

## ФЛОКУЛЯЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ЦИТРУСОВЫМ ПЕКТИНОМ

© В. Е. Проскурина, С. В. Шилова, Е. С. Кашина,  
А. П. Рахматуллина, Ю. Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015 г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68  
E-mail: v\_proskurina@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2019 г.  
После доработки 5 сентября 2019 г.  
Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

*Методом химического взаимодействия цитрусового пектина с катионным мономером — (1,2-эпокси-пропил)триэтиламмоний хлоридом в щелочной среде и под воздействием микроволнового излучения на реакторной системе СВЧ–ультразвуковой–ультрафиолетовый синтез синтезированы модифицированные полисахариды. Смешением водных растворов природных полисахаридов (пектина и модифицированного пектина с хитозаном) при комнатных условиях в соотношении 1:1 получены органические гибриды. На модельной дисперсной системе — суспензии диоксида титана в водной и водно-солевой средах в режиме свободного (нестесненного) оседания изучено влияние концентрации цитрусового пектина, его модифицированных образцов, хитозана и их органических гибридов на флокулирующие свойства. Проанализировано влияние ионной силы на конформационное состояние макромолекул полисахаридов и агрегацию частиц диоксида титана.*

Ключевые слова: природные биополимеры; модифицированные полисахариды; органические гибриды; диоксид титана; флокуляция

DOI: 10.31857/S0044461820020103

Разработка эффективных технологий управления агрегативной и седиментационной устойчивостью дисперсных систем с участием природных и синтетических полимеров актуальна для промышленных процессов, связанных с интенсификацией селективного разделения многокомпонентных систем различной природы [1]. Среди наиболее перспективных методов направленного регулирования устойчивости дисперсных систем является флокуляция, заключающаяся в агрегации частиц дисперсной фазы под действием высокомолекулярных соединений как органического, так и неорганического происхождения [2]. Особое внимание исследователей направлено на получение

биodeградируемых флокулянтов на основе природных полисахаридов, среди которых пектин и хитозан характеризуются широким набором функциональных свойств. Указанные природные биополимеры могут быть использованы для управления устойчивостью многокомпонентных дисперсных систем, эффективность которого во многом обусловлена оптимальным выбором полимерных реагентов для решения конкретной технологической задачи: либо путем химической модификации биополимера, либо путем составления на его основе многокомпонентных флокуляционных композиций — гибридов [3–5]. Важным фактором перспективности использования данных

материалов является практически неограниченная сырьевая база полисахаридов. Несмотря на устоявшиеся преимущества, природные полимеры имеют ряд недостатков, связанных с их физико-химическими свойствами [6–8], для преодоления которых и придания биополимерам многофункциональности и универсальности целесообразна химическая функционализация, обеспечивающая новые возможности для их конкретных применений [9]. Модификация природных полисахаридов [10] позволяет ввести функциональные группы в основную цепь полисахарида для усиления таких свойств, как гидрофильность, заряд макромолекулы полимера, комплексообразующая и флокулирующая способности, реологические свойства [11–15].

Ранее в работе [16] с целью расширения ассортимента флокулирующих систем нами была проведена химическая модификация амилопектина с участием катионного мономера — (1,2-эпоксипропил)триэтиламмоний хлорида.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе модифицированного цитрусового пектина, получении органических гибридов на основе полисахаридов (пектина, его модифицированных образцов, хитозана) и изучении влияния концентрации полученных образцов на флокулирующие свойства в отношении модельной дисперсной системы — суспензии диоксида титана.

### Экспериментальная часть

Исходными полимерными объектами служили природные полисахариды: низкоэтерифицированный цитрусовый пектин с молекулярной массой  $M = 23\ 000$ , степенью этерификации 10% (Sigma-Aldrich, Германия) и хитозан с молекулярной массой  $M = 38\ 000$ , степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково). Синтезированные модифицированные пектины (А1, А2 и А3) были охарактеризованы по молекулярной массе  $M$  и концентрации ионогенных звеньев  $\beta$ , равных соответственно: А1 —  $M = 32\ 000$ ,  $\beta = 21$  мол%, А2 —  $M = 34\ 000$ ,  $\beta = 25$  мол%, А3 —  $M = 38\ 000$ ,  $\beta = 45$  мол%.

Синтез модифицированных образцов цитрусового пектина проводили двумя способами: с использованием микроволнового излучения в присутствии и в отсутствие катализатора и химической модификацией пектина катионным мономером.

Синтез модифицированного цитрусового пектина с использованием микроволнового излучения с добавкой и без добавки катализатора аммоний-церия нитрата осуществляли в реакторной системе

СВЧ–ультразвуковой–ультрафиолетовой синтез. Необходимое количество акриламида (5 г) растворяли в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и приливали к 40 см<sup>3</sup> водного раствора пектина концентрацией 2.5 мас%. Полученный раствор тщательно перемешивали в течение 15 мин с целью получения гомогенной системы, затем переносили в химический стакан (объем 1000 см<sup>3</sup>) и подвергали микроволновому облучению при мощности 800 Вт в течение 7 мин. Микроволновое излучение периодически приостанавливалось (при начальных признаках кипения) и возобновлялось (после охлаждения) при частых интервалах. Температуру реакционной смеси поддерживали ~65°C, что было необходимо для сведения к минимуму протекания параллельной реакции образования гомополимера, а также для предотвращения термоокислительной деструкции полимера.

Реакционную смесь охлаждали и выдерживали в течение 12 ч для завершения реакции модификации. Выделение сополимера осуществляли двукратным переосаждением в ацетоне. Осадок сополимера сушили в термошкафу с горячим воздухом до постоянной массы, измельчали и просеивали. Данным методом был получен образец А1 без участия катализатора. Образец А2 синтезировали внесением в реакционную смесь расчетного количества (0.3 г) аммоний-церий нитрата в качестве катализатора. Модифицированный образец А3 был получен методом химического взаимодействия пектина с катионным мономером — (1,2-эпоксипропил)триэтиламмоний хлоридом в щелочной среде методом, подробно описанным в работе [16].

Концентрацию ионогенных звеньев  $\beta$  в макромолекулах полимеров рассчитывали по формуле [17]

$$\beta = \frac{19(V - V_0)N}{0.01cq - 0.023(V - V_0)N}, \quad (1)$$

где  $V$  и  $V_0$  — объемы растворов титранта NaOH соответственно для рабочей и холостой проб (см<sup>3</sup>),  $N$  — молярность титранта,  $c$  — концентрация раствора полисахарида (%),  $q$  — объем титруемого раствора полисахарида (см<sup>3</sup>).

Органические гибриды на основе природных полисахаридов получали методом, основанным на смешении водных растворов полимеров — пектина, его модифицированных образцов и хитозана при комнатных условиях в оптимальных соотношениях 1:1 (КА, КА1, КА2, КА3) [16].

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в спектральном диапазоне 375–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в таблетках

с КВг. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам.\*

Средний размер частиц и величину  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS, оснащенный гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения DTS Application Software (Malvern Instruments). Определение  $\zeta$ -потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

Вискозиметрический анализ растворов полимеров проводили на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра  $0.54 \cdot 10^{-3}$  м. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1.5% и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости  $\eta_{уд}/c$ . Молекулярную массу исходного цитрусового пектина (А), его модифицированных образцов (А1–А3), хитозана (К) определяли с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ , где  $[\eta]$  — предельное число вязкости. Для устранения полиэлектролитного эффекта при определении  $[\eta]$  в качестве растворителя использовали водный раствор 0.5 М КВг.

По данным вискозиметрии рассчитывали параметр  $\psi$ , учитывающий влияние присутствия электролита в дисперсионной среде на конформационное состояние макромолекул полисахаридов [17]:

$$\psi = \frac{\eta_{уд}/c(I)}{\eta_{уд}/c(I=0)}. \quad (2)$$

Для количественной оценки селективных взаимодействий полимеров, образующих органический гибрид, использовали параметр  $F$  [17]:

$$F = \left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{\text{экс}} \left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{\text{расч}}^{-1} - 1. \quad (3)$$

Расчетные значения чисел вязкости  $\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{\text{расч}}$  при условии аддитивного вклада каждого компонента смеси полимеров получали из следующего соотношения [17]:

$$\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{\text{расч}} = W_A \left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_A + (1 - W_A) \left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_K, \quad (4)$$

где  $W_A$  и  $W_K = 1 - W_A$  — массовые доли компонентов А и К в бинарной смеси, рассчитываются по формулам

$$W_A = \frac{[A]}{[A] + [K]} \text{ и } W_K = \frac{[K]}{[A] + [K]}.$$

При изучении процесса флокуляции в режиме свободного (нестесненного) оседания использовали модельную дисперсную систему — суспензию  $\text{TiO}_2$  со средним размером частиц  $R_{\text{ср}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$  м и  $\zeta$ -потенциалом, равным  $-11$  мВ. Результаты гранулометрического анализа суспензии  $\text{TiO}_2$  свидетельствуют о сравнительно небольшой степени полидисперсности (минимальный и максимальный размеры частиц дисперсной фазы соответственно  $R_{\text{min}} = 0.44 \cdot 10^{-6}$  м,  $R_{\text{max}} = 4.2 \cdot 10^{-6}$  м). Выбор данной модельной дисперсной системы обусловлен ее стабильными характеристиками по средним размерам, полидисперсности по размерам и физико-химическим свойствам поверхности раздела фаз у частиц.

Для оценки седиментационной устойчивости дисперсной системы в присутствии полимеров в качестве количественного критерия использовали интегральный флокулирующий эффект  $D$ , рассчитываемый по формуле [17]

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1, \quad (5)$$

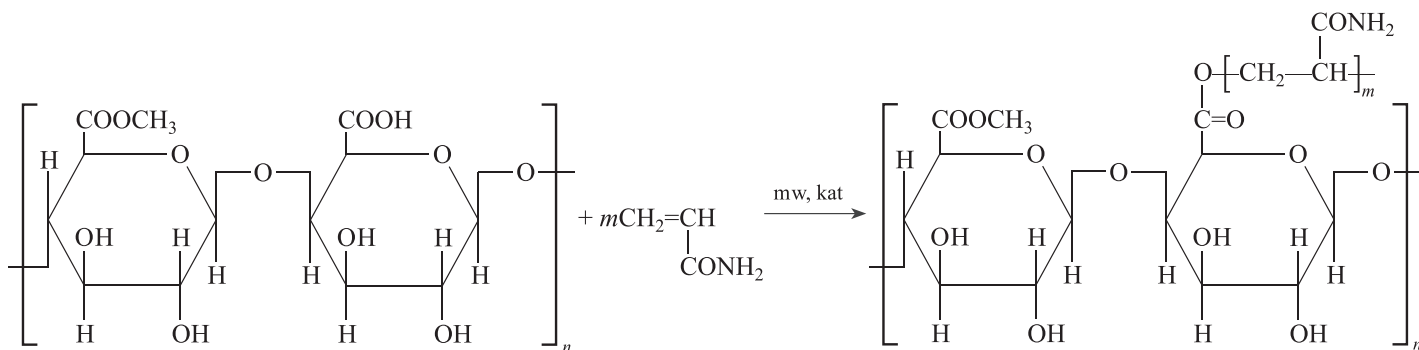
где  $\bar{u}_i$ ,  $\bar{u}_0$  — средние скорости седиментации (расчеты проведены для фиксированных значений безразмерного параметра  $\frac{m(t)}{m_{\text{max}}} = 0.7$ , где  $m(t)$  и  $m_{\text{max}}$  — соответственно текущие и максимально достигнутые в конкретном эксперименте массы осадков на чашечке седиментометра,  $t$  — время экспозиции) суспензии соответственно в присутствии полимерного флокулянта и в его отсутствие.

## Обсуждение результатов

Реакция модификации пектина с использованием микроволнового излучения (mw) с добавкой аммоний-церия нитрата (kat) в качестве катализатора проходила по схеме на с. 72.

В ИК-спектре образца исходного цитрусового пектина присутствуют следующие характеристические полосы поглощения:  $3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3423 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания О–Н-группы (положение и ширина полосы объясняются не только наличием большого количества свободных гидроксильных групп, но и их ассоциацией при образо-

\* Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.



вании водородных связей); полоса с максимумом при  $2936\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания C–H-связей;  $1746\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания карбонильной группы  $>\text{C}=\text{O}$ , связанной с метоксильными группами;  $1620$  и  $1442\text{ см}^{-1}$  — асимметричные и симметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$ ; в интервале  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  располагается интенсивная полоса с максимумами при  $1102$ ,  $1050$  и  $1016\text{ см}^{-1}$ . Первая полоса отвечает асимметричным валентным колебаниям простой эфирной группы  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , две другие — валентным колебаниям (C–C, C–O) пиранозных колец.

В спектре продукта модификации пектина акриламидом (образец А1) валентные колебания O–H- и (или) N–H-связей, связанных водородными связями, проявляются в виде полосы с максимумом при  $3404\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям C–H-связей, сдвигается в коротковолновую область ( $2932\text{ см}^{-1}$ ). Исчезает пик в области валентных колебаний карбонила карбоксильной группы ( $1746\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о прививке акриламида по карбоксильной группе.

Наряду с изменением интенсивности и смещением полос наблюдается и возникновение новых полос поглощения. Амидная группа характеризуется прежде всего двумя полосами поглощения — валентных колебаний связи  $>\text{C}=\text{O}$  (полоса Амид I) и деформационных колебаний N–H-связи (полоса Амид II). На спектрах амидов\* валентные колебания связи  $>\text{C}=\text{O}$  наблюдаются в области  $1690\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  [18]. В спектре модифицированного образца первая амидная полоса проявляется в виде полосы при  $1673\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания N–H-связей (полоса Амид II) отмечаются в виде пика при  $1610\text{ см}^{-1}$ . Новая полоса при  $1431\text{ см}^{-1}$  объясняется валентными колебаниями C–N-связей. На ИК-спектре продукта

модификации образца А2 также отмечается появление характерных амидных полос.

При модификации пектина методом химического взаимодействия с катионным мономером — (1,2-эпоксипропил)триэтиламмоний хлоридом протекают радикальные и ионные реакции с участием реакционноспособных гидроксильных групп [16]. Для образца А3 основные изменения наблюдаются в области валентных колебаний O–H-групп (максимум при  $3361\text{ см}^{-1}$ ) и колебаний карбоксильных групп. Аналогично образцам А1, А2, отсутствует полоса с максимумом поглощения при  $1746\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к валентным колебаниям карбонильной группы в эфирной форме. Полосы поглощения, свидетельствующие о наличии свободных карбоксильных групп  $\text{COO}^-$ , проявляются при  $1636$  и  $1474\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные данные ИК-спектроскопии, подтверждающие получение модифицированных образцов пектина, обсуждались в работах [19–21].

Органические гибриды были синтезированы путем смешения водных растворов природных полисахаридов — пектина и его модифицированных образцов и хитозана при комнатных условиях в оптимальных соотношениях 1:1 (КА, КА1, КА2, КА3), имеющих широкий спектр функциональности в характере воздействия на агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсных систем.

Учитывая, что флокулирующее действие полимерных добавок зависит от ряда факторов (характеристик частиц дисперсной фазы, химической природы повторяющихся звеньев, состава макромолекул полимера и его концентрации, от совокупности химических, физико-химических и физических свойств дисперсионной среды — pH, природы и ионной силы электролита, наличия и природы поверхностно-активных веществ и др. [22, 23]), провели сравнительный анализ флокулирующих показателей индивидуальных природных полимеров и модифицированных образцов пектина в режиме свободного оседания в водной и водно-солевой средах. На рис. 1, а, б показано изменение флокулирующего эффекта для индивидуальных

\* Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 169–194.

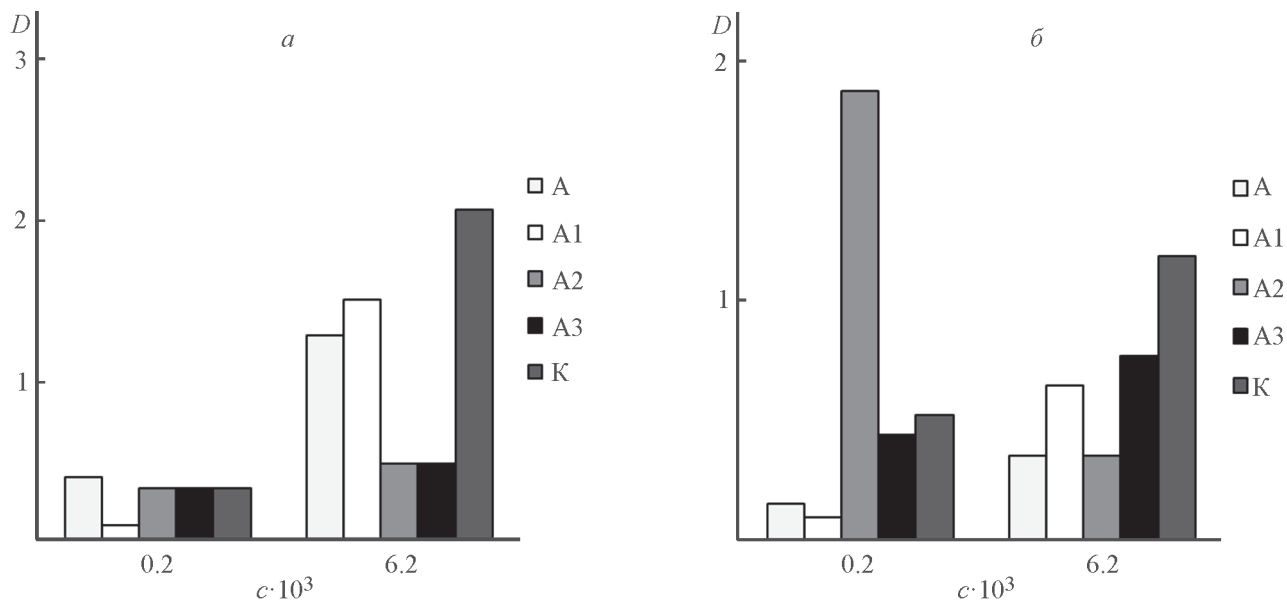


Рис. 1. Изменение флокулирующего эффекта для индивидуальных образцов (А, А1, А2, А3, К) при минимальной концентрации  $c_{\min} = 2 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-3</sup> и максимальной  $c_{\max} = 6.4 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-3</sup> в водной среде ( $I = 0$ ) (а) и в водно-солевой ( $I = 0.06$  моль·л<sup>-1</sup>) (б).

образцов при минимальной и максимальной концентрациях введенных полимерных добавок. Для объяснения заметного различия в значениях параметра  $D$  у анализируемых образцов необходимо учитывать специфику механизма флокуляции.

На основании представлений Флори [24] при низких концентрациях полимера в растворе отсутствует перекрывание клубков макромолекул, и плотность

сегментов во всех точках раствора одинакова. Для систем, в которых используется «хороший» растворитель, характерно формирование сильнонабухших, перекрывающихся клубков из макромолекул полимеров, что приводит к появлению флуктуаций плотности сегментов в пространстве. С учетом отрицательного заряда частиц  $\text{TiO}_2$  ( $\zeta$ -потенциал =  $-11$  мВ) и одноименного знака заряда у природных полисахаридов

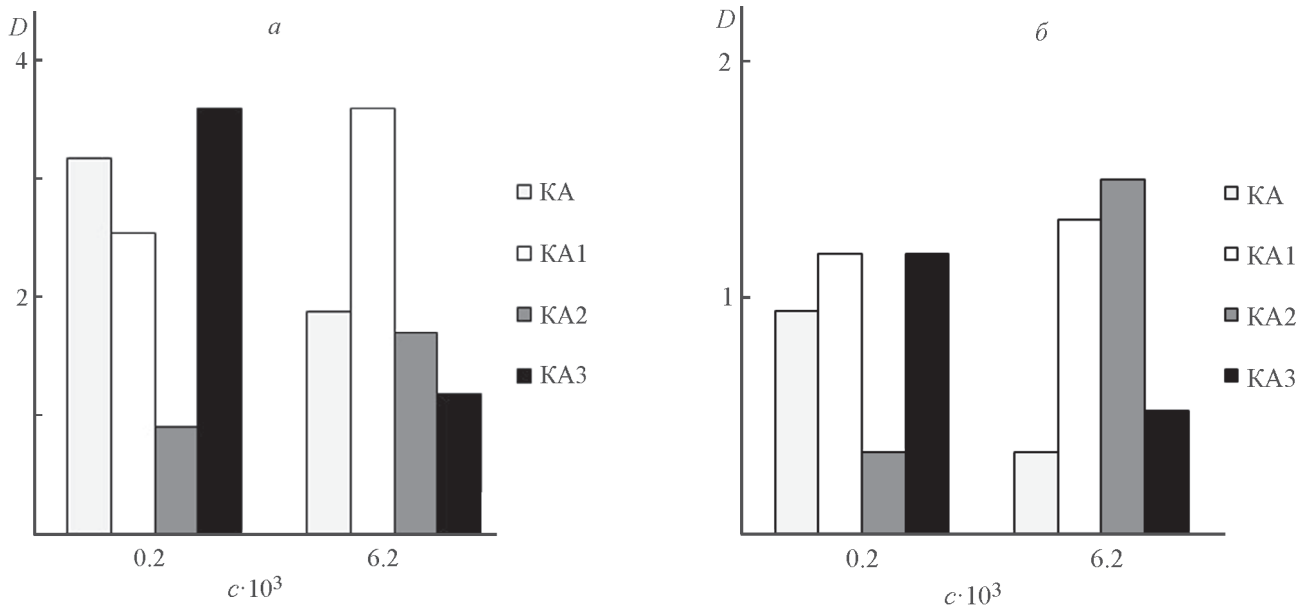


Рис. 2. Изменение флокулирующего эффекта для гибридных образцов (КА, КА1, КА2, КА3) при минимальной концентрации  $c_{\min} = 2 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-3</sup> и максимальной  $c_{\max} = 6.4 \cdot 10^{-2}$  кг·м<sup>-3</sup> в водной среде ( $I = 0$ ) (а) и в водно-солевой ( $I = 0,06$  моль·л<sup>-1</sup>) (б).

(А, А1, А2, А3) механизм процесса флокуляции в анализируемой системе мостичный.

Помимо индивидуальных природных полисахаридов на современном уровне исследований хорошо зарекомендовали себя органические гибриды, привлекая повышенное внимание исследователей благодаря их высокой производительности и более низкой стоимости. При сопоставительном анализе значений флокулирующих эффектов (рис. 2, а, б) для анализируемых гибридных образцов в водной среде отмечены высокие величины параметра  $D = 3.8$  (КА3) при минимальной концентрации вводимой добавки и  $D = 3.8$  (КА1) при максимальной концентрации. Переход из области  $I = 0$  в  $I = 0.06$  моль·л<sup>-1</sup> сопровождается снижением параметра  $D$  до величины 1.4. Данные результаты подтверждаются размерами агрегатов, сформированных гибридными образцами КА1 и КА3:  $I = 0$ ,  $d = 2.3 \cdot 10^{-6}$  м;  $I = 0.06$  моль·л<sup>-1</sup>,  $d = 1.1 \cdot 10^{-6}$  и  $d = 1.3 \cdot 10^{-6}$  м соответственно.

Наличие в дисперсионной среде электролита и его концентрация сказываются на конформационном состоянии макромолекул природных полисахаридов. Характер данного влияния можно оценить с помощью параметра  $\psi$ , рассчитываемого по уравнению (2). В области низких величин ионных сил наблюдается снижение параметра  $\psi$  для образцов А, А1, А3 (рис. 3). При увеличении концентрации электролита преобладающим становится эффект ослабления электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами вдоль по цепи макромолекулы (для образцов А — отрицательных, для К — положительных), что приводит к перехо-

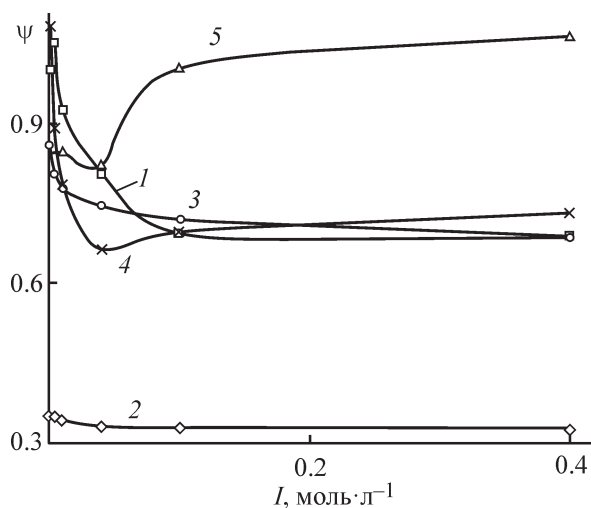


Рис. 3. Зависимость параметра  $\psi$  от величины ионной силы для индивидуальных образцов А (1), А1 (2), А2 (3), А3 (4), К (5).

$$[A] = [A1] = [A2] = [A3] = [K] = 1\%.$$

Обобщенные данные по параметру оценки селективных взаимодействий полимеров, образующих органический гибрид

Обозначение органического гибрида	Значение $F$ при концентрации, кг·м <sup>-3</sup>		
	10	5	2.5
КА	-0.910	-0.884	-0.870
КА1	0.004	0.427	1.18
КА2	0.060	0.246	0.213
КА3	0.680	0.819	1.19

ду макромолекул полимеров из развернутых к более свернутой конформации макромолекулярных клубков. Подтверждением служат данные вискозиметрического анализа для образцов полисахаридов (рис. 3, кривые 1, 3–5). Иной характер зависимости параметра  $\psi = f(I)$  наблюдается для образца А2 на рис. 3 (кривая 2) — для него влияние ионной силы на числа вязкости, а значит, и на размеры макромолекул проявляется в минимальной степени.

Для подтверждения эффективности процесса флокуляции суспензии  $TiO_2$  с участием гибридных образцов необходимы данные о взаимодействии их компонентов в водных растворах. В настоящей работе мы оценивали возможность такого взаимодействия по данным вискозиметрического анализа, полагая постоянство суммарной концентрации природных полисахаридов  $[A] + [K] = \text{const}$ . Тогда, применяя к анализируемой системе правило аддитивности вклада полимеров А и К в число вязкости бинарной смеси, расчетные значения  $\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{\text{расч}}$  находили по соотношению (4). Затем проводили расчет параметра  $F$  по уравнению (3).

Условие  $F = 0$  свидетельствует об отсутствии существенных взаимодействий полимеров, образующих органический гибрид. Если  $F > 0$ , то полимеры взаимодействуют между собой, при этом гетероконтакты между макромолекулами хитозана и модифицированного пектина приводят к повышению эффективных размеров макромолекулярных клубков, т. е. среднеквадратичные размеры макромолекул природных полисахаридов  $(\overline{R^2})_K^{0.5}$  и  $(\overline{R^2})_A^{0.5}$  увеличиваются. Этот результат коррелирует с данными седиментационного анализа. Условие  $F < 0$  свидетельствует о сжатии макромолекулярных клубков в присутствии макромолекул другого сорта, а значит, среднеквадратичные размеры макромолекул  $(\overline{R^2})_K^{0.5}$  и  $(\overline{R^2})_A^{0.5}$  при этом уменьшаются. Указанный вариант селективных взаимодействий отмечен для органического гибрида КА,

поскольку для трех концентраций значения параметра  $F$  отрицательны (см. таблицу).

Таким образом, синтезированные флокулирующие системы на основе модифицированного пектина и хитозана можно рассматривать как новые полифункциональные материалы для селективного разделения многокомпонентных модельных и реальных дисперсных систем.

### Выводы

1. Синтезированы модифицированные образцы пектина методами химического взаимодействия цитрусового пектина с катионным мономером — (1,2-эпоксипропил)триэтиламмоний хлоридом и под воздействием микроволнового излучения на систему пектин–акриламид на установке СВЧ–ультразвуковой–ультрафиолетовый синтез.

2. Установлен мостичный механизм флокуляции модельной суспензии диоксида титана с участием образцов пектина в водной и водно-солевой средах.

3. Уменьшение размеров агрегатов, сформированных гибридными образцами КА1 и КА3, ведет к повышению флокулирующего эффекта.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№18-03-00099).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Проскурина Виктория Евгеньевна*, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0138-4774>

*Шилова Светлана Владимировна*, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0887-8251>

*Кашина Елена Сергеевна*, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3156-4565>,

*Рахматуллина Алевтина Петровна*, д.т.н., с.н.с., профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1417-8964>

*Галяметдинов Юрий Геннадьевич*, д.х.н., проф., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9128-0700>

### Список литературы

- [1] Zhang J., Sun W., Gao Z., Niu F., Wang L., Zhao Y., Gao Y. Selective flocculation separation of fine hematite from quartz using a novel grafted copolymer flocculant // *Minerals*. 2018. V. 8. N 6. P. 227–238. <https://doi.org/10.3390/min8060227>
- [2] Abiola O. N. Polymers for coagulation and flocculation in water treatment // *Polym. Mater. Clean Water*. 2019. P. 77–92. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-00743-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-00743-0_4)
- [3] Chen L., Liu C., Sun Y., Sun W., Xu Y., Zheng H. Synthesis and characterization of ampholytic flocculant CPCTS-gP (CTA-DMDAAC) and its flocculation properties for microcystis aeruginosa removal // *Processes*. 2018. V. 6. N 5. P. 54–68. <https://doi.org/10.3390/pr6050054>
- [4] Salehizadeh H., Yan N., Farnood R. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants // *Biotechnol. Advances*. 2018. V. 36. N 1. P. 92–119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- [5] Liu Z., Wei H., Li A., Yang H. Evaluation of structural effects on the flocculation performance of a co-graft starch-based flocculant // *Water Res.* 2017. V. 118. P. 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.032>
- [6] Azmeera V., Tungala K., Adhikary P., Kumar K., Krishnamoorthi S. Solution and microwave assisted synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin grafted polyacrylamide: Water treatment and in-vitro drug release study // *Int. J. Biol. Macromolecules*. 2017. V. 104. P. 1204–1211. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.111>
- [7] Pal P., Pandey J. P., Sen G. Synthesis, characterization and flocculation studies of a novel graft copolymer towards destabilization of carbon nano-tubes from effluent // *Polymer*. 2017. V. 112. P. 159–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.059>
- [8] Bal T., Swain S. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted polymeric blend of fenugreek seed mucilage-Polyvinyl alcohol (FSM-PVA-g-PAM) and its characterizations as tissue engineered scaffold and as a drug delivery device // *DARU J. Pharm. Sci.* 2019. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s40199-019-00237-8>

- [9] *Nichifor M., Zhu X.* The use of N-alkylacrylamide-styrene copolymers as thermally reversible dispersants/flocculants for emulsions and suspensions // *Colloid Polym. Sci.* 2003. V. 281. P. 1034–1039. <https://doi.org/10.1007/s00396-003-0872-7>
- [10] *Kumar D., Pandey J., Raj V., Kumar P.* A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications // *Open Med. Chem. J.* 2017. V. 11. N 1. P. 109–126. <https://doi.org/10.2174/1874104501711010109>
- [11] *Ahmad N. H., Mustafa S., Man Y. B. C.* Microbial polysaccharides and their modification approaches: a review // *Int. J. Food Properties.* 2015. V. 18. P. 332–347. <https://doi.org/10.1080/10942912.2012.693561>
- [12] *Tungala K., Adhikary P., Azmeera V., Kumar K., Krishnamoorthi S.* Dendritic star polymer of polyacrylamide based on a  $\beta$ -cyclodextrin trimer: A flocculant and drug vehicle // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 611–618. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02599D>
- [13] *Ren K., Du H., Yang Z., Tian Z., Zhang X., Yang W., Chen J.* Separation and sequential recovery of tetracycline and Cu(II) from water using reusable thermoresponsive chitosan-based flocculant // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2017. V. 9. P. 10266–10275. <https://doi.org/10.1021/acsmi.7b00828>
- [14] *Lu X., Xu Y., Sun W., Sun Y., Zheng H.* UV-initiated synthesis of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation efficiency for algal removal // *Sci. Total Environment.* 2017. V. 609. P. 410–418. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.192>
- [15] *Peng S., Jiang G., Li X., Yang L., Liu F., He Y.* Flocculation of submicron particles in water-based drilling fluids by CMC-g-DMDAAC // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 162. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.036>
- [16] *Проскурина В. Е., Шаброва Е. С., Рахматуллина А. П., Галяметдинов Ю. Г.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 10. С. 1378–1384 [*Proskurina V. E., Shabrova E. S., Rakhmatullina A. P., Galyametdinov Yu. G.* Synthesis of modified pectin and its flocculating properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 10. P. 1659–1665. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100202>].
- [17] *Проскурина В. Е., Галяметдинов Ю. Г.* Современные проблемы теории и практики процессов флокуляции с участием полимер-неорганических гибридов: Монография. Мин-во образ. и науки РФ, КНИТУ. Казань: КНИТУ, 2015. С. 53, 59.
- [18] *Mishra R. K., Sutar P. B., Singhal J. P., Banthia A. K.* Graft copolymerization of pectin with polyacrylamide // *Polymer-Plastics Technol. and Eng.* 2007. V. 46. N 11. P. 1079–1085. <https://doi.org/10.1080/03602550701525164>
- [19] *Işıkkan N., Tokmak Ş.* Microwave based synthesis and spectral characterization of thermo-sensitive poly (N, N-diethylacrylamide) grafted pectin copolymer // *Int. J. Biol. Macromolecules.* 2018. V. 113. P. 669–680. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.155>
- [20] *Chauhan K., Kumar R., Kumar M., Sharma P., Chauhan G. S.* Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition // *Desalination.* 2012. V. 305. P. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.042>
- [21] *Singha R. P., Palb S., Rana V. K., Ghorai S.* Amphoteric amylopectin: A novel polymeric flocculant // *Carbohydrate Polym.* 2013. V. 91. P. 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.024>
- [22] *Mohd-Salleh S. N. A., Mohd-Zin N. S., Othman N.* Review of wastewater treatment using natural material and its potential as aid and composite coagulant // *Sains Malaysiana.* 2019. V. 48. P. 155–164. <https://dx.doi.org/10.17576/jsm-2019-4801-18>
- [23] *Vajihinejad V., Soares J. B.* Monitoring polymer flocculation in oil sands tailings: A population balance model approach // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.039>
- [24] *Everaers R., Grosberg A. Y., Rubinstein M., Rosa A.* Flory theory of randomly branched polymers // *Soft Matter.* 2017. V. 13. P. 1223–1234. <https://doi.org/10.1039/C6SM02756C>