

Cationic starch as a flocculating agent in the wastewater treatment industry - A review

Reza Mohammadi Berenjgani¹, Reza Darvishi^{2,*}, Zhila Bighami³, Marzieh Kheibari⁴,
Alireza Niknam⁵, Ghasem Payam³

1- Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran

2- Crystal Growth Lab, Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Meshkindasht, Alborz, Iran

3- Faculty of Polymer Engineering, Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, New Town of Sahand, Tabriz, Iran

4- Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

5- Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Starch and its derivatives have proven their usefulness in flocculation processes. Among these derivatives, cationic starch has been widely used in the water treatment industry as a suspending agent and surface adsorption processes. Cationic starch is synthesized by adding chemical materials with certain cationic groups to natural starch. Cationic starches have long been used as additives in papermaking to improve mechanical strength and provide better and faster shelf-life properties. This review briefly discusses the recent studies on the synthesis, structure and mechanism of surface adsorption in cationic starch flocculants. The most important use of flocculants is in water purification. Water treatment facilities use coagulants to neutralize charged particles suspended in water. This study also describes conventional synthetic processes and cation substitutions of cationic starches and addresses their current and potential applications in flocculation. In addition, the effect of structural and operational parameters on the mechanism and extent of cationic starch surface adsorption has been investigated, especially in the case of microorganisms. All the mentioned studies have been investigated with the aim of expressing the high ability of cationic starches in the direction of flocculation and wastewater treatment with efficient and cost-effective performance.

Keywords

Cationic starch, Flocculant, Surface adsorption, Microorganisms, Wastewater treatment

Article history:

Received: 21-08-2023

Accepted: 11-12-2023

Corresponding author:

* r.darvishi@merc.ac.ir

مروری بر نشاسته کاتیونی به عنوان عامل لخته‌ساز در صنعت تصفیه پساب

رضا محمدی برنجگانی^۱، رضا درویشی^{۲*}، ژیلا بیغمی^۳، مرضیه خیبری^۴، علیرضا نیکنام^۵، قاسم پیام^۳

۱- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۲- پژوهشگاه رشد بلور، دانشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت، البرز، ایران

۳- دانشکده مهندسی پلیمر، بخش مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۴- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۵- گروه مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

نشاسته و مشتقات آن سودمندی خود را در فرآیندهای لخته‌سازی ثابت کرده‌اند. در میان این مشتقات، نشاسته کاتیونی به طور گسترده در صنعت تصفیه آب به عنوان عامل تعلیق‌کننده و فرایندهای جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌است. نشاسته کاتیونی با افزودن مواد شیمیایی دارای گروه‌های کاتیونی معین به نشاسته طبیعی تهیه می‌شود. نشاسته‌های کاتیونی مدت‌ها به عنوان افزودنی در ساخت کاغذ مورد استفاده قرار گرفته‌است تا استحکام مکانیکی را بهبود بخشد و ویژگی‌های ماندگاری بهتر و سریع‌تر را فراهم سازد. این بررسی، مطالعات اخیر در مورد تهیه، ساختار و سازوکار جذب سطحی در لخته‌سازهای نشاسته کاتیونی را به طور خلاصه مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. مهم‌ترین کاربرد لخته‌سازها در تصفیه آب می‌باشد. تاسیسات تصفیه آب از مواد منعقدکننده برای خنثی‌سازی ذرات باردار معلق در آب استفاده می‌کنند. این مطالعه همچنین فرآیندهای تهیه‌ی متعارف و استخلافات کاتیونی نشاسته‌های کاتیونی را توصیف می‌کند و به کاربردهای فعلی و بالقوه آنها در لخته‌سازی می‌پردازد. علاوه بر این، تاثیر پارامترهای ساختاری و عملیاتی در سازوکار و میزان جذب سطحی نشاسته کاتیونی به طور خاص در مورد ریزاندامگان‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. همه مطالعات ذکر شده با هدف بیان توانایی بالای نشاسته‌های کاتیونی در جهت لخته‌سازی و تصفیه پساب با عملکردی مناسب و مقرون به صرفه مورد بررسی قرار گرفته‌است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۵/۳۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۹/۲۰

نشاسته کاتیونی، لخته‌ساز، جذب سطحی، ریزاندامگان، تصفیه پساب

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

فلوکولانت (Flocculant) لخته‌ساز یا منعقدکننده‌ها مواد شیمیایی هستند که با ایجاد لخته، موجب رسوب مواد ناخواسته و زاید در یک محلول می‌شوند [۱-۳]. لخته‌سازی یک روش برای تصفیه آب می‌باشد که در آن لخته‌ساز به صورت افزودنی به پساب یا آب آلوده اضافه می‌شود و باعث ته‌نشین شدن ذرات کلوئیدی و کوچک درون آب می‌شود. این فرایند همچنین می‌تواند به صورت خود به خودی یا با افزودن یک ماده تسریع کننده انجام شود اما اگر در طی فرایند، ذرات ناخالص موجود در آب به هم متصل شوند، فرایند تصفیه فیزیکی آن‌ها آسان می‌شود [۴-۶]. مهم‌ترین کاربرد لخته‌سازها در تصفیه آب می‌باشد، تاسیسات تصفیه آب از مواد منعقدکننده برای خنثی‌سازی ذرات باردار معلق در آب استفاده می‌کنند. بنابراین می‌توان از لخته‌ساز آنیونی، کاتیونی یا دی‌فلوکولانت استفاده کرد [۷]. لخته‌ساز یک فرایند تجمع ذرات دو مرحله‌ای است که در آن تعداد زیادی ذرات کوچک تعداد محدودی لخته‌های بزرگ را تشکیل می‌دهند [۸]. در صنایع معدنی بخش عمده عملیات بازیابی آب، توسط تغلیظکننده‌ها انجام می‌شود. تغلیظکننده یک تانک استوانه‌ای است که در آن به کمک نیروی ثقل و در اثر اختلاف چگالی، جداسازی ماده جامد از آب انجام می‌شود [۹]. با توجه به اینکه ذرات با ابعاد ریزدانه به دلیل داشتن بار الکتریکی هم‌نام، همدیگر را دفع کرده و ته‌نشین نمی‌شوند، بنابراین برای افزایش اختلاف چگالی و به دنبال آن افزایش سرعت ته‌نشینی ذرات از مواد پلیمری به نام لخته‌ساز استفاده می‌شود [۱۰-۱۳].

در تصفیه انواع پساب، طیف گسترده‌ای از لخته‌سازها مورد استفاده قرار می‌گیرد که به طور کلی، می‌توان آن‌ها را به دو دسته آلی و غیر آلی طبقه‌بندی کرد. ترکیبات غیر آلی معمولاً نمک‌های فلزی هستند که به طور معمول آلومینیوم یا آهن می‌باشند (بیشترین استفاده از آن‌ها سولفات آلومینیوم، سولفات آهن و کلرید آهن است) و ترکیبات آلی پلیمرها (پلی‌الکترولیت‌ها) هستند که شامل طیف گسترده‌ای از ترکیبات ماکرومولکولی محلول در آب با منشأ طبیعی یا مصنوعی می‌باشند که خاصیت افزایش لخته‌شدن ذرات معلق را دارند [۱۰، ۱۴-۱۶]. در دهه ۸۰ میلادی، منعقدکننده‌هایی به نام پیش‌پلیمرهای نمک-فلزی^۱ تولید شدند که در این میان یکی از مهم‌ترین آن‌ها پلی‌آلومینیوم کلراید می‌باشد که در فرایند لخته‌سازی طی سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌است.

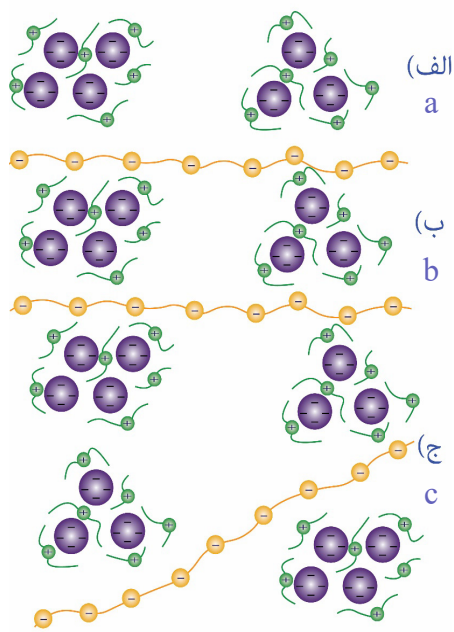
لخته‌سازهای پلیمری، دسته‌ای از پلیمرها با گروه‌های عاملی فعال

هستند، که با هدف لخته‌سازی مجموعه ذرات موجود در پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷]. سازوکار عملکرد لخته‌سازها بدین صورت است که گروه‌های فعال لخته‌ساز می‌توانند روی سطح ذرات جذب شوند و بدین طریق زنجیر لخته‌ساز تعداد زیادی از ذرات را در یک لخته کنار هم نگه می‌دارد و مجموعه ذرات ایجاد می‌شوند. مجموعه ذرات به دلیل دارا بودن وزن بیشتر نسبت به ذرات منفرد ته‌نشینی سریع‌تری خواهند داشت [۱۸]. لخته‌سازها علاوه بر افزایش سرعت ته‌نشینی و در نتیجه افزایش راندمان تغلیظکننده، باعث افزایش شفافیت آب بازیابی‌شده نیز می‌شوند [۱۳].

لخته‌سازها به محض حل شدن در آب یونیزه می‌شوند و با توجه به گروه‌های عاملی متصل به آن‌ها به ۳ دسته کلی آنیونی، کاتیونی و خنثی تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۹، ۲۰]. لخته‌ساز آنیونی معمولاً نسبت به لخته‌سازهای کاتیونی و خنثی از وزن مولکولی بالاتری برخوردار می‌باشد. وزن مولکولی بالای این ماده و خاصیت آنیونی آن منجر به جذب ذرات، ایجاد لخته‌های سنگین و در نتیجه افزایش سرعت ته‌نشینی می‌شود [۲۱]. لخته‌ساز کاتیونی معمولاً در ساختار پلیمری خود گروه‌های آمونیوم، سولفونیوم و فسفونیوم بوده و دارای بار مثبت می‌باشند [۲۲]. لخته‌ساز خنثی بدون بار یا خنثی بوده که از مهم‌ترین آنها می‌توان به پلی‌آکریل‌امید و پلی‌اتیلن‌اکساید اشاره کرد [۲۳].

یکی از الزامات مورد نیاز برای تصفیه فاضلاب‌ها، حذف مواد جامد معلق است. ذرات جامد کوچک روی رنگ آب تأثیر می‌گذارند و ناخالصی‌ها را به منابع طبیعی آب مانند رودخانه‌ها و اقیانوس منتقل می‌کنند [۲۴-۲۶]. محتوای فسفر نیز باید در فاضلاب‌ها محدود شود زیرا انتشار فسفر به رودخانه‌ها باعث رشد ریزاندامگان می‌شود. مشخص شده‌است که آزاد شدن کنترل‌نشده فسفر باعث تلفات انبوه ماهی‌ها و دیگر حیوانات آبی می‌شود. بنابراین لخته‌سازها کاربرد گسترده‌ای در صنعت تصفیه آب دارند [۲۷، ۲۸]. تحقیقات نشان می‌دهد که می‌توان از زیست‌پلیمرهایی مثل کیتوزان، نشاسته و سدیم‌آلژینات و از این قبیل، به عنوان مواد منعقدکننده استفاده کرد. در مقایسه با سدیم‌آلژینات، کیتوزان و نشاسته کارایی بهتری برای کاهش ذرات و ناخالصی‌ها داشتند. نشاسته یک زیست‌پلیمر فراوان است که می‌تواند جایگزین ارزان‌تری برای کیتوزان باشد [۲۹]. گروه‌های OH- در زنجیره اصلی مولکول‌های نشاسته را می‌توان با گروه‌های دارای بار مثبت مانند آمونیوم چهارپارتمی جایگزین کرد و به طور موثر نشاسته را به یک پلیمر کاتیونی تبدیل کرد که می‌تواند ذرات منفی مانند سلول‌های ریزاندامگان را جذب کند [۳۰، ۳۱]. انتخاب معرف‌های کاتیونی مناسب

مرحله دوم لخته‌سازی است که نیاز به اختلاط ملایم و استفاده از لخته‌ساز پلیمری با وزن مولکولی بالا دارد [۳۷]. لخته‌ها به شاخه‌های زیر میکرون جذب می‌شوند و پل زدن شکاف بین فلاک‌ها را تسهیل می‌کنند. نزدیک کردن ذرات به یکدیگر دامنه موثری را برای نیروهای جاذبه واندرالس ایجاد می‌کند تا انرژی لخته‌سازی را تولید کرده و لخته‌های بسته‌بندی شده آزاد را به وجود آورد [۲۰]. این ذرات ریز، به هم متصل شده و تبدیل به یک ذره بزرگ‌تر می‌شوند. در ادامه ذرات بزرگ‌تر نیز همین فرایند را تکرار کرده و بزرگ‌تر می‌شوند که به آن ماکروفلاک گفته می‌شود. این تجمع و اتصال تا جایی ادامه می‌یابد که ذرات پدیدآمده، با چشم قابل روئیت باشند و ته‌نشین شود. ماکروفلاک‌ها به مخلوط شدن بسیار حساس هستند و گاهی در اثر مخلوط شدن شدید از هم جدا می‌شوند و اصلاح آنها دشوار یا غیرممکن است (شکل ۲). لخته‌سازی به‌طور طبیعی در هنگام تشکیل رسوبات زیر دریا اتفاق می‌افتد اما در صنایع بیوتکنولوژی، نفت، تولید کاغذ و معادن با استفاده از لخته‌ساز اعمال می‌شود [۱۹].



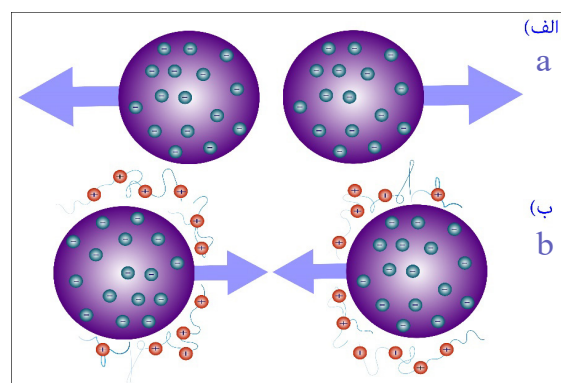
شکل ۲. شماتیک مرحله دوم. الف) جدا شدن ماکروفلاک‌ها در اثر مخلوط شدن شدید از هم. ب) تسهیل پل زدن شکاف بین فلاک‌ها با جذب لخته‌ها به شاخه‌های زیر میکرون. ج) نزدیک کردن ذرات به یکدیگر جهت ایجاد دامنه موثر برای نیروهای جاذبه واندرالس و تولید انرژی لخته‌سازی و ایجاد لخته‌های آزاد بسته‌بندی شده.

Figure 2. Schematic of the second stage. A) Separation of macro-flocs due to intense mixing. b) Facilitating the bridging of the gap between flocs by attracting flocs to submicron branches. c) Bringing the particles closer to each other to create an effective range for the van der Waals forces of attraction and to produce flocculation energy and to create packed free clots.

برای تبدیل نشاسته کاتیونی غیر سمی و سازگار با محیط‌زیست امکان‌پذیر است [۳۲]. نشاسته کاتیونی در تصفیه فاضلاب شهری و صنایع معدنی و صنعت کاغذسازی برای جذب ایاف سلولز با بار منفی استفاده می‌شود و استحکام کاغذ را افزایش می‌دهد [۳۳]. نشاسته کاتیونی این پتانسیل را دارد که جایگزین لخته‌کننده‌های آلی معدنی و مصنوعی گران‌قیمت و خطرناک در تصفیه فاضلاب شود [۳۴]. نشاسته کاتیونی در حذف ریزاندامگان آب شیرین بسیار موثر است [۳۵]. در بخش‌های بعدی ابتدا به بررسی مراحل انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه آب می‌پردازیم و در ادامه تهیه نشاسته کاتیونی را مورد بحث قرار می‌دهیم که تعدادی از رفتارها مانند اسیدی، بازی و مایکروویو مورد بررسی قرار گرفته‌است. اندازه‌گیری درجه جایگزینی، تاثیر پارامترهای واکنش و پارامترهای شناسایی در ادامه این پژوهش به ترتیب مورد بررسی قرار داده شده‌اند. در گام بعدی نشاسته کاتیونی به منظور حذف ریزاندامگان و تصفیه پساب به صورت کلی توضیح داده شده و تعدادی از پژوهش‌های مطرح سالیان اخیر در این زمینه مورد بحث قرار گرفته‌است. در نهایت چشم‌اندازها، چالش‌ها، فرصت‌ها و محدودیت‌های باقیمانده و دیدگاه‌های تحقیقات مورد انتظار آتی مطرح گردیده‌است.

۲- مراحل لخته‌سازی

مرحله اول مرحله انعقاد است. ذرات کوچک معمولاً دارای بارهای سطحی منفی هستند که مانع تجمع و ته‌نشینی می‌شوند. مواد شیمیایی لخته‌ساز می‌توانند جذب ذرات شده و بارها را متعادل کنند [۳۶]. شناسایی بارهای مخالف باعث می‌شود ذرات به هم چسبیده و باعث ایجاد لخته‌های زیر میکرون پایدار و معلق شوند (شکل ۱).



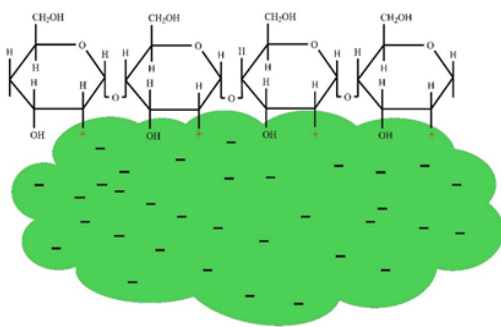
شکل ۱. شماتیک مرحله اول. الف) ذرات کوچک دارای بارهای سطحی منفی که مانع تجمع و ته‌نشینی می‌شوند. ب) ذرات دارای بار مثبت که به هم چسبیده و ایجاد لخته‌های زیر میکرون پایدار و معلق می‌شوند.

Figure 1. Schematic of the first stage. A) Small particles with negative surface charges that prevent accumulation and sedimentation. b) Positively charged particles that stick together and create stable and suspended sub-micron clots.

شامل N-(۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل) تری‌متیل‌آمونیم کلرید، گلیسیدیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌استات، ۲ و ۳-پوکسی پروپیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید تهیه کردند.

این نشاسته‌های کاتیونی آمونیم چهارگانه به دلیل توانایی لخته‌سازی بالا با کلئیدهای مختلف مورد آزمون قرار گرفتند. محققان نشاسته کاتیونی را در لخته‌سازی سنگ معدن منگنز با استفاده از سرعت‌های ته‌نشینی توده‌های تشکیل شده مورد آزمون قرار دادند. در روش دیگر نشاسته کاتیونی برای لخته‌سازی فاضلاب و ذغال پودر شده استفاده شد و اندازه‌گیری‌ها توسط مشاهدات از سرعت انعقاد و سرعت ته‌نشینی انجام شد. نشاسته کاتیونی تهیه شده با استفاده از ۲ و ۳-پوکسی پروپیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید با سوسپانسیون‌های کائولین مورد آزمون قرار گرفت و اندازه‌گیری لخته‌شدن در یک دستگاه آزمون شیشه‌ای (جار تست) با استفاده از یک رابطه بین ارتفاع مواد شناور روی سطح و زمان ته‌نشینی انجام گرفت که نتایج بیانگر لخته‌سازی فیزیکی خوب این نمونه بود [۴۱].

در لخته‌سازی، مواد جامد خوشه‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند تا از آب خارج شوند. این روند می‌تواند خود به خود یا با کمک عوامل شیمیایی اتفاق بیفتد [۴۲]. نشاسته می‌تواند جایگزین ارزان‌تری برای کیتوزان باشد و به طور موثر می‌توان نشاسته را به یک پلیمر کاتیونی تبدیل کرد که می‌تواند ذرات منفی مانند سلول‌های ریزاندامگان را جذب کند [۴۳]. شکل ۴ به اختصار سازوکار لخته‌سازی بوسیله نشاسته کاتیونی را به نمایش گذاشته است.



شکل ۴. نمایش سازوکار لخته شدن و انعقاد نشاسته کاتیونی.

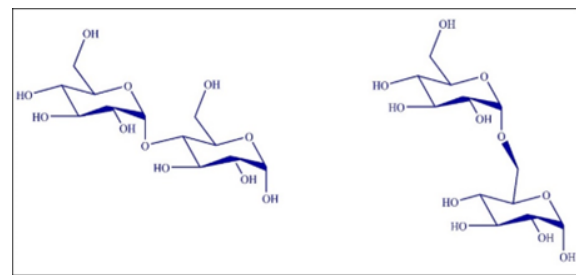
Figure 4. Demonstrating the flocculation and coagulation mechanism of cationic starch.

موارد مطرح شده از جمله دلایل تهیه انواع نشاسته‌های کاتیونی است که محققان امروزه با توجه به کاربردهای بالقوه این مواد، توجه ویژه‌ای نسبت به آن‌ها نموده‌اند. به عنوان مثال Pal و همکارانش مجموعه‌ای از نشاسته‌های کاتیونی با ترکیب یک بخش کاتیونی N-(۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل) تری‌متیل‌آمونیم کلرید

به طور کلی لخته‌سازی در تصفیه آب را می‌توان در چهار مرحله توصیف نمود. در مرحله اول لخته‌سازی، یک ماده منعقد-کننده مانند سولفات آلومینیوم به پساب اضافه می‌شود. مولکول‌های لخته‌ساز با بار مثبت، ذرات جامد دارای بار منفی معلق در آب را خنثی می‌کنند. خنثی‌سازی این ذرات راه را برای لخته‌شدن آنها با هم در یک توده بزرگ‌تر هموار می‌کند. مرحله بعدی مخلوط کردن پساب است. در ابتدا برای اطمینان از پخش شدن ماده منعقدکننده در آب به انرژی زیادی نیاز است. هنگامی که لخته‌سازی در حال انجام است، انرژی مخلوط‌سازی کاهش می‌یابد تا از جدا شدن مجدد جرم ذرات جلوگیری شود. پس از شروع تشکیل فلاک، یک ماده شیمیایی پلیمری به فاضلاب اضافه می‌شود. پلیمرها، لخته‌کننده‌ها را از میکرو به کلوخ‌های لخته شده تبدیل می‌کنند، بدین معنی که جرم ذرات جمع‌شده روی هم بیشتر می‌شود. این ماده شیمیایی همچنین توده جمع‌شده را به هم متصل می‌کند تا حتی در صورت کمی تلاطم آب به راحتی متلاشی نشود. پس از اتمام لخته‌سازی، می‌توان توده‌های بزرگ جامد را از جریان فاضلاب خارج کرد. این کار از طریق ته‌نشینی انجام می‌شود که باعث پایین رفتن فلاک‌ها در آب شده و یا با استفاده از فیلترهایی که فلاک را فیلتر می‌کنند، انجام می‌شود [۳۸، ۳۹].

۳- نشاسته کاتیونی برای حذف ریزاندامگان و تصفیه پساب

نشاسته فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که در گیاهان به عنوان یک منبع عمده از انرژی یافت می‌شود. دو ماکرومولکول اصلی که نشاسته را تشکیل می‌دهند آمیلوز و آمیلوپکتین هستند (شکل ۳).



شکل ۳. ساختارهای مولکولی آمیلوز و آمیلوپکتین.

Figure 3. Molecular structures of amylose and amylopectin.

نشاسته کاتیونی با افزودن شیمیایی گروه‌های کاتیونی معین به نشاسته طبیعی تهیه می‌شود. نشاسته‌های کاتیونی مدت‌ها به عنوان افزودنی در ساخت کاغذ استفاده می‌شدند تا استحکام مکانیکی را بهبود داده، خواص ماندگاری بهتر و تخلیه سریع‌تر را فراهم سازند [۴۰]. قسمت عمده نشاسته کاتیونی توسط واکنش کاتیون‌های آمونیم چهارگانه با زنجیر اصلی نشاسته تهیه می‌شود. بسیاری از محققان، نشاسته را با واکنش‌گرهای آمونیم چهارگانه متفاوت

مصنوعی HA در محدوده pH ۵ تا ۱۰ نشان داد [۴۷].

۴- تهیه نشاسته کاتیونی در مقیاس آزمایشگاهی

نشاسته از جمله فراوان ترین زیست‌پلیمرها است که می‌تواند جایگزین ارزان‌تری برای کیتوزان باشد [۲۰]. گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره اصلی مولکول‌های نشاسته را می‌توان با گروه‌های دارای بار مثبت جایگزین کرد و به طور موثر نشاسته را به یک پلیمر کاتیونی تبدیل کرد که می‌تواند ذرات منفی را جذب کند [۴۸, ۴۹]. نشاسته کاتیونی در حذف ریزاندامگان آب شیرین بسیار موثر است. نشاسته کاتیونی در محدوده وسیع‌تری از مقدار pH نسبت به نشاسته‌های آنیونی عمل می‌کند [۵۰]. یک پارامتر مهم برای عملکرد لخته‌کنندگی نشاسته کاتیونی درجه جایگزینی (DS) است. درجه جایگزینی یا جانشینی معیاری از میزان واکنش کاتیونیزه شدن و قدرت الکتریکی مولکولی است که قابلیت جذب/لخته‌کنندگی را تعیین می‌کند. هر واحد آنیدروگلوزک دارای سه گروه OH است و از این رو حداکثر DS برابر با ۳ است [۵۱]. وزن مولکولی (Mw) پارامتر مهم دیگری است که ممکن است بر اندازه ذرات لخته‌شده و سرعت ته‌نشینی تأثیر بگذارد. نشاسته کاتیونی که در حال حاضر در بازار موجود است دارای DS نسبتاً پایین و نرخ برداشت کم برای حذف ریزاندامگان است [۵۲].

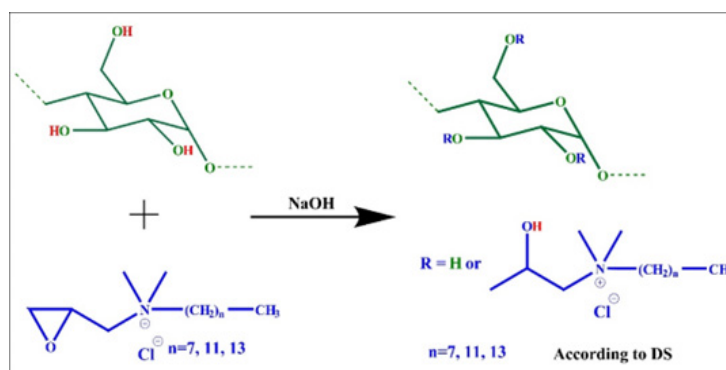
نشاسته کاتیونی با اتصال گروه‌های دارای بار مثبت از گروه‌های هیدروکسیل زنجیره اصلی نشاسته با کمک کاتالیزور پایه هیدروکسید سدیم به هیدروژن تهیه می‌شود (شکل ۵). متغیرهای واکنش شامل مقدار کاتالیزور، میزان آب، دما و زمان پلیمریزاسیون هستند. در تهیه نشاسته کاتیونی معمولاً مقدار مشخصی نشاسته ذرت (نشاسته طبیعی) در یک بالن قرار داده می‌شود و محلول سدیم‌هیدروکسید به آن اضافه می‌شود و سپس محلول گلیسیدیل‌تری‌متیل‌آمونوم کلرید (GTAC) همراه با مقدار مشخصی محلول سود به مخلوط واکنش اضافه می‌شود. تمام واکنش‌دهنده‌ها در بالن به خوبی مخلوط‌شده و اجازه داده می‌شود تا برای زمان مشخصی در دمای °C ۴۵-۶۵ در یک حمام آب واکنش دهند. پس از اتمام واکنش، مقدار اضافی الکل در بالن ریخته می‌شود تا واکنش متوقف شود و در نهایت نشاسته اصلاح شده ته‌نشین شود. محصول نشاسته اصلاح‌شده با استفاده از فیلتراسیون خلاء جدا می‌شود و به صورت متوالی با الکل در خلاء شسته می‌شود تا معرف کاتیون ساز و NaOH واکنش داده‌نشده حذف شود و سپس محصول بدست‌آمده خشک می‌شود. نشاسته اصلاح شده خشک شده به پودر تبدیل می‌شود که محصول نهایی لخته‌کننده‌ی مبتنی بر نشاسته می‌باشد [۵۳].

(CHPTAC) بر روی زنجیره اصلی نشاسته در حضور NaOH تهیه کردند. مشخص شده‌است که در بین چهار نشاسته کاتیونی تهیه‌شده، نشاسته‌ای با زنجیره‌های CHPTAC طولانی‌تر، بهترین عملکرد لخته‌سازی را نشان می‌دهد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که با ترکیب یک بخش کاتیونی بر روی زنجیره اصلی نشاسته، یک پلی‌ساکارید طبیعی اصلاح‌شده، می‌توان یک عامل لخته‌ساز موثر برای تصفیه پساب ایجاد کرد [۴۴].

در نمونه‌ای دیگر Chang و همکارانش یک سری نشاسته‌های کاتیونی با درجات جانشینی مختلف، با اتری کردن نشاسته سیب زمینی با ۳-کلرو-۲-هیدروکسی‌پروپیل‌تری‌متیل‌آمونوم کلرید (CTA) تهیه کردند. نانوذرات نشاسته کاتیونی (CTA-StNPs) با اندازه‌های مختلف از طریق ته‌نشینی تهیه شدند. رفتارهای لخته‌سازی CTA-StNPs در نمونه آب شبیه‌سازی شده حاوی کاتولن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار مورد نیاز برای رساندن نمونه آب شبیه‌سازی شده حاوی کاتولن برای رسیدن به حداکثر انتقال در $pH = 4$ به میزان قابل توجهی کمتر از $pH = 7$ بود. هر دو اندازه و درجه جانشینی CTA-StNPs عملکرد لخته‌سازی آن‌ها را تحت تأثیر قرار داده‌است. هرچه اندازه کوچک‌تر و درجه جایگزینی CTA-StNPs بیشتر باشد، عملکرد لخته‌سازی بهتر است [۴۵].

در پژوهشی دیگر Zhang و همکارانش یک کوپلیمر تجزیه‌پذیر بر پایه نشاسته از طریق کوپلیمریزاسیون آکریل‌آمید، بتا-هیدروکسی‌اتیل‌متاکریلات و n-بوتیل‌آکریلات بر روی نشاسته کاتیونی ذرت (CS) با تابش مایکروویو تهیه کردند. نشان داده شده‌است که خواص فیزیکی و شیمیایی به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و افزایش خواص رئولوژیکی، سیالیت و نفوذپذیری بیشتری را به همراه خواهد داشت. کاهش ناحیه کریستالی در گرانول نشاسته، منجر به افزایش ظرفیت تورم می‌شود که باعث افزایش عملکرد جذب سطحی می‌شود. در همین حال، زنجیره پیوندی ایجاد شده، نیروهای بین‌مولکولی نشاسته را کاهش می‌دهد و در نتیجه قابلیت جذب سطحی را افزایش می‌دهد. می‌توان چنین نتیجه گرفت که خواص فیزیکی و شیمیایی گرانول نشاسته کاتیونی اصلاح شده با مایکروویو نقش مهمی در بهبود عملکرد آن دارد [۴۶].

Wu و همکارانش نوعی منعقد کننده مبتنی بر نشاسته پیوند شده با پلی (۲-متاکریلویلوکسی اتیل)تری‌متیل‌آمونوم کلرید با شروع UV با فشار پایین تهیه کردند. عملکرد لخته‌سازهای نشاسته کاتیونی تهیه‌شده، لخته‌کننده‌های مختلف و انواع مختلف آب برای حذف هیومیک اسید (HA) مورد بررسی قرار گرفت. منعقدکننده تهیه شده عملکرد لخته‌سازی رضایت‌بخشی را در تصفیه فاضلاب



شکل ۵. فرآیند تهیه نشاسته کاتیونی.

Figure 5. The preparation process of cationic starch.

۴-۱-۳- آماده سازی با میکروویو

انرژی میکروویو می‌تواند باعث شکستن زنجیره‌های نشاسته شود. محققان دریافته‌اند که گرمای ارائه شده توسط میکروویو می‌تواند به متورم شدن دانه‌های نشاسته مرطوب نیز کمک کند. تغییرات ساختاری ناشی از گرمایش میکروویو ممکن است بر واکنش کاتیونی شدن تأثیر بگذارد. در این آزمایش سینگ و همکاران مقداری آب مقطر به عنوان جاذب میکروویو به بالن اضافه کردند و سپس با پودر نشاسته ذرت مخلوط کردند. دوغاب نشاسته در میکروویو چند ثانیه حرارت داده شد. سپس نشاسته ذرت گرم شده با میکروویو تحت مراحل تهیه شرح داده شده در "تهیه نشاسته کاتیونی در مقیاس آزمایشگاهی" قرار گرفت [۵۷].

۴-۲- اندازه‌گیری درجه جایگزینی

وانگ و همکارانش پودر نشاسته کاتیونی را در آب دیونیزه حل کردند با همزن مغناطیسی حل کردند تا محلول یکنواخت به دست آید. غلظت نهایی محلول نشاسته کاتیونی ۱ g/l بود. دمای محلول قبل از آزمایش تحت نیتروژن به دمای محیط کاهش داده شد. نتایج به وسیله آزمون‌های طیف سنجی مورد بررسی قرار گرفت [۵۸].

درجه جانشینی (DS) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

معادله ۱:

$$DS = \frac{162 \left(\frac{g}{mol} \right) \times \frac{n \left(\frac{mg}{L} \right)}{500 \left(\frac{mg}{L} \right)}}{100 \left(\frac{14g}{mol} \right) - 152.5 \left(\frac{g}{mol} \right) \times \frac{n \left(\frac{mg}{L} \right)}{500 \left(\frac{mg}{L} \right)}}$$

ضریب ۱۶۲ g/mol مربوط به وزن مولکولی باقیمانده هر مونومر واحد انیدروگلوکز (AGU) نشاسته، ضریب ۱۴ g/mol مربوط به وزن مولکولی نیتروژن و ضریب ۱۵۲/۵ g/mol مربوط به وزن مولکولی گروه GTAC است که به زنجیره اصلی نشاسته متصل می‌باشد [۵۸].

۴-۱-۱- تأثیر آماده‌سازی نشاسته ذرت بر درجه جانشینی

(DS) و میزان جذب سطحی

واکنش بین نشاسته و عوامل کاتیونیزاسیون به شدت به خواص گروه‌های عاملی موجود در مولکول‌های نشاسته بستگی دارد. تغییرات مولکول‌های نشاسته قبل از واکنش ممکن است بر واکنش و در نهایت سرعت و عملکرد لخته‌کنندگی تأثیر بگذارد. در این مطالعه، تعدادی از رفتارها مانند اسیدی، بازی و میکروویو مورد بررسی قرار گرفته‌است [۵۴].

۴-۱-۱-۱- آماده‌سازی اسیدی

آماده‌سازی اسید رقیق می‌تواند پیوندهای گلیکوزیدی بین واحدهای انیدروگلوکز را هیدرولیز کند و نسبت ترکیب آمیلوز و آمیلوپکتین را تغییر دهد. این ممکن است ساختار دانه‌های نشاسته، گرانیوی و بافت را تغییر دهد و نقاط واکنش‌پذیر بیشتری را برای کاتیونیزه شدن در معرض دید قرار دهد و در نتیجه شانس جایگزینی را افزایش دهد. یائو و همکارانش محلول هیدروژن کلراید را به مدت چند دقیقه به طور یکنواخت با پودر نشاسته مخلوط کردند و سپس مقدار مشخصی از مخلوط محلول سدیم هیدروکسید، آب مقطر و GTAC اضافه کردند [۵۵]. محلول GTAC و سایر مراحل تهیه همانطور که در "تهیه نشاسته کاتیونی در مقیاس آزمایشگاهی" توضیح داده شده است انجام می‌شود.

۴-۱-۲- آماده‌سازی بازی

عملکرد بازی، مشابه عملکرد اسیدی در شکستن جزئی زنجیره های پلی‌ساکارید است که نقاط واکنش بیشتری را در معرض دید قرار می‌دهد. سدیم هیدروکسید برای آماده‌سازی بازی انتخاب شد که به عنوان کاتالیزور در فرآیند تهیه استفاده می‌شود. در این آماده‌سازی محققان ابتدا محلول سدیم هیدروکسید یک مولار با پودر نشاسته ذرت مخلوط کردند و چند دقیقه اجازه داده شد تا واکنش دهد و سپس مخلوطی از محلول سدیم هیدروکسید و آب مقطر و محلول GTAC اضافه شد [۵۶].

بازده واکنش (RE) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:
معادله ۲:

$$RE = \frac{DS}{\left(\frac{\text{Mass of GTAC}}{\text{Mass of AGU}}\right)} \times 100\%$$

۴-۳- تأثیر پارامترهای واکنش

نشاسته ذرت با استفاده از GTAC به صورت کاتیونی اصلاح می‌شود و در محیط‌های مختلف از جمله از ۱- بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم کلرید (BMIMCl) می‌تواند به طور موثر نشاسته‌ها را حل کند و محیط‌های واکنش را برای عامل‌دار شدن فراهم کند و بنابراین می‌توان یک واکنش اتری شدن همگن در این مایع یونی به دست آورد. اصلاح همگن نشاسته بر ساختارزدایی گرانول‌های نشاسته نیمه‌بلوری و پراکندگی موثر نشاسته متکی است که به گروه‌های هیدروکسیل نشاسته امکان دسترسی بیشتر به واکنش‌دهنده‌های الکتروفیل را می‌دهد [۵۰]. در طی اصلاح نشاسته، عوامل متعددی می‌توانند بر میزان کاتیونی-شدن نشاسته تأثیر بگذارند. این عوامل عبارتند از غلظت سدیم هیدروکسید، نسبت مولی آنیدروگلوکز/ گلیسیدیل‌تری‌متیل-آمونیم کلرید، زمان واکنش و دمای واکنش.

۴-۴- پارامترهای شناسایی

طیف FT-IR یکی از کلیدی‌ترین پارامترهای شناسایی نشاسته طبیعی ذرت، GTAC و نشاسته ذرت کاتیونی است که محققان در همه پژوهش‌های خود از آن بهره گرفته‌اند. در طیف IR پیک‌های مختلفی وجود دارد که هر کدام نشان‌دهنده باندهای مختص به خود است. معرفی گروه‌های کاتیونی به نشاسته طبیعی را می‌توان با طیف‌سنجی NMR نیز اثبات کرد. طیف $^1\text{H NMR}$ نشاسته طبیعی و نشاسته کاتیونی در دی‌متیل سولفوکساید (DMSO-d₆) که از جمله حلال‌های مورد استفاده در NMR است، اندازه‌گیری می‌شوند. از دیگر پارامترهای شناسایی مهم در این سری پژوهش‌ها می‌توان به الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) اشاره کرد. دیگر پارامتر مهم در جهت قیاس نشاسته طبیعی و نشاسته کاتیونی تصاویر SEM است. نشاسته طبیعی ذرت به طور کلی از گرانول‌هایی با اشکال گرد و چندضلعی و اندازه‌های مختلف تشکیل شده‌است، در حالی که مورفولوژی نشاسته کاتیونی به طور قابل توجهی در طول فرآیند کاتیونی‌شدن تغییر کردند و سطح دانه‌های نشاسته کاتیونی به طور کامل متلاشی شده و لبه‌های کاملاً مشخص آنها به شدت از بین رفته‌است. محققان در SEM و XRD مشاهده کردند، گرانول‌های نشاسته، بیشتر از ساختار کریستالی خود در طول فرآیندهای انحلال به شکل آمورف

تبدیل شدند، که نشان می‌دهد یک واکنش اتری شدن یکنواخت به روشی همگن با اطمینان از گروه‌های هیدروکسیل انجام می‌شود [۵]. خواص حرارتی نشاسته طبیعی و نشاسته کاتیونی با اندازه‌گیری TGA و DTG در اتمسفر N₂ مشخص می‌شوند. نمونه‌های نشاسته طبیعی و نشاسته کاتیونی در صورت افزایش دما تا ۲۴۰ °C با کاهش مقدار کمی جرم همراه است. با افزایش بیشتر دما، کاهش شدید جرم در دمای ۳۰۵ °C برای نشاسته طبیعی و در دمای ۲۷۵ °C برای نشاسته کاتیونی وجود دارد و در نهایت به ترتیب تجزیه نمونه‌ها حاصل می‌شود [۵۹].

۵- چالش‌ها، فرصت‌ها، محدودیت‌ها و چشم‌انداز

استفاده از پلیمرهای تجاری کاربردی، عملکرد رضایت بخشی در تصفیه پساب نشان داده‌است. این پلیمرها از مونومرهای ارزان قیمتی به دست می‌آیند. با این حال، یکی از محدودیت‌های اصلی این پلیمرها، زیست‌تخریب‌پذیری محدود آنها است که استفاده مجدد از آنها را دشوار می‌کند و نگرانی‌های زیست محیطی ایجاد می‌کند. به عنوان یک راه حل، پلیمرهای مبتنی بر زیستی به عنوان یک جایگزین بالقوه برای کاهش سمیت محیطی ظاهر شده‌اند. با این حال، استفاده از پلیمرهای زیستی به تنهایی ممکن است الزامات خاص برای کاربردهای تجاری را برآورده نکند و نیاز به تغییرات شیمیایی برای افزایش خواص آنها باشد.

پلیمرهای مبتنی بر پلی‌ساکارید، از جمله نشاسته، به دلیل فراوانی طبیعی و هزینه ساخت پایین، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، چالش‌های مربوط به حلالیت آنها و پیامدهای هزینه در تنظیم شرایط واکنش و حلالیت پلیمر مانع اجرای مستقیم آن می‌شود. در نتیجه، اصلاحات شیمیایی برای بهبود حلالیت در آب و چگالی بار کیتوزان و حفظ کارایی و مقرون به صرفه بودن آن در تصفیه آب مورد نیاز است.

در حالی که بسیاری از محققان رویکردهای خود را اقتصادی و از نظر زیست محیطی مفید گزارش کرده‌اند، مطالعات کمی هزینه‌های عملیاتی و زیست تخریب‌پذیری را توضیح می‌دهند. علاوه بر این، تحقیقات کمی بر حذف یون‌های فلزی یا مخلوط‌های آنها، که اغلب از محلول‌های مصنوعی به جای پساب‌های صنعتی واقعی استفاده می‌کنند توجه کرده‌است. تحقیقات آتی در این زمینه باید بر توسعه مواد پلیمری سازگار با محیط زیست که کاربر پسند، چندمنظوره، مقاوم در برابر تداخل، کارآمد، مقرون به صرفه و همراه با گزارش‌های تحقیقاتی جامع برای ترویج پذیرش آنها در صنعت هستند، تأکید کند.

برای غلبه بر این محدودیت‌ها و چالش‌ها، همکاری محققان در این زمینه با صنعت برای توسعه پلیمرهای مبتنی بر زیست

۷- مراجع

- [1] Sharma, M., et al., A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *International journal of biological macromolecules*, 2020. 162: p. 578-598.
- [2] Nayak, B. and R. Singh, Development of graft copolymer flocculating agents based on hydroxypropyl guar gum and acrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 81(7): p. 1776-1785.
- [3] Nyström, R., et al., Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. 219(1-3): p. 55-66.
- [4] Haleem, N., et al., Flocculation of livestock wastewater using cationic starch prepared from potato peels. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023. 9(6): p. 1690-1700.
- [5] Luo, Y., et al., Study on Flocculation Performance of New Cationic Starch-Based Sludge Wastewater Flocculant. *Starch-Stärke*, 2023: p. 2200226.
- [6] You, Y., et al., Synthesized cationic starch grafted tannin as a novel flocculant for efficient microalgae harvesting. *Journal of Cleaner Production*, 2022. 344: p. 131042.
- [7] Wang, K., et al., Study on the Flocculation Performance of a Cationic Starch-Based Flocculant on Humic Substances in Textile Dyeing Wastewater. *Starch-Stärke*, 2022. 74(5-6): p. 2100232.
- [8] Tajbakhsh, S.F., R. Mohammadipour, and H. Janani, One-pot production of a graft copolymer of cationic starch and cationic polyacrylamide applicable as flocculant for wastewater treatment. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2022. 59(10): p. 698-710.
- [9] Lekniute-Kyzike, E., et al., Production of Cationic Starch-Based Flocculants and Their Application in Thickening and Dewatering of the Municipal Sewage Sludge. *Materials*, 2023. 16(7): p. 2621.
- [10] Aggarwal, P. and D. Dollimore, The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 1998. 324(1-2): p. 1-8.
- [11] Jin, J., et al., Efficient removal of algae and turbidity from water by a composite coagulant composed of a cationic starch and attapulgate. *Science China Technological Sciences*, 2022. 65(12): p. 2979-2989.
- [12] Liu, K., et al., Comparison of three flocculants for heavy cyanobacterial bloom mitigation and

برای کاربردهای عملی ضروری است. هدف این همکاری رفع نیاز به روش‌های بازسازی کم‌هزینه، در نظر گرفتن هزینه بازسازی جاذب‌ها و لخته‌سازها، و ارائه یک درک جامع از عملکرد و پتانسیل مواد در اتفاقات دنیای واقعی است. با تمرکز بر این فرصت‌ها، توسعه مواد زیستی می‌تواند به فرآیندهای تصفیه فاضلاب پایدارتر و موثرتر کمک کند.

۶- نتیجه گیری

استفاده از مواد آلی و معدنی به طور کلی به عنوان یک راه‌حل ممکن برای کاهش بار محیطی در نظر گرفته می‌شود. پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد که نشاسته‌های کاتیونی با درجات جایگزینی بالاتر، گرانروی ذاتی بالاتر (شاخه‌های بیشتر یا وزن مولکولی بیشتر) را دارا هستند. واکنش بین نشاسته و عوامل کاتیونیزاسیون به شدت به خواص گروه‌های عاملی روی مولکول‌های نشاسته بستگی دارد. نشاسته کاتیونی در تصفیه فاضلاب شهری و صنایع معدنی و صنعت کاغذسازی برای جذب الیاف سلولز با بار منفی استفاده می‌شود و استحکام کاغذ را افزایش می‌دهد. نشاسته کاتیونی این پتانسیل را دارد که جایگزین لخته‌کننده‌های آلی معدنی و مصنوعی گران قیمت و خطرناک در تصفیه فاضلاب شود. نشاسته کاتیونی همچنین می‌تواند برای جمع‌آوری سلول‌های ریزاندامگان با بار منفی استفاده شود.

- subsequent environmental impact. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2022. 40(5): p. 1764-1773.
- [13] Sableviciene, D., et al., Flocculation properties of high-substituted cationic starches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. 259(1-3): p. 23-30.
- [14] Li, L., et al., A novel treatment for amelioration of sludge dewaterability using green starch-grafted flocculant and realized mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2022. 301: p. 122060.
- [15] Roberts, H.J., *Starch chemistry and technology*. Academic Press Inc., New York, 1967. 2: p. 293.
- [16] Whistler, R.L., J.N. BeMiller, and E.F. Paschall, *Starch: chemistry and technology*. 2012: Academic Press.
- [17] Biswas, A., et al., Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein. *Carbohydrate polymers*, 2006. 66(4): p. 546-550.
- [18] Wu, Y., et al., Efficient removal of both positively and negatively charged colloidal contaminants using amphoteric starch-based flocculants synthesized by low-pressure UV initiation. *Separation and Purification Technology*, 2022. 282: p. 120120.
- [19] Larsson, A. and S. Wall, Flocculation of cationic amylopectin starch and colloidal silicic acid. The effect of various kinds of salt. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998. 139(2): p. 259-270.
- [20] Wurzburg, O.B., *Modified starches: properties and uses*. (No Title), 1986.
- [21] Liu, X., et al., Synthesis of starch-based flocculant by multi-component grafting copolymerization and its application in oily wastewater treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023. 140(4): p. e53356.
- [22] Nachtergaele, W., The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch-Stärke*, 1989. 41(1): p. 27-31.
- [23] Zhang, H., et al., High performance, cost-effective and ecofriendly flocculant synthesized by grafting carboxymethyl cellulose and alginate with itaconic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023. 231: p. 123305.
- [24] Almonaityte, K., et al., SYNTHESIS AND USE OF CATIONIC POTATO STARCH FLOCCULANTS FOR WASTEWATER SLUDGE SEPARATION.
- [25] Rath, S. and R. Singh, Flocculation characteristics of grafted and ungrafted starch, amylose, and amylopectin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 66(9): p. 1721-1729.
- [26] Singh, R.P., Advanced turbulent drag reducing and flocculating materials based on polysaccharides, in *Polymers and other advanced materials: Emerging technologies and business opportunities*. 1995, Springer. p. 227-249.
- [27] Cui, J., et al., The novel chitosan-amphoteric starch dual flocculants for enhanced removal of *Microcystis aeruginosa* and algal organic matter. *Carbohydrate Polymers*, 2023. 304: p. 120474.
- [28] Wang, L., et al., Synthesis and characterization of a cationic dextran-based flocculant and its application in bacterial sedimentation. *Biochemical Engineering Journal*, 2022. 185: p. 108535.
- [29] Maćczak, P., et al., The use of chitosan and starch-based flocculants for filter backwash water treatment. *Materials*, 2022. 15(3): p. 1056.
- [30] Song, Y., et al., Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. 49(3): p. 1242-1246.
- [31] Tran, T., T.T.B. Phuong, and L.V. Giang. Study on application of cationic modified starch in combination with poly aluminium chloride for treatment of flocculation of aquatic wastewater. in *AIP Conference Proceedings*. 2022. AIP Publishing.
- [32] Zhang, Y., et al., Efficient treatment of the starch wastewater by enhanced flocculation-coagulation of environmentally benign materials. *Separation and Purification Technology*, 2023. 307: p. 122788.
- [33] Teh, C.Y., T.Y. Wu, and J.C. Juan, An application of ultrasound technology in synthesis of titania-based photocatalyst for degrading pollutant. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 317: p. 586-612.
- [34] Maruyama, H. and H. Seki, Evaluation of flocculation performance of polysaccharide-protamine complex flocculant by flocculation model. *Biochemical Engineering Journal*, 2022. 180: p. 108356.
- [35] Wu, H., et al., Evaluation of starch-based flocculants for the flocculation of dissolved organic matter from textile dyeing secondary wastewater. *Chemosphere*, 2017. 174: p. 200-207.
- [36] Xiang, B., et al., Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance. *Carbohydrate polymers*, 2016. 136: p. 30-37.
- [37] Tian, Z., et al., The synthesis of modified alginate flocculants and their properties for removing heavy metal ions of wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. 135(31): p. 46577.
- [38] Zhao, C., et al., Application of coagulation/

- flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, 2021. 765: p. 142795.
- [39] Li, M., Z. Zhu, and X. Pan, Effects of starch acryloylation on the grafting efficiency, adhesion, and film properties of acryloylated starch-g-poly (acrylic acid) for warp sizing. *Starch-Stärke*, 2011. 63(11): p. 683-691.
- [40] Gerde, J.A., et al., Microalgae flocculation: impact of flocculant type, algae species and cell concentration. *Algal research*, 2014. 3: p. 30-35.
- [41] Zhu, Z., et al., Effects of starch alkenylsuccinylation on the grafting efficiency, paste viscosity, and film properties of alkenylsuccinylated starch-g-poly (acrylic acid). *Starch-Stärke*, 2012. 64(9): p. 704-712.
- [42] El-Gaayda, J., et al., Natural flocculants for the treatment of wastewaters containing dyes or heavy metals: A state-of-the-art review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(5): p. 106060.
- [43] Bakar, S.N.H.A., et al., A review of the production process of bacteria-based polymeric flocculants. *Journal of Water Process Engineering*, 2021. 40: p. 101915.
- [44] Pal, S., D. Mal, and R. Singh, Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers*, 2005. 59(4): p. 417-423.
- [45] Chang, Y., et al., Synthesis, characterization, and flocculation performance of cationic starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 2021. 269: p. 118337.
- [46] Zhang, H., et al., Microwave irradiated synthesis of grafted cationic starch: Synthesis, characterization, application, and biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 130(3): p. 1645-1652.
- [47] Wu, Y., et al., Low-pressure UV-initiated synthesis of cationic starch-based flocculant with high flocculation performance. *Carbohydrate Polymers*, 2021. 273: p. 118379.
- [48] Nouha, K., et al., Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation. *Journal of environmental sciences*, 2018. 66: p. 225-245.
- [49] Wei, H., et al., Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water research*, 2018. 143: p. 608-631.
- [50] Matter, I.A., et al., Flocculation harvesting techniques for microalgae: a review. *Applied Sciences*, 2019. 9(15): p. 3069.
- [51] Pugazhendhi, A., et al., A review on chemical mechanism of microalgae flocculation via polymers. *Biotechnology Reports*, 2019. 21: p. e00302.
- [52] Feng, L., et al., Preparation of a graft modified flocculant based on chitosan by ultrasonic initiation and its synergistic effect with kaolin for the improvement of acid blue 83 (AB 83) removal. *International journal of biological macromolecules*, 2020. 150: p. 617-630.
- [53] Guibal, E. and J. Roussy, Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and functional polymers*, 2007. 67(1): p. 33-42.
- [54] Shirzad-Semrari, M., S. Scholz, and W.-M. Kulicke, Cationic Starches as Substitute for Synthetic Cationic Flocculants in Solid-Liquid Separation of Harbor Sludge. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007. 111(29): p. 8641-8648.
- [55] Yao, K.J. and Y.B. Tang, Synthesis of starch-g-poly (acrylamide-co-sodium allylsulfonate) and its application of flocculation to Kaolin suspension. *Journal of applied polymer science*, 1992. 45(2): p. 349-353.
- [56] Fauzani, D., et al. Cellulose in natural flocculant applications: A review. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
- [57] Singh, V. and A. Tiwari, Microwave-accelerated methylation of starch. *Carbohydrate Research*, 2008. 343(1): p. 151-154.
- [58] Wang, Y. and W. Xie, Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 2010. 80(4): p. 1172-1177.
- [59] Yang, R., et al., A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water research*, 2016. 95: p. 59-89.