绿(BCG)和环氧氯丙烷(ECH)均为分析纯,来自天津风船试剂有限公司;亚甲基蓝(MB)、甲基紫(MP)、刚果红(CR),均为分析纯,来自天津光复精细化工研究所。

仪器:紫外-可见分光光度计(UV-2600 型),日本岛津公司;X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500/PC 型),日本理学公司;扫描电镜(SEM, TM3030 型),日本日立公司;拉曼光谱仪(RAM, InVia Reflex 型),英国 Renishaw 公司;红外光谱仪(IR, IS50 型),美国 Nicolet 仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CS- γ CD 的合成

将 10g 天然 CS 分散于 100mL 浓度为 2.5% (wt, 质量分数,下同) NaCl 水溶液中,再加入 1.5g γ -CD,以 30% NaOH 溶液调节 pH=10;随后加入一定量的 ECH(于反应过程中分 3 次滴加),于 50℃ 下持续反应 6h;反应结束后,冷却至室温,以 3N 浓度的盐酸溶液调节 pH=6.5~7;再以 100mL 无水乙醇沉淀产物,离心分离得到粗产物;然后将粗产物

以 65/35 乙醇水溶液离心洗涤 3 次,50℃ 真空干燥后研磨粉碎,得到 CS- γ CD。

1.2.2 CS- γ CD 固载率的测定

采用 BCG 增色法测定 CS- γ CD 中 γ -CD 含量及固载率^[16]。称取 0.1g CS- γ CD 样品,加入 0.5N 浓度的 NaOH 溶液 15mL,回流 3h 使样品溶解;冷却后以 0.5N 浓度的 HCl 溶液调节至中性,再用蒸馏水定容;取 2mL 上述试液于试管中,加入 3mL BCG 溶液,并以 pH=4.4 乙酸/乙酸钠缓冲溶液定容;于 30℃ 水浴中静置 25min 后,在波长 617nm 处以缓冲溶液为参比测定其吸光度;同时,以蒸馏水进行空白实验,求得吸光度差值,经标曲求得到样品水解液中 γ -CD 含量(w_1),再以公式(1)计算 CS- γ CD 的固载率。

$$\text{固载率} = \frac{w_1}{w_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_2 为待测样品质量,g; w_1 为待测样品水解液中 γ -CD 的含量,g。

1.3 样品的表征与测试

采用 KBr 压片法,使用红外光谱仪对样品进行固载率分析,分辨率为 4cm^{-1} ;使用拉曼光谱仪对样品进行 RAM 分析,所用光源为氦氖激光器,激发波长为 632.8nm;使用扫描电镜对样品进行 SEM 分析,加速电压为 10kV;用 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $3^\circ \sim 80^\circ$,步宽 $2\theta=0.02^\circ$ 。

1.4 CS- γ CD 的吸附性能研究

1.4.1 CS- γ CD 对 3 种染料的吸附性能

准确称取 0.1g CS- γ CD 吸附剂置于 50mL 具塞锥形瓶中,分别加入 0.5mmol/L 浓度的亚甲基蓝、甲基紫及刚果红染料溶液 20mL;在 25℃ 下恒温震荡 1h,过滤,滤液稀释并定容,于染料最大吸收波长($\lambda_{\max}$)处测定吸附前后浓度,并根据公式(2)计算样品对各种染料的吸附量(Q)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (2)$$

式中, Q 为吸附量,mmol/g; C_0 为溶液中染料初始浓度,mmol/L; C_1 为吸附后溶液中染料浓度,mmol/L; V 为染料溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.4.2 CS- γ CD 对混合染料废水的脱色性能

为了模拟实际的工业染料废水,将浓度均为 0.5mmol/L 的亚甲基蓝、甲基紫及刚果红 3 种染料等体积混合,配置成模拟的混合染料废水,分别以硅藻土、沸石、天然淀粉(CS)及 CS- γ CD 为吸附剂,进行吸附实验,并根据公式(3)与(4)计算吸附前后的混合

染料平均吸光值与脱色率^[17]。

$$\bar{A} = \frac{1}{401} \sum_{\lambda i=380}^{780} A_{\lambda i} \quad (3)$$

$$DR = \frac{\bar{A}_0 - \bar{A}}{\bar{A}_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $\bar{A}_0$ 为吸附前混合染料溶液的平均吸光度值; $\bar{A}$ 为吸附后混合染料溶液的平均吸光度值; DR 为混合染料溶液脱色率, %。

1.5 CS- γ CD 的降解性能

准确称取 0.2g CS- γ CD 样品于锥形瓶中, 加入 5% 糖化酶溶液 3mL、pH=4.4 的乙酸/乙酸钠缓冲溶液 3mL、蒸馏水 15mL, 于 39℃ 恒温振荡 90min 后过滤, 滤液定容。采用还原糖法(DNS 法)测定酶解液中还原糖的含量, 并通过公式(5)计算求得样品酶解率(EH)。

$$EH = \frac{C_e \times V}{W} \times 100\% \quad (5)$$

式中, EH 为酶解率, %; V 为酶解液体积, mL; C_e 为酶解液中还原糖的浓度, mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

2.1.1 pH 对 CS- γ CD 固载率的影响

图 1 为反应体系 pH 对 CS- γ CD 固载率的影响曲线。由图可知, 随着反应体系 pH 的升高, CS- γ CD 的固载率逐渐升高; 当 pH=10 时, 固载率达到最大值(8.35%); 继续升高 pH, 固载率又呈下降趋势。由于 γ -CD 及天然 CS 中的羟基需要与 OH^- 反应生成醇盐负离子作为亲核反应的活性中心, 故碱性提高, 可活化更多的羟基, 使亲核试剂的浓度提高, 促进其与 ECH 的双官能团反应, 从而提高固载率。但 pH 过高时, ECH 的水解反应加速, 使体系内交联剂浓度降低, 导致固载率减小^[18]。故反应体系以 pH=10 为宜。

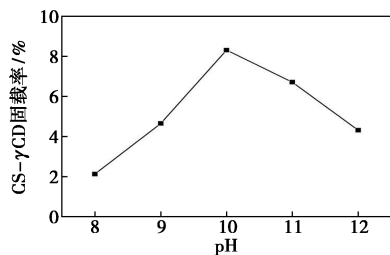


图1 反应体系 pH 对 CS- γ CD 固载率的影响曲线

2.1.2 温度对 CS- γ CD 固载率的影响

反应温度对 CS- γ CD 固载率的影响如图 2 所

示, 由图可见, 起初 CS- γ CD 的固载率随反应温度的提高而增大, 但当温度高于 50℃ 后, 固载率不再提高, 反而下降。温度提高有利于加速体系中反应物分子的热运动, 有效碰撞几率增加; 同时由于环氧基的开环反应为吸热反应, 升高温度有利于反应物突破能垒生成活化中间产物, 促进亲核反应的进行。但温度过高也会增加交联剂 ECH 的水解反应速率。此外, 温度过高时, 因天然 CS 糊化使体系黏度升高, 反应试剂分子运动受限, 减少了有效碰撞发生的次数, 从而使固载率降低^[19]。故反应温度以 50℃ 为宜。

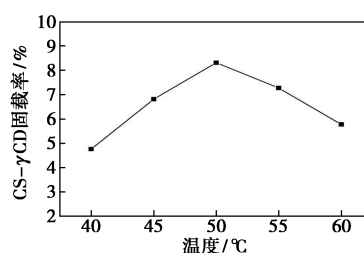


图2 反应温度对 CS- γ CD 固载率的影响曲线

2.1.3 反应时间对 CS- γ CD 固载率的影响

反应时间对固载率的影响如图 3 所示。由图可见, 适当延长反应时间有利于提高固载率, 但反应 6h 后固载率趋于稳定, 说明固载反应在 6h 内基本完成。一方面由于天然 CS 大分子上可供 γ -CD 固载的反应位点有限; 另一方面, 随着反应的进行, 体系中的 ECH 被不断消耗, 使固载率逐渐趋于稳定。因此, 本研究制备 CS- γ CD 的反应时间以 6h 为宜。

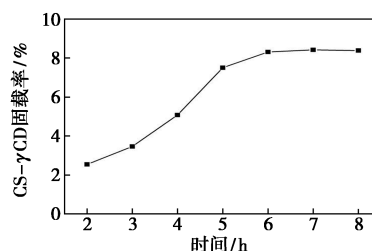


图3 反应时间对 CS- γ CD 固载率的影响曲线

2.2 结构表征

2.2.1 CS- γ CD 的 IR/RAM 光谱分析

图 4 为天然 CS 与 CS- γ CD 的 IR/RAM 谱图。由图可见, 天然 CS 羟基的伸缩振动 ν_{O-H} 在 3600~3200cm⁻¹ 区域有较强的红外吸收, 在 RAM 谱中亦有中强散射。天然 CS 大分子骨架中亚甲基对称伸缩振动 ν_{sC-H} 在 RAM 谱 2931cm⁻¹ 附近存在极强散射。1630cm⁻¹ 附近中强红外吸收属天然 CS 羟基弯曲振动 σ_{O-H} , 在 RAM 谱图中观测不到此峰, 因为

该类振动非拉曼活性。此外,天然 CS 在 $1150\sim 1120\text{cm}^{-1}$ 及 1093cm^{-1} 处存在半缩醛键及羟基碳氧键伸缩振动 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 、 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 的 IR/RAM 谱峰。相比之下,CS- γ CD 的 IR 与 RAM 光谱均有变化。CS- γ CD 在 $3600\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 区域 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 峰强减弱,此变化在 IR 及 RAM 谱图中均易观察到,这是由于天然 CS 分子中部分羟基因参与交联反应被消耗,使 O—H 键数量减少,同时还引起了 CS- γ CD 在 1630cm^{-1} 处的红外吸收减弱。CS- γ CD 在 $1150\sim 1120\text{cm}^{-1}$ 附近 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 伸缩振动的 IR 与 RAM 信号均有增强,则是因部分的羟基经 ECH 交联转化为醚键所致^[20-21]。此外,CS- γ CD 在 2925cm^{-1} 处 $\nu_{\text{S}-\text{C}-\text{H}}$ 振动的 IR 与 RAM 信号相对增强,是因随 ECH 交联反应有大量亚甲基被引入 CS- γ CD 分子中。因此,由 IR/RAM 光谱分析可知, γ -CD 是通过与 ECH 的交联反应,以形成醚键的方式被引入到了淀粉分子中。

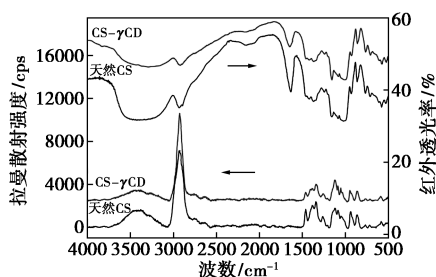


图 4 天然 CS 与 CS- γ CD 的 IR/RAM 谱图

2.2.2 CS- γ CD 的 SEM 与 XRD 分析

图 5 为天然 CS 与 CS- γ CD 的 SEM 图,从图中可以观察到,天然 CS 颗粒形态规整,表面平滑。相比之下,CS- γ CD 颗粒的规整度下降,部分颗粒表面出现凹痕与空洞,说明 γ -CD 的固载可能对天然 CS 颗粒造成了一定破坏。但也可以看出,CS- γ CD 总体上仍能保持较完整的颗粒结构,说明这种破坏作用可能主要发生在天然 CS 团粒的表面以及无定形区。从图 6 可以看出,CS- γ CD 的衍射峰型与天然 CS 类似,经 MDI-JADE 软件计算其结晶度为 25.6%,较天然 CS(结晶度 29.2%)略有下降,但不明显。说明 CS- γ CD 的结晶结构基本上未受破坏,这与 SEM 观察到的现象相吻合,因为天然 CS 颗粒的规整性主要是由其结晶区的完整性来维持的^[22]。SEM 与 XRD 的观察结果表明, γ -CD 的固载反应可能主要发生在天然 CS 颗粒表面与无定形区中,其结晶区域基本未参加反应,CS- γ CD 基本保持了完整的半结晶结构,这对于提高天然高分子吸附材料

的结构稳定性是相对有利的^[23]。

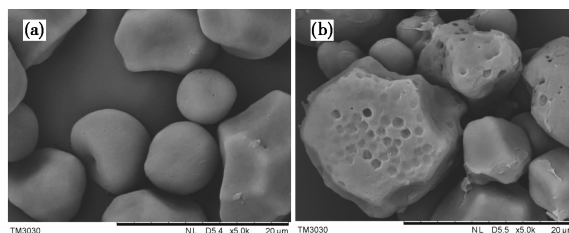


图 5 天然 CS(a)与 CS- γ CD(b)的 SEM 图

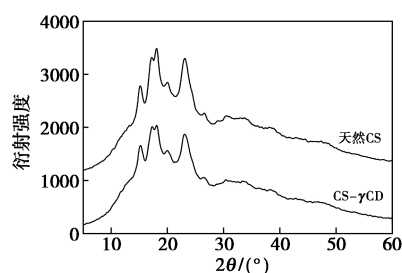


图 6 天然 CS 与 CS- γ CD 的 XRD 谱图

2.3 CS- γ CD 的吸附性能

2.3.1 CS- γ CD 对 3 种不同染料的吸附性能研究

图 7 中为各吸附剂对 3 种结构不同的染料的吸附效果。亚甲基蓝为分子尺寸较小的吩噻嗪类染料,甲基紫为中等尺寸的三芳甲烷类染料,刚果红则为一种双偶氮类染料,分子尺寸较大。前两者为带有一 NH_2 、一 NR_2 及 $=\text{NR}_2^+$ 基团的阳离子染料,刚果红则为带有一 SO_3^- 基团的阴离子染料。由图可见,天然 CS 对以上 3 种染料具有一定的吸附作用,可能是由于天然 CS 含有较多羟基,可与染料分子中的极性基团形成氢键,而天然 CS 分子骨架的疏水结构也可与染料分子的疏水部分以范德华力结合。但相对来说,天然 CS 对 3 种染料的吸附量仍是最低的。

硅藻土与沸石为两种无机吸附材料,前者的主要成分为 SiO_2 ,后者则为硅铝酸盐。由图可见,硅藻土的吸附效果与 CS 类似,可能是由于其对染料的吸附主要也是通过表面大量羟基等含氧基团氢键作用,及外层氧原子与染料分子 π 键的 $n-\pi$ 作用;沸石对各类染料尤其是对较小分子染料的吸附量明显高于硅藻土,是由于沸石较硅藻土具有更发达的孔隙结构以及更大的比表面积^[24-25]。另外,还可以明显看出,除 CS- γ CD 外,上述 3 种吸附材料对刚果红的吸附量均较低。这是由于硅藻土表面含有大量的硅醇基($\text{Si}-\text{OH}$)等弱酸基团,沸石中铝氧四面体的结构亦使其表面带有负电荷,故这两种吸附剂对带有碱性基团的阳离子染料较易吸附,而对于带有负

电荷的阴离子染料则存在一定排斥作用;天然 CS 表面还有较多羟基,可与染料分子中的极性基团形成氢键;同时,由于刚果红的分子尺寸较大,其共轭体系较大的空间位阻也阻碍了与吸附剂分子间氢键的形成,导致这 3 种吸附剂对刚果红吸附量较低^[26]。相比之下,CS- γ CD 对各染料的吸附性较未改性的天然 CS 及硅藻土显著提高,其对甲基紫外其余两种染料的吸附量亦高于沸石。不仅如此,还可以观察到,CS- γ CD 对刚果红的吸附量较其他吸附材料提高了 2~3 倍,说明 CS- γ CD 对不同结构种类染料均具有良好的吸附能力。由于 γ -CD 具有较大的空腔尺寸(直径可达 7.2~8.5 Å),可以包络很多尺寸较大的分子,故 γ -CD 的引入可提高 CS- γ CD 对刚果红等较大分子染料的捕捉能力。此外,对阴离子染料刚果红吸附量的显著增加,也说明 CS- γ CD 对染料的吸附不仅是依靠自身羟基与染料分子的氢键作用,还增加了 γ -CD 疏水空腔对染料分子中苯基疏水结构的主客体包络作用^[27-28]。

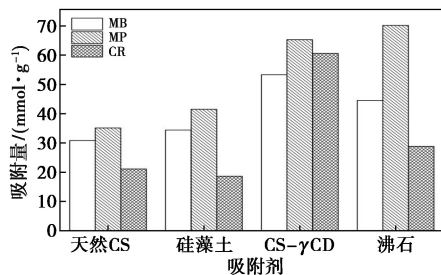


图7 天然CS、硅藻土、CS- γ CD及沸石对3种不同染料的吸附效果

2.3.2 CS- γ CD对混合染料废水的脱色性能

表1为天然CS、硅藻土、CS- γ CD与沸石对混合染料废水的脱色率。由表可以看出,CS- γ CD对由3种染料组成的高浓度混合染料废水的脱色率可达87.15%,不仅明显高于未改性的天然CS以及无机吸附材料硅藻土,也优于沸石。正是由于 γ -CD的固载使CS- γ CD对不同结构种类的染料均具有了良好的吸附性能,使其不仅可以很好地结合亚甲基蓝与甲基紫此类分子尺寸较小的阳离子染料,还进而提高了其与刚果红类具有较大分子尺寸的阴离子染料的结合能力,而 γ -CD特有的疏水空腔结构对染料分子疏水部分的主客体包络作用可能对增强CS- γ CD的吸附能力起到了至关重要的作用。与其他吸附剂相比,CS- γ CD对不同结构及电荷的染料具有更加广谱的吸附能力,使其在处理成分复杂的混合染料废水时具有更大的优势。

表1 天然CS、硅藻土、CS- γ CD与沸石对混合染料废水的脱色率

吸附剂	天然CS	硅藻土	CS- γ CD	沸石
脱色率/%	65.12	69.38	87.15	83.09

2.4 CS- γ CD的降解性能

由于微生物对天然材料的分解主要通过酶的作用,故采用酶解法对CS- γ CD的可降解性进行定量分析^[29]。图8为 γ -CD、天然CS与CS- γ CD的酶解率,由图可见, γ -CD的酶解率最高,经1.5h后酶解率达81.52%。由于 γ -CD为8个吡喃葡萄糖单元组成的环状低聚糖,故在糖化酶的作用下极易分解。天然CS亦容易受酶的影响,酶解率达到了60.37%。相比之下,CS- γ CD的酶解率较天然CS与 γ -CD显著降低,仅为15.25%。可能是由于经过ECH交联反应后,大量的羟基经分子间脱水转化为更为稳定的醚键,使CS- γ CD分子量增加,同时分子构型趋于复杂,有由线性分子转化为网格状分子的趋势,从而使CS- γ CD抵御酶分子作用的能力增强,稳定性有所提高。一方面,CS- γ CD可以被生物酶分解,仍是一种可降解的天然高分子材料;另一方面,CS- γ CD的降解速度明显慢于天然CS,说明其对微生物的分解具有一定的抵御能力,可在较长时间内保持结构的相对稳定。这在很大程度上可解决天然高分子材料降解速度过快,结构不稳,使用寿命过短的缺陷,这对于CS- γ CD作为一种天然高分子吸附材料在染料废水处理中推广并实现工业化应用也是十分有利的。

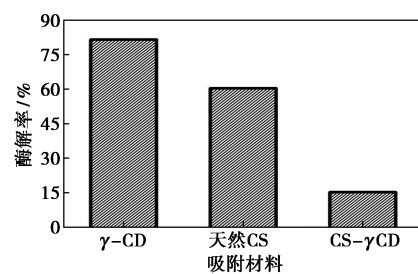


图8 γ -CD、天然CS与CS- γ CD的酶解率

3 结论

(1)以天然CS为原料,ECH为交联剂,制备CS- γ CD的最佳条件为:淀粉: γ -环糊精:ECH=10:1.5:1(质量比),反应温度为50℃,反应时间为6h。IR/RAM光谱表明, γ -CD是通过成醚的方式被引入天然CS分子的;SEM与XRD观察发现; γ -CD的固载主要发生在天然CS颗粒表面及无定形区。

(2)CS- γ CD 对亚甲基蓝、甲基紫与刚果红 3 种染料的吸附性能较其他吸附材料显著改善,其对分子尺寸较大的阴离子染料刚果红的吸附量增加尤为明显。CS- γ CD 对高浓度混合染料废水的脱色率可达 87.15%,不仅远高于天然淀粉与硅藻土,亦好于沸石,是一种有效的染料废水处理剂。

(3)CS- γ CD 可被酶降解,但降解速率明显慢于天然 CS,说明其结构较天然 CS 稳定,且对微生物的分解具有一定的抵抗能力,具有较长的使用寿命,这有利于 CS- γ CD 在染料废水处理领域的推广应用。

参考文献

- [1] Mahmoodi N M, Hayati B, Arami M, et al. Adsorption of textile dyes on pine cone, from colored wastewater; kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Desalination*, 2011, 268(1):117-125.
- [2] Gil A, Assis F C C, Albeniz S, et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3):1032-1040.
- [3] 俞洁, 庞二牛, 陆泉芳, 等. 蛭石/聚乙二醇/丙烯酸水凝胶对阳离子染料的吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2014(12):139-142.
- [4] 刘宏波, 陈渊, 郑鹏鹏, 等. 带氨基磁性微球的制备及其对活性艳兰 KN-R 吸附行为[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(1):101-104.
- [5] Ngah W S W, Teong L C, Hanafiah M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4):1446-1456.
- [6] Dotto G L, Pinto L A A. Adsorption of food dyes onto chitosan; optimization process and kinetic[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1):231-238.
- [7] Juang R, Tseng R, Wu F, et al. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 70(4):391-399.
- [8] 张庆乐, 王丽平, 李业云, 等. 杨树叶干粉吸附结晶紫染料的响应曲面法研究[J]. *化工新型材料*, 2016(10):194-197.
- [9] 沈海民, 纪红兵, 武宏科, 等. β -环糊精的固载及其应用最新研究进展[J]. *有机化学*, 2014, 34(8):1549-1572.
- [10] López-De-Dicastillo C, Gallur M, Catalá R, et al. Immobilization of β -cyclodextrin in ethylene-vinyl alcohol copolymer for active food packaging applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 353(1):184-191.
- [11] Yi Y, Wang Y, Zhang W. Synthesis of a new chitosan immobilized with β -cyclodextrins and its adsorption properties for bilirubin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(3):1264-1268.
- [12] Sulaiman S, Cieh N L, Mokhtar M N, et al. Covalent immobilization of cyclodextrin glucanotransferase on kenaf cellulose nanofiber and its application in ultrafiltration membrane system[J]. *Process Biochemistry*, 2017, 55:85-95.
- [13] Lu D D, Yang L Q, Zhou T H, et al. Synthesis, characterization and properties of biodegradable polylactic acid- β -cyclodextrin cross-linked copolymer microgels[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(7):2140-2145.
- [14] Liu B, Li H, Xu X, et al. Optimized synthesis and crystalline stability of γ -cyclodextrin metal-organic frameworks for drug adsorption[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, 514(1):212.
- [15] Zhao D, Zhao L, Zhu C S, et al. Comparative study of polymer containing beta-cyclodextrin and -COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3):241.
- [16] Liu H, Zheng-Biao G U, Hong Y, et al. Hyperchromic spectrophotometric determination of γ -cyclodextrin with bromocresol green[J]. *Journal of Food Science & Biotechnology*, 2009.
- [17] 康琪. 模拟染料废水化学絮凝法脱色的过程分析方法研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [18] Emami Meybodi Z, Imani M, Atai M. Kinetics of dextran crosslinking by epichlorohydrin: a rheometry and equilibrium swelling study[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(2):1792-1798.
- [19] 李铭慧, 郭明, 高兴军, 等. 玉米淀粉接枝顺丁烯二酸酐高分子吸水树脂的制备和保水性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(12):147-149.
- [20] 高和军. 多孔阳离子淀粉的制备与应用[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(12):168-170.
- [21] 高和军, 付洪权, 胡星琪, 等. 疏水性阳离子淀粉的制备与应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(9):164-167.
- [22] Zhang H, Wang J K, Liu W J, et al. Microwave-assisted synthesis, characterization, and textile sizing property of carboxymethyl corn starch[J]. *Fibers & Polymers*, 2015, 16(11):2308-2317.
- [23] 王秀艳, 董丽松. 变性淀粉结晶性和形态研究[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(3):26-29.
- [24] 矫娜, 王东升, 段晋明, 等. 改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1364-1369.
- [25] Kalkan E. Experimental study to remediate acid fuchsin dye using laccase-modified zeolite from aqueous solutions[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24:115-124.
- [26] 贺君, 杨耕耘, 陈国忠, 等. 改性沸石去除染料废水中性红的研究[J]. *燕山大学学报*, 2015, 39(1):68-72.
- [27] Shen H M, Zhu G Y, Yu W B, et al. Surface immobilization of β -cyclodextrin on hybrid silica and its fast-adsorption performance to p-nitrophenol from aqueous phase[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(103):84410-84422.
- [28] 董晓蕾, 李莉, 陈晴川, 等. β -环糊精聚合物的合成及其对苯酚的选择性吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(10):86-89.
- [29] Hu R, Lin L, Liu T, et al. Reducing sugar content in hemicellulose hydrolysate by dns method: a revisit[J]. *Journal of Biobased Materials & Bioenergy*, 2008, 2(2):156-161.