

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ

С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юркштович, Ф.Н. Капуцкий

Сергей Михайлович Бутрим \*, Татьяна Дмитриевна Бильдюкевич, Наталья Степановна Бутрим, Татьяна Лукинична Юркштович, Федор Николаевич Капуцкий

Лаборатория структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Беларусь, 220030

E-mail: butryms@bsu.by, bildukevich@tut.by, yurk@bsu.by

*В данной работе осуществлен синтез высокозамещенных катионных крахмалов полусухим способом реакцией крахмалов разного ботанического происхождения с 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом в присутствии щелочного катализатора. Проведена оценка их флокулирующих свойств на модельных системах каолиновых дисперсий. Установлено, что эффективность катионизации крахмала в значительной степени зависит от его природы. Это связано с различной исходной надмолекулярной структурой и морфологией гранул крахмалов. Наибольшая скорость и степень катионизации характерны для картофельного крахмала, а наименьшие – для кукурузного. Предложенный гетерогенный метод синтеза позволяет получать высокозамещенные катионные крахмалы с сохранением их гранулярной и минимальными изменениями надмолекулярной структур. При достижении определенной степени замещения ( $SZ_{кат} > 0,1$ ) катионные крахмалы образуют прозрачные коллоидные дисперсии в холодной воде. Катионизация крахмалов до более высоких  $SZ_{кат}$  требует увеличения расхода катионного реагента и катализатора. Образование катионных эфиров крахмала подтверждено результатами элементного и ИК-спектроскопического анализов. При проведении катионизации крахмала в щелочной среде могут происходить изменения надмолекулярной структуры полисахарида в зависимости от температурного режима и типа крахмала. О несущественном уменьшении степени кристалличности всех видов крахмалов после их катионизации при комнатной температуре свидетельствуют полученные в работе дифрактограммы. Несмотря на незначительную аморфизацию крахмалов после их катионизации следует отметить, что все катионные крахмалы, имеющие  $SZ_{кат} > 0,1$ , легко диспергируются в холодной воде с образованием однородных прозрачных клейстеров. Исследованы кинетика и эффективность флокуляции модельных каолиновых суспензий синтезированными катионными крахмалами. Каолиновые суспензии в отсутствие флокулянта достаточно стабильны в течение длительного времени. Введение же в систему катионного крахмала приводит к быстрой дестабилизации каолиновых дисперсий. При этом для всех катионных крахмалов с увеличением дозы в интервале 0,5 - 7,5 мг/г<sub>каолин</sub> скорость флокуляции частиц дисперсий каолина возрастает. Наиболее эффективно и с наибольшей скоростью флокуляция дисперсий каолина происходит в присутствии катионного картофельного крахмала. Установлено, что эффективность флокуляции минеральных каолиновых систем определяется не только молекулярной массой полимера, но и размерами макромолекул в растворе, которые в сильной степени зависят от заряда микроионов и жесткости полимерной цепи. Показано, что синтезированные флокулянты не уступают по своей эффективности применяемым в настоящее время производным полиакриламида.*

**Ключевые слова:** катионный крахмал, каолин, флокулянт, эффективность катионизации, 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид

## OBTAINING NEW FLOCCULANTS BASED ON HIGH-SUBSTITUTED CATIONIC STARCHES

S.M. Butrim, T.D. Bildyukevich, N.S. Butrim, T.L. Yurkshtovich, F.N. Kaputskiy

Sergei M. Butrim\*, Tatiana D. Bil'dyukevich, Nataliya S. Butrim, Tatiana L. Yurkshtovich, Fedor N. Kaputskiy  
 Laboratory of Polysaccharides Structural-Chemical Modification and Drugs on Their Basis, Research Institute of Physicochemical Problems, Belarus State University, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Belarus  
 E-mail: butryms@bsu.by\*, bildyukevich@tut.by, yurk@bsu.by

*In this work synthesis of the high-substituted cationic starches by reaction of starches of different botanical origin with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride in the presence of the alkaline catalyst was carried out by semi-dry way. The assessment of their flocculating properties on the model systems of kaolinic dispersions was carried out. It was established that the efficiency of a starch cationization substantially depends on its nature. This is due to various initial supermolecular structure and morphology of starch granules. The largest rate and degree of a cationization was characteristic for potato starch, and the least – for corn. The offered heterogeneous method of synthesis allows to receive the high-substituted cationic starches with preservation their granular and minimum changes in supramolecular structure. At achievement of particular extent of high-substituted ( $DS_{cat} > 0.1$ ) cationic starches form the transparent colloid dispersions in cold water. Cationization of starches to higher  $DS_{cat}$  demands increase in a consumption of cationic reagent and the catalyst. Formation of cationic bonds in starch was confirmed with results of element and IR-spectroscopical analyses. When carrying out a cationization of starch in an alkaline condition there can be changes of the supramolecular structure of a polysaccharide depending on a temperature and type of starch. Unessential decrease in a degree of crystallinity of all types of starches after their cationization at ambient temperature was demonstrated by the diffractograms received in work. Despite slight amorphicity of starch after their cationization it should be noted that all cationic starches having  $DS_{cat} > 0.1$ , easily disperse in cold water with formation of the homogeneous transparent pastes. The kinetics and efficiency of a flocculation of model kaolinic suspensions with synthesized cationic starches was investigated. Kaolinic suspensions for lack of flocculant are rather stable for a long time. Introduction to the system of cationic starch leads to fast destabilization of kaolinic dispersions. At the same time for all cationic starches with increase in a dose in the range of 0.5 – 7.5 mg/g(kaolin) the flocculation rate of particles of kaolin dispersions increases. The most efficiently a flocculation of dispersions of kaolin happens to the largest rate in the presence of cationic potato starch. It was established that the efficiency of a flocculation of mineral kaolinic systems is defined not only by a molecular mass of polymer, but also the sizes of non-draining chains which in the strong degree depend on a charge of microions and a rigidity of a polymeric chain. It was shown that the synthesized flocculants are not inferior in efficiency to the polyacrylamide derivants which are applied now.*

**Key words:** cationic starch, kaolin, flocculant, cationisation efficiency, 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride

**Для цитирования:**

Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштлович Т.Л., Капуцкий Ф.Н. Получение новых флокулянтов на основе высокозамещенных катионных крахмалов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 89–95

**For citation:**

Butrim S.M., Bildyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L., Kaputskiy F.N. Obtaining new flocculants based on high-substituted cationic starches. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 89–95

Катионные полисахариды – важные коммерческие продукты, которые находят широкое применение в различных областях промышленности: производство бумаги и картона, нефтедобыча

и флотация руды, обезвоживание шламов и осадков, водоподготовка [1]. Большинство широко используемых флокулянтов – производные полиакриламида, что связано с их хорошей растворимо-

стью в воде, высокой молекулярной массой и способностью образовывать нейтральные, а также катионные и анионные структуры в результате полимераналогичных превращений или сополимеризации соответствующих мономеров [2, 3]. Однако синтетические флокулянты не биodeградируемы и могут обладать высокой токсичностью, что в значительной степени стимулирует поиск новых флокулянтов на основе возобновляемого сырья. Исследования ученых направлены в настоящее время на получение биodeградируемых флокулянтов на основе привитых производных полиакриламида и полисахаридов [4, 5], а также модифицированных полисахаридов, содержащих различные функциональные группы [6-8].

Цель работы – синтез высокозамещенных катионных крахмалов полусухим способом реакцией крахмалов разного ботанического происхождения с 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом (ХГПТМАХ) в присутствии щелочного катализатора и оценка их флокулирующих свойств на модельных системах каолиновых дисперсий.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования – картофельный крахмал (ГОСТ 7699-78, Беларусь), кукурузный крахмал (ГОСТ 7697-82, Беларусь), кукурузный восковидный крахмал (Cargill, Голландия), тапиоковый крахмал (Вьетнам), флокулянт на основе катионного сополимера акриламида Zetag® 8165 (BASF, Германия), каолин (ЗАО «Глуховецкий ГОКК», Украина) с размером частиц: < 3,5 мкм (60%), 3,5-9,5 мкм (20%), 9,5-13 мкм (12%), 13-20 мкм (4%), >20 мкм (4%). Все химические реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и применялись без дополнительной очистки.

Исследования флокулирующей активности катионных крахмалов проводили при  $t = 20 \pm 1$  °С в стеклянных цилиндрах ( $V = 550$  мл). Каолин суспендировали в дистиллированной воде, перемешивая 15 мин со скоростью 300 об/мин. Флокулянты в виде свежеприготовленных 0,2 %-х водных растворов добавляли к 0,1% суспензии каолина, создавая концентрации от 0,5 до 25 мг/г<sub>каолин</sub>, затем перемешивали на мешалке 5 мин со скоростью 300 об/мин и 2 мин при 180 об/мин. После выдержки необходимого времени отбирали аликвоту (2,5 мл) на половине

высоты слоя суспензии, измеряли оптическую плотность при  $\lambda = 500$  нм на UV/VIS спектрофотометре SP8001 («Metertech», Тайвань). Эффективность флокуляции каолиновых суспензий рассчитывали по формуле:

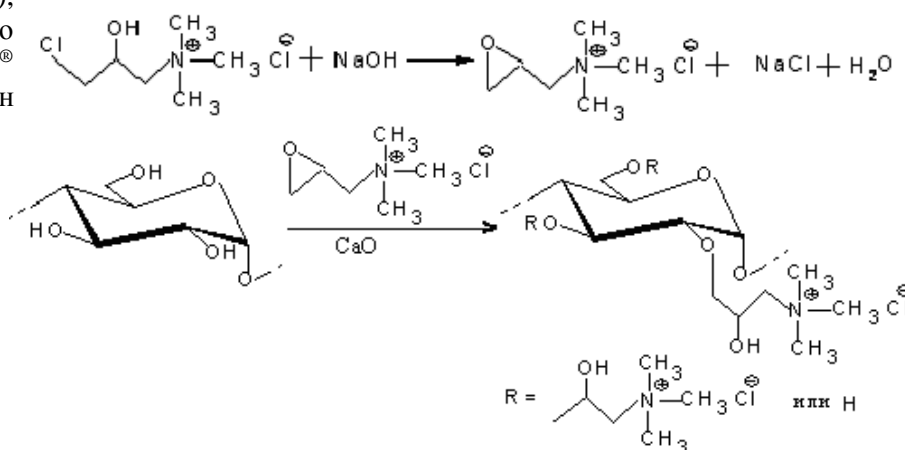
$$EF = \left(1 - \frac{D_\tau}{D_0}\right) \cdot 100\%$$

где  $D_\tau$  – оптическая плотность при  $\lambda = 500$  нм после выдержки суспензии в течение времени  $\tau$ ;  $D_0$  – оптическая плотность суспензии при  $\lambda = 500$  нм в начале теста.

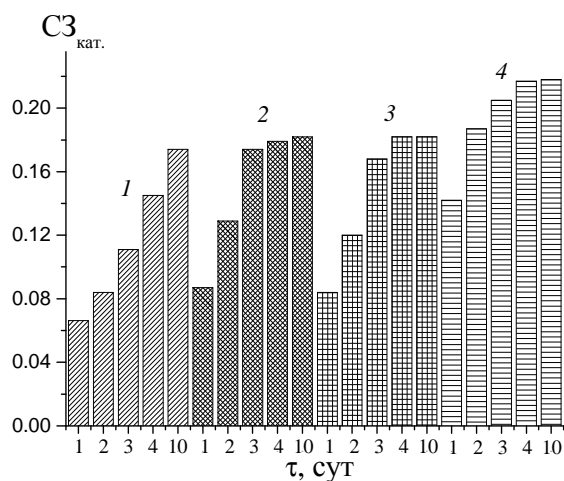
Запись дифракционных кривых проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss, Jena,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр, точечная запись). Измерения динамической вязкости ( $\eta$ ) 0,2 %-ных водных коллоидных дисперсий флокулянтов проводили на вискозиметре Брукфильда LV DV-II+Pro (США) в термостатируемой ячейке для малых количеств образца SC4-13R(P) при  $t = 20$  °С и скорости сдвига  $\gamma = 5,6$  с<sup>-1</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

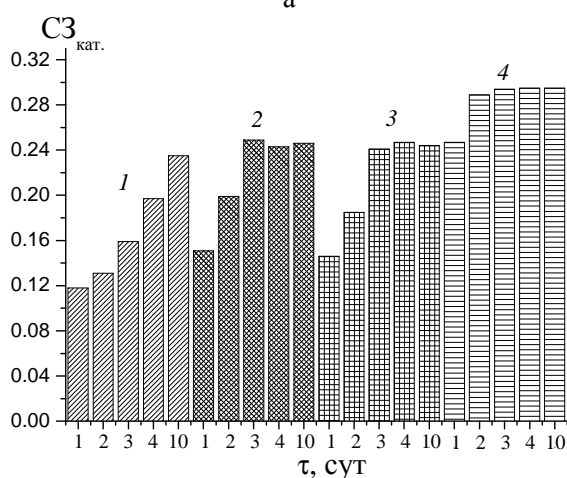
За основу метода синтеза катионных крахмалов использован способ [9] с внесением в него изменений по мольному соотношению исходных компонентов, позволяющий получить катионные крахмалы с более высокой степенью замещения по схеме:



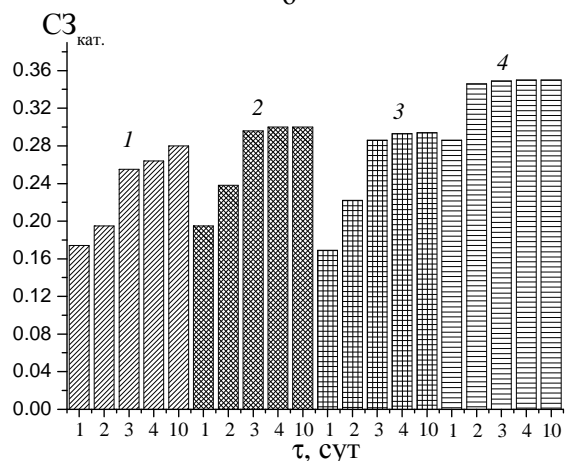
Как видно из гистограмм (рис. 1а), эффективность катионизации крахмала в значительной степени зависит от его природы, что связано с различной исходной надмолекулярной структурой и морфологией гранул. Наибольшую скорость и степень катионизации характерны для картофельного крахмала, а наименьшие – для кукурузного. Так, например, для картофельного крахмала эффективность катионизации достигает 89,3%, а для кукурузного – 71,2%. В то же время тапиоковый и восковидный кукурузный крахмалы реагируют с



а



б



в

Рис. 1. Гистограммы катионизации полусухим способом различных видов крахмала от времени реакции 1 – кукурузный; 2 – кукурузный восковидный; 3 – тапиоковый; 4 – картофельный крахмалы.  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , мольное соотношение компонентов в системе - крахмал : ХГПТМАХ :  $[\text{CaO} + \text{NaOH}] : \text{H}_2\text{O} =$  (а) 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8; (б) 1 : 0,35 : 0,70 : 4,0; (в) 1 : 0,45 : 0,90 : 5,3

Fig. 1. The cationisation histograms by semi-dry method of different starch types vs the reaction time 1 – corn; 2 – waxy corn; 3 – tapioca; 4 – potato starches.  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , the molar ratio of components in the system - starch : СНРТМАС :  $[\text{CaO} + \text{NaOH}] : \text{H}_2\text{O} =$  (а) 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8; (б) 1 : 0,35 : 0,70 : 4,0; (в) 1 : 0,45 : 0,90 : 5,3

ХГПТМАХ практически одинаково и занимают промежуточное положение. Данный способ катионизации позволяет сохранять гранулярную структуру, и при достижении определенной степени замещения ( $C3_{\text{кат.}} > 0,1$ ) получать катионные крахмалы, образующие прозрачные коллоидные дисперсии в холодной воде, в отличие от используемых в качестве проклеивающих средств в бумажной промышленности катионных крахмалов с низкой степенью замещения ( $C3_{\text{кат.}} = 0,02-0,07$ ), растворимых в горячей воде. При проведении реакции при  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$  для всех исследуемых крахмалов, кроме кукурузного, максимальное содержание катионных групп достигается уже на 4 сут (рис. 1а).

Катионизация крахмалов до более высоких  $C3_{\text{кат.}}$  требует увеличения расхода катионного реагента и катализатора (рис. 1б и 1в), при этом в системе возрастает и количество воды, внесенной с растворами ХГПТМАХ и NaOH. Как следствие, скорость диффузии реагентов в таких смесях увеличивается, что снижает время (до 2 сут – для картофельного, 3 сут – для тапиокового и восковидного кукурузного, 4 сут для кукурузного крахмалов), необходимое для достижения максимальной степени катионизации всех нативных крахмалов. Большое количество воды интенсифицирует побочную реакцию гидролиза ХГПТМАХ с образованием 2,3-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида, который не реагирует с крахмалом, что приводит к снижению эффективности катионизации. Так, для картофельного крахмала максимальная эффективность катионизации достигает 84,2 и 77,6 %, а для кукурузного – 67,1 и 60,1 % (рис. 1б и 1в).

Образование катионных эфиров крахмала подтверждено результатами элементного и ИК-спектроскопического анализов. В ИК-Фурье спектре катионного крахмала появляется полоса валентных колебаний связи  $\nu(\text{C-N})$  при  $1476\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает при увеличении степени замещения по катионным группам.

При проведении катионизации крахмала в щелочной среде могут происходить изменения надмолекулярной структуры полисахарида в зависимости от температурного режима и типа крахмала. Так, дифрактограммы (рис. 2) свидетельствуют о несущественном уменьшении степени кристалличности всех видов крахмалов после их катионизации при комнатной температуре. Основные рефлексy, характерные для картофельного ( $2\theta = 14,1, 17,0, 19,5$  и  $22,1^\circ$ ), тапиокового ( $2\theta = 15,0, 17,0, 17,9$  и  $22,9^\circ$ ), кукурузного ( $2\theta = 15,1, 17,2, 17,9$  и  $22,9^\circ$ ) и восковидного кукурузного ( $2\theta = 15,0, 17,0, 17,9$  и  $22,9^\circ$ ) крахмалов отчетливо выражены во всех образцах

их катионных производных даже после 10 сут реакции. Анализ дифрактограмм показывает, что пиковая интенсивность дифракционных максимумов несколько уменьшается, при этом положение и ширина пиков остаются прежними, что говорит о незначительном уменьшении доли кристаллических областей в катионном крахмале при сохранении параметров ячейки и размеров самих кристаллитов. Несмотря на незначительную аморфизацию крахмалов после их катионизации следует отметить, что все катионные крахмалы, имеющие  $SZ_{кат.} > 0,1$ , легко диспергируются в холодной воде с образованием однородных прозрачных клейстеров. Такое поведение высокозамещенных катионных крахмалов в воде связано с несколькими факторами: высокая гидрофильность и значительный объем введенных четвертичных аммониевых групп, способствующий разрушению межмолекулярных водородных связей, снижение молекулярной массы полисахарида в ходе катионизации.

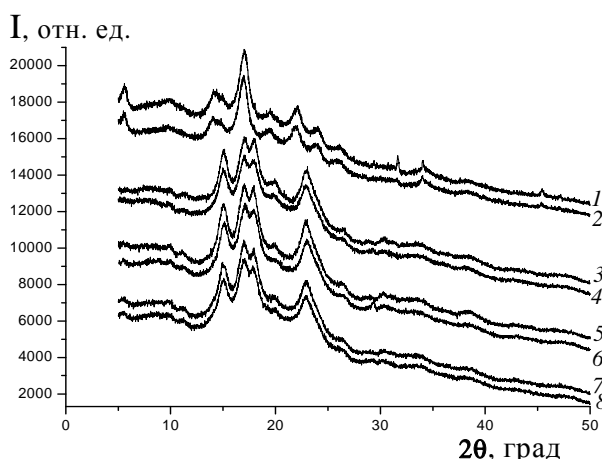


Рис. 2. Дифрактограммы нативных (1, 3, 5, 7) и катионных (2, 4, 6, 8) картофельного (1, 2), кукурузного (3, 4), восковидного кукурузного (5, 6), тапиокового (7, 8) крахмалов, полученных в следующих условиях  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  сут., мольное соотношение компонентов в системе - крахмал :

ХПТМАХ :  $[\text{CaO} + \text{NaOH}] : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8$

Fig. 2. X-ray patterns of native (1, 3, 5, 7) and cationic (2, 4, 6, 8) potato (1, 2), corn (3, 4) and waxy corn (5, 6) tapioca (7, 8) starches, obtained under the following conditions  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  days, the molar ratio of components in the system - starch :

СНРТМАС :  $[\text{CaO} + \text{NaOH}] : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8$

Результаты исследований кинетики и эффективности флокуляции модельных каолиновых суспензий синтезированными катионными крахмалами представлены на рис. 3 и 4. Каолиновые суспензии в отсутствие флокулянта достаточно стабильны в течение длительного времени (рис. 3). Введение же в систему катионного крахмала приводит к быстрой дестабилизации каолиновых дисперсий, при этом для всех катионных крахмалов с увеличением дозы в

интервале 0,5-7,5 мг/г<sub>каолин</sub> скорость флокуляции частиц дисперсий каолина возрастает.

Наиболее эффективно и с наибольшей скоростью флокуляция дисперсий каолина происходит в присутствии катионного картофельного крахмала (рис. 3 г). Исследованные крахмалы имеют близкие степени замещения по катионным группам, при этом достаточно большая протяженность области флокуляции наблюдается только у катионного картофельного крахмала (0,5-7,5 мг/г<sub>каолин</sub>), остальные образцы проявляют хорошие флокулирующие свойства в более узких интервалах доз: (2,5-7,5 мг/г<sub>каолин</sub>) – катионный восковидный крахмал, 1,0-2,5 мг/г<sub>каолин</sub> – катионные тапиоковый и кукурузный крахмалы. Объяснить такой характер поведения флокулянтов, учитывая, что определяющими факторами в их эффективности по дестабилизации каолиновых дисперсий являются плотность катионного заряда, а также молекулярная масса и степень разветвления полисахаридных цепей, достаточно сложно. Так, при близком содержании катионных групп в макромолекулах флокулирующие свойства при низкой дозе 0,5-1,0 мг/г<sub>каолин</sub> наиболее эффективно проявляют катионные картофельный ( $\eta = 53$  мПа·с), кукурузный ( $\eta = 12$  мПа·с) и тапиоковый ( $\eta = 75$  мПа·с) крахмалы, имеющие более низкие значения динамической вязкости (молекулярной массы), чем катионный восковидный крахмал ( $\eta = 129$  мПа·с). Такое поведение может быть обусловлено экранированием заряженных групп в составе катионного восковидного кукурузного крахмала, состоящего на 98% из сильно разветвленного амилопектина, в отличие от других видов крахмала, содержание амилопектина в которых гораздо ниже (75-80%). Это явление также объясняется значительной жесткостью макромолекул амилозы (в восковидном крахмале количество ее минимально), обуславливающей формирование на поверхности частиц каолина протяженных адсорбционных слоев. При этом формируются благоприятные условия для образования между каолиновыми частицами полимерных мостиков. Увеличение дозы катионного восковидного крахмала до 2,5-7,5 мг/г<sub>каолин</sub> позволяет в значительной степени повысить его флокулирующую активность и приблизить его по эффективности действия к катионному картофельному крахмалу. Таким образом, эффективность флокуляции минеральных каолиновых систем может определяться не только молекулярной массой полимера, но и размерами макромолекул в растворе, которые в сильной степени зависят от заряда микроионов и жесткости полимерной цепи.

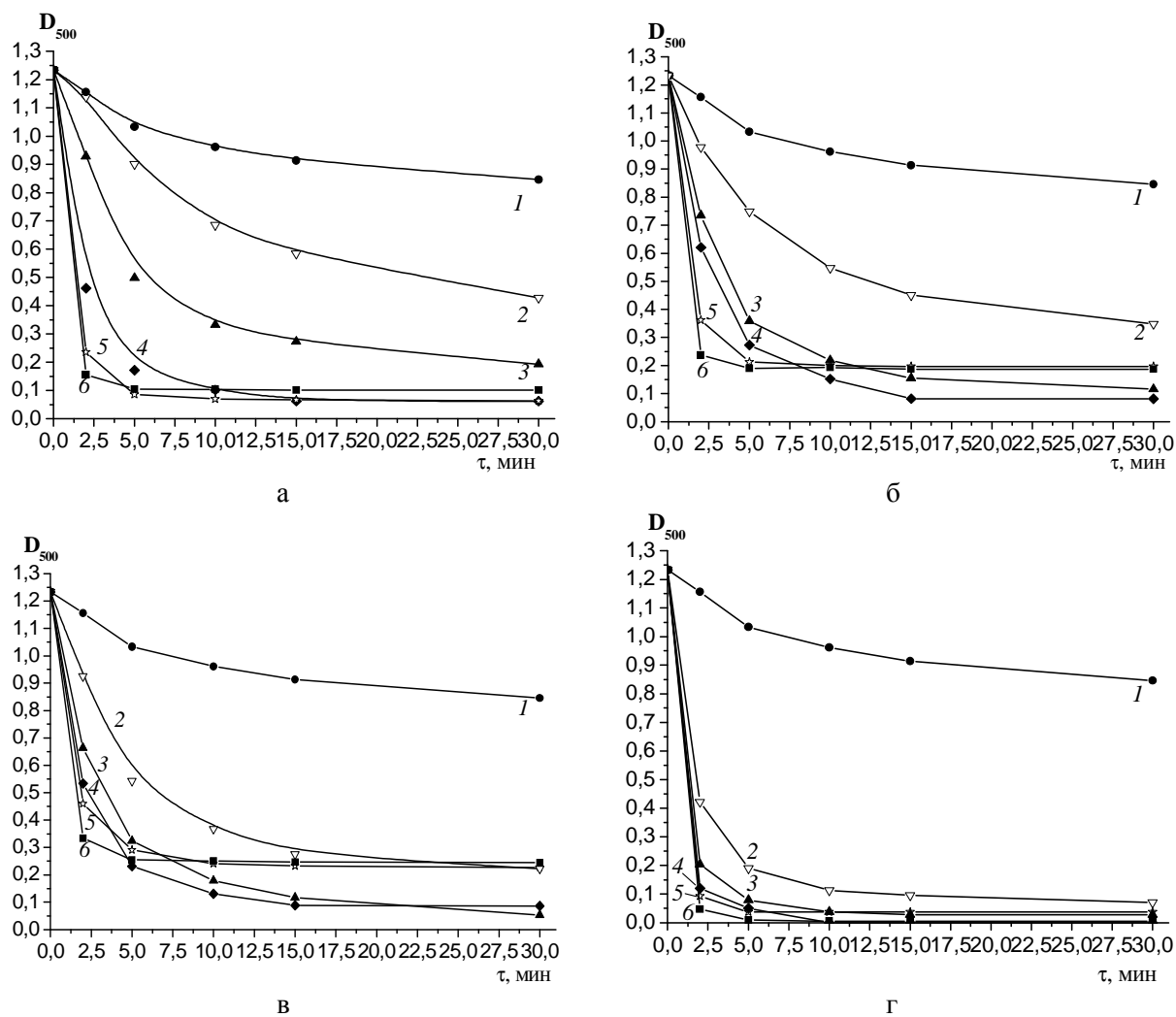
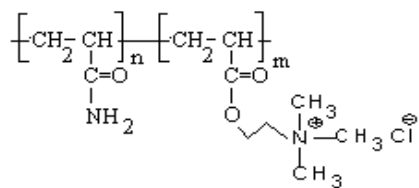


Рис. 3. Кинетические кривые флокуляции 0,1% каолиновых суспензий при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в присутствии различных доз (мг/г каолина): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0; 6 – 7,5 (а) катионного кукурузного восковидного крахмала ( $\text{CЗ}_{\text{кат}} = 0,18$ ), (б) катионного тапиокового крахмала ( $\text{CЗ}_{\text{кат}} = 0,18$ ), (в) катионного кукурузного крахмала ( $\text{CЗ}_{\text{кат}} = 0,17$ ), (г) катионного картофельного крахмала ( $\text{CЗ}_{\text{кат}} = 0,22$ )

Fig. 3. Kinetic curves of flocculation of 0.1% kaolin suspensions at  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the presence of various doses (mg/g of kaolin): 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.5; 5 – 5.0; 6 – 7.5 (a) cationic waxy corn starch ( $\text{DS}_{\text{кат}} = 0.18$ ), (б) cationic tapioca starch ( $\text{DS}_{\text{кат}} = 0.18$ ), (в) cationic corn starch ( $\text{DS}_{\text{кат}} = 0.17$ ), (d) cationic potato starch ( $\text{DS}_{\text{кат}} = 0.22$ )

На рис. 4 приведены зависимости эффективности флокуляции дисперсий каолина под действием различных доз катионных крахмалов по сравнению с синтетическим катионным флокулянт Zetag®8165 (N,N,N-триметил-2-[(1-оксо-2-пропенил)окс]этан аммоний хлорид), структурная формула которого имеет вид:



Видно, что, проявляя высокую эффективность по дестабилизации дисперсии каолина при

низкой дозе 0,5 мг/г<sub>каолин</sub>, Zetag® 8165 в отличие от исследуемых катионных крахмалов имеет узкую область флокуляции (0,5-1,0 мг/г<sub>каолин</sub>), что в значительной степени затрудняет управление процессом и повышает опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента. Такая активность синтетического флокулянта связана с тем, что он имеет очень высокие плотность заряда, молекулярную массу ( $\eta = 485\text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) и жесткость полимерного каркаса. Это позволяет ему быстро адсорбироваться по мостичному механизму на отрицательно заряженных частицах каолина, вызывая образование больших и плотных флокулов при низкой дозе реагента.

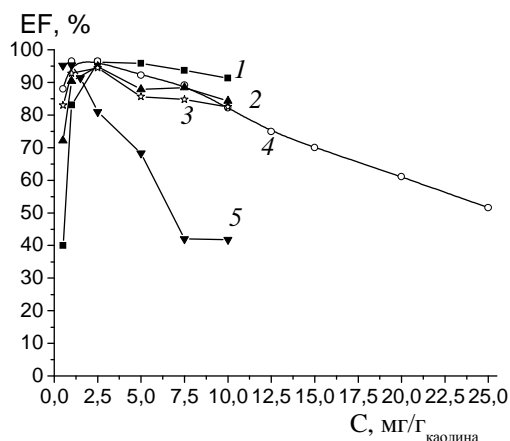


Рис. 4. Зависимость эффективности флокуляции 0,1% каолиновых суспензий ( $\tau_{\text{сед}} = 15$  мин,  $t = 20$  °С) от дозы различных катионных флокулянтов (1) катионного кукурузного восковидного крахмала ( $С_{\text{кат}} = 0,18$ ), (2) катионного тапиокового крахмала ( $С_{\text{кат}} = 0,18$ ), (3) катионного кукурузного крахмала ( $С_{\text{кат}} = 0,17$ ), (4) катионного картофельного крахмала ( $С_{\text{кат}} = 0,22$ ), (5) Zetag®8165

Fig. 4. The dependence of efficiency of flocculation of 0.1% kaolin suspensions ( $\tau_{\text{sed}} = 15$  min,  $t = 20$  °C) on doses of different cationic flocculants (1) of cationic waxy corn starch ( $DS_{\text{cat}} = 0.18$ ), (2) cationic tapioca starch ( $DS_{\text{cat}} = 0.18$ ), (3) cationic corn starch ( $DS_{\text{cat}} = 0.17$ ), (4) cationic potato starch ( $DS_{\text{cat}} = 0.22$ ), (5) Zetag®8165

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Prado H.J., Matulewicz M.C. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Europ. Polymer J.* 2014. V. 52. N 1. P. 53–75. DOI: 10.1016/2013.07.017.
2. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия. 1992. 192 с.
3. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Каз. гос. технол. ун-та. 1998. 39 с.
4. Pal S., Sen G., Ghosh S., Singh R.P. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides - Microwave assisted synthesis. *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. N 1. P. 336–342. DOI: 10.1016/2011.07.052.
5. Sen G., Kumar R., Ghosh S., Pal S. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch. *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. N 4. P. 822–831. DOI: 10.1016/2009.03.007.
6. Ghimici L., Nichifor M. Novel biodegradable flocculating agents based on cationic amphiphilic polysaccharides. *Biore Sour. Technol.* 2010. V. 101. N 22. P. 8549–8554. DOI: 10.1016/2010.06.049.
7. Wei Y., Cheng F., Zheng H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 74. N 3. P. 673–679. DOI: 10.1016/2008.04.026.
8. Zhang B., Su H., Gu X., Huang X., Wang H. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2013. V. 436. P. 443–449. DOI: 10.1016/2013.07.017.
9. Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юрштович Т.Л. Получение катионных крахмалов полусухим методом и их применение. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 83–88.

Таким образом, предложенный способ гетерогенной катионизации картофельного, тапиокового, кукурузного и восковидного кукурузного крахмалов позволяет получать высокозамещенные катионные крахмалы с сохранением гранулярной и минимальными изменениями надмолекулярной структур, которые образуют прозрачные вязкие коллоидные дисперсии в холодной воде. Исследование флокулянтных свойств синтезированных катионных крахмалов различного ботанического происхождения с использованием каолиновых суспензий в качестве модельных систем показало их высокую эффективность. После проведения промышленных испытаний на объектах по очистке сточных вод и других предприятиях, широко использующих синтетические флокулянты (обогащение руды, целлюлозно-бумажная, нефтегазодобывающая промышленности) они могут выступать перспективной заменой катионным флокулянтам на основе трудно биodeградируемых полиакриламидов, что снизит нагрузку на окружающую среду.

#### REFERENCES

1. Prado H.J., Matulewicz M.C. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Europ. Polymer J.* 2014. V. 52. N 1. P. 53–75. DOI: 10.1016/2013.07.017.
2. Abramova L.I., Baiyburdov T.A., Grigoryan E.P., Zil'berman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Polyacrylamide. M.: Khimiya. 1992. 192 p. (in Russian).
3. Myagchenkov V.A., Baran A.A., Bekturov E.A., Bulidorova G.V. Polyacrylamide flocculants. Kazan: Izd-vo Kaz. gos. tekhnol. un-ta. 1998. 39 p. (in Russian).
4. Pal S., Sen G., Ghosh S., Singh R.P. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides - Microwave assisted synthesis. *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. N 1. P. 336–342. DOI: 10.1016/2011.07.052.
5. Sen G., Kumar R., Ghosh S., Pal S. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch. *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. N 4. P. 822–831. DOI: 10.1016/2009.03.007.
6. Ghimici L., Nichifor M. Novel biodegradable flocculating agents based on cationic amphiphilic polysaccharides. *Biore Sour. Technol.* 2010. V. 101. N 22. P. 8549–8554. DOI: 10.1016/2010.06.049.
7. Wei Y., Cheng F., Zheng H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 74. N 3. P. 673–679. DOI: 10.1016/2008.04.026.
8. Zhang B., Su H., Gu X., Huang X., Wang H. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2013. V. 436. P. 443–449. DOI: 10.1016/2013.07.017.
9. Butrim S.M., Bil'dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L. Preparation of cationic starches with semi-dry method and their application. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 3. P. 83–88 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 21.12.2016

Принята к опубликованию (Accepted) 26.09.2017