

УДК 622.7

**АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧНОГО КРАХМАЛА
НА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ ГЕМАТИТА**

Минь Тан, Шумин Вэнь

*Куньминский университет науки и технологии,
650093, г. Юньнань, Китай*

Исследовано влияние щелочи на флокуляцию крахмала на поверхности мелкодисперсных частиц гематита путем проведения ряда тестов, таких как определение мутности, титрование крахмального клейстера, измерение адсорбции, проводимость, сканирующая электронная микроскопия, а также фурье-инфракрасная спектроскопия. Результаты показали, что концентрация щелочи оказывает большое влияние на физико-химические изменения крахмальных зерен, что приводит к различной интенсивности адсорбции на поверхности минеральных частиц. Максимальное значение адсорбции для щелочного крахмала получено при 0.4 н концентрации раствора гидроксида натрия. Крахмал в присутствии щелочи в концентрации 0.4 н не расщепляется полностью. При более высокой концентрации гидроксид-ионов адсорбция крахмала на поверхности частиц гематита снижается. Наличие слишком мелких по размеру и весу остатков цепей в крахмальном геле оказывает обратное влияние на адсорбционную способность.

Щелочь, обработка, крахмал, флокуляция, мелкодисперсный гематит

DOI: 10.15372/FTPRPI20190316

Щелочная обработка широко применяется для приготовления раствора крахмала при флотации минералов. При флотации гематита крахмал обрабатывают гидроксидом натрия. В табл. 1 представлены данные по использованию щелочного крахмала, которые указывают, что различные концентрации щелочи, необходимые для обработки крахмала, могут привести к получению широкого диапазона результатов в процессе обогащения оксидов железа [1–6].

Гранулы крахмала могут быстро набухать при комнатной температуре с образованием геля в присутствии гидроксида натрия, а остатки в крахмальном геле могут уменьшаться, становиться более диспергированными и однородными с увеличением концентраций гидроксида натрия [7]. Это значительное уменьшение молекулярной массы крахмала объясняется тем, что крупные крахмальные зерна расслаиваются под воздействием разбавленного гидроксида натрия, образуя более мелкие цепочки [8]. Повышение температуры способствует ускорению данного процесса [8–10]. Выявлены случаи образования крахмальных комплексов, предшествующие расщеплению крахмала в присутствии гидроксида натрия в результате изменения проводимости [8–10]. Это хорошо согласуется с исследованием, в котором описывается образование определенного количества карбоновых кислот (до 40–60 %) [11, 12].

ТАБЛИЦА 1. Применение щелочного крахмала в качестве флокулянта для мелкодисперсных частиц оксидов железа [1–6]

Метод щелочной обработки крахмала	pH	Депрессируемые минералы	Результаты разделения	Ссылки
Крахмал, обработанный 1/2 н NaOH	6.0	Оксид железа	1.75×10^{-3} г/г гематита при использовании крахмала в количестве 200 г/т	[1]
NaOH/крахмал 4:1 (весовое соотношение)	10.0	Гематит	Флотационная способность гематита меньше 10 % при использовании крахмала в количестве 10 мг/л (амилоза/амилопектин примерно 40/80)	[2]
0.10 моль/л NaOH при 90–95°C	10.5	Гематит	0.077 площадь пика для пшеничного крахмала, адсорбированного на поверхности частиц гематита в процессе химического взаимодействия	[3]
Крахмал/NaOH 4 : 1 (весовое соотношение)	11.0	Гематит	Флотационная способность гематита меньше 5 % при использовании весового соотношения крахмала и амина 2 : 1	[4]
Крахмал, обработанный щелочью с неизвестной концентрацией	10.5	Гематит	Флотационная способность гематита 10 % при использовании щелочного крахмала в количестве 10 мг/т	[5]
Крахмал / NaOH 5 : 1 (весовое соотношение)	9.5–10.5	Железооксидные руды	Извлечение Fe более 65 % при использовании крахмала в количестве 180 г/т	[6]

Существуют различные механизмы адсорбции крахмала на поверхности минералов. Образование водородных связей, электростатическое взаимодействие, гидрофобное и ионное взаимодействие могут способствовать адсорбции крахмала на поверхности минеральных частиц [13, 14]. Это говорит о том, что между крахмалом и поверхностью минеральных веществ возникает хемосорбция [1, 14]. Выявлена кислотнo-щелочная природа данных взаимосвязей. Однако немногие исследования делают акцент на сопоставлении методов обработки и адсорбционных механизмов крахмала на поверхности минеральных частиц [15, 16].

Несмотря на использование при обогащении полезных ископаемых клейстеризации щелочного крахмала, нельзя понять, что происходит с крахмалом во время обработки щелочью и как она влияет на адсорбцию крахмала на мелкодисперсных частицах гематита. В настоящей работе исследовано влияние различных концентраций гидроксида натрия на физико-химические изменения крахмальных зерен, изучена их адсорбционная активность по отношению к мелкодисперсному гематиту. Проведены измерения мутности, титрование крахмального клейстера, тестирование на проводимость и адсорбцию, а также измерения при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и фурье-инфракрасной спектроскопии (фурье-ИКС). Предпринята попытка найти подходящую концентрацию гидроксида натрия для обработки крахмала, при которой достигается максимальная интенсивность адсорбции на поверхности мелкодисперсных частиц гематита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Материалы и химические реагенты, использованные в исследовании, представлены в табл. 2.

Тестирование на мутность. Мутность суспензий крахмала измерялась при помощи мутномера 66120-200 (VWR Scientific). Для проведения измерений к 100 мл 1 % (10 г/л) крахмальной суспензии добавляли раствор гидроксида натрия в различных концентрациях при комнатной температуре и выдерживали в течение 30 мин, после чего получившуюся суспензию разбавляли в 2 раза дистиллированной водой.

ТАБЛИЦА 2. Перечень реактивов, использованных в исследовании

Материал и реагенты	Серийный номер / компания	Чистота, %
Кукурузный крахмал	S-4180 / Sigma-Aldrich	99.0
Гидроксид натрия	S318-1 / Fisher Scientific	98.8
Гидроксид калия	P-6310 / Sigma-Aldrich	88.0
Хлорид натрия	S271-500 / Fisher Scientific	99.8
Соляная кислота	Fisher Scientific	36.5 – 38.0
Оксид железа (III) (гематит) < 5 мкм	CAS 1309-37-1 / Fisher Scientific	99.0

Сканирующая электронная микроскопия. Образцы крахмала, обработанного горячей водой, исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200 FEG (производитель компания FEI, США). С целью подготовки образцов к 100 мл 1 % (10 г/л) крахмальной суспензии добавляли раствор гидроксида натрия в различных концентрациях, например 0, 0.05, 0.2 и 0.4 н, при комнатной температуре и оставляли на 30 мин. Затем суспензию фильтровали, а собранный на фильтре остаток анализировали при помощи СЭМ.

Титрование пасты. Для подготовки образца пасты определенное количество крахмала обрабатывалось гидроксидом натрия с различными концентрациями. Готовую суспензию фильтровали и собирали фильтрационный осадок. Отфильтрованный крахмал брали в количестве 0.5 г, добавляли 25 мл 0.1 моль HCl и перемешивали в стакане в течение 30 мин при комнатной температуре, после чего его отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов. Далее осадок разбавляли дистиллированной водой до объема приблизительно 300 мл.

Для обеспечения полной клейстеризации полученную суспензию нагревали на водяной бане при постоянном перемешивании в течение 15 мин. Горячий крахмальный раствор доводили до объема 450 мл, добавляя кипящую дистиллированную воду, затем оттитровывали до pH 8.3 стандартизированным раствором гидроксида натрия (10^{-3} моль). Количество использованного раствора фиксировали. Для контрольного холостого титрования 1 г необработанного крахмала перемешивали с дистиллированной водой в течение 30 мин, после чего эксперимент проводили, как указано выше. Кислотность и содержание карбоксильной группы в крахмале рассчитывали, используя уравнения, приведенные в [17, 18].

Тесты на адсорбцию. Для измерения интенсивности адсорбции щелочного крахмала к 100 мл 0.5 % крахмальной суспензии добавляли 100 мл раствора гидроксида натрия в различных концентрациях. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем 20 мл готовой суспензии доводили до объема 200 мл дистиллированной водой; 50 мл 0.025 % крахмального раствора приводили к pH 7 и смешивали с 50 мл 2 % суспензии гематита (содержащей 1 г гематита), также приведенной к pH 7. Смесь встряхивали в течение 30 мин в термостатическом циркуляционном шейкере. Температуру поддерживали на уровне 25 ± 1 °C. Небольшой образец суспензии подвергали 10-минутному центрифугированию в аппарате Sorvall GLC-4 ($G \sim 325 N$). Надосадочную жидкость анализировали на наличие крахмала при помощи фенол-серноокислого метода [19].

Фурье-инфракрасная спектроскопия. Фурье-ИК спектры нескольких образцов записывали при помощи спектрометра Nicolet-Thermo 8700 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Образцы готовили в виде пластин KBr, содержащих 10–15 мг порошковой навески и 200 мг KBr, смешанных и перетертых до однородности в агатовой ступке, затем спрессованных в пластины. Препараты состояли из нативного крахмала и крахмала, обработанного 0.04 н

раствором NaOH. Температуру поддерживали на уровне 25 ± 1 °С. После приготовления небольшой образец суспензии подвергали центрифугированию в течение 10 мин в Sorvall GLC-4 ($G \sim 325$ N), полученный осадок высушивали при температуре < 40 °С.

Измерение проводимости осуществляли при помощи кондуктометрического моста Philips. Проводимость гидроксида натрия с разными концентрациями измерялась в отсутствие или присутствии крахмала после перемешивания в течение 30 мин. Водяная баня-термостат применялась для поддержания температуры 293 и 303 К. Расчет константы ассоциации K_A выполняли по формуле

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{1000K_A k'c}{M k},$$

где k' , k — проводимость раствора в присутствии или отсутствии крахмала; M — молекулярный вес крахмала (692.661 г/моль); c — концентрация крахмала, г/мл [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мутность суспензий крахмала в присутствии щелочи. На рис. 1 показано резкое снижение мутности суспензий щелочного крахмала с увеличением концентрации гидроксида натрия. Это указывает на то, что размер крахмальных зерен сильно уменьшился в процессе обработки и цепи между крупными макромолекулами разрушились. При этом крахмальная суспензия, смешанная с гидроксидом натрия концентрации 0.4~1 н, имела очень низкое значение мутности, около 1 ЕМФ. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими исследованиями [20–22]. В [8–10] приводится обоснование значительного уменьшения молекулярного веса крахмала за счет того, что раствор гидроксида натрия “расслаивает” гранулы крахмала или “разрезает” длинные цепи крахмальных зерен, превращая их в короткие остаточные цепочки.

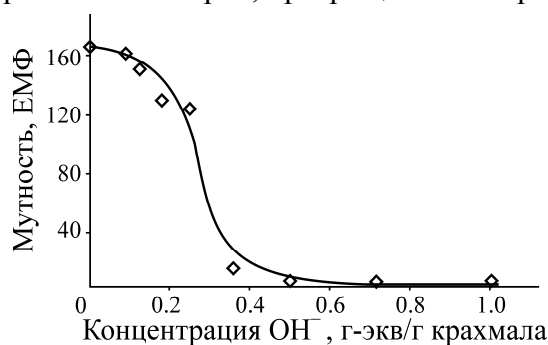


Рис. 1. Мутность суспензии крахмала, обработанного гидроксидом натрия в разных концентрациях

Изображения крахмальных зерен после обработки щелочью. На рис. 2 представлено сравнение СЭМ-изображений зерен крахмала, обработанных гидроксидом натрия в концентрациях 0, 0.04, 0.2 и 0.4 н. Можно проследить, как зерна нативного крахмала (рис 2а), увеличенные в 10 тыс. раз, изменяются при взаимодействии с водой комнатной температуры, преимущественно рассеиваясь в растворе, но без признаков набухания. Поверхность этих зерен начинает уменьшаться в присутствии 0.04 н гидроксида натрия, значительно деформируясь при дальнейшем повышении концентрации щелочи до 0.2 н. При концентрации до 0.2 н наблюдается заметное разрушение зерен (рис. 2б). Первоначальная структура зерен исчезает, и в клейстере образуются более мелкие структуры при концентрации гидроксида натрия 0.4 н, (рис. 2г). Сделан вывод, что зерна нативного крахмала подвержены значительному разрушению в присут-

ствии даже низких концентраций щелочи [7]. Установлено, что адсорбционная интенсивность может начать снижаться при обработке кукурузного крахмала гидроксидом натрия в концентрации 0.4 г-экв/г, согласно уравнению адсорбции Фройндлиша [23]. Данные результаты хорошо согласуются со значениями мутности на рис. 1.

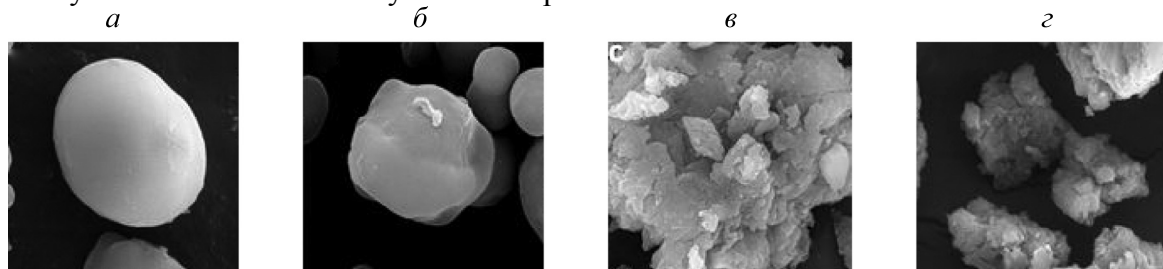


Рис. 2. СЭМ-изображения зерен крахмала (ув. 10 000) под воздействием щелочи в концентрациях: а — 0 н; б — 0.04 н; в — 0.2 н и г — 0.4 н

Присутствие карбоксильной группы в щелочном крахмале. На рис. 3 представлены данные о содержании карбоксильных групп в крахмале, обработанном гидроксидом натрия с разными концентрациями. Показана прямая зависимость содержания карбоксильных групп в крахмальном клейстере от концентрации гидроксида натрия. Углеводы вступают в реакцию энолизации в щелочных растворах, что подразумевает образование энедиол-аниона в результате внутримолекулярного протонного сдвига [24]. Схема суммарной реакции:

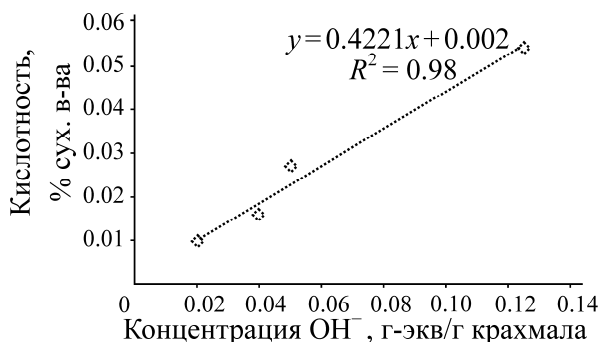
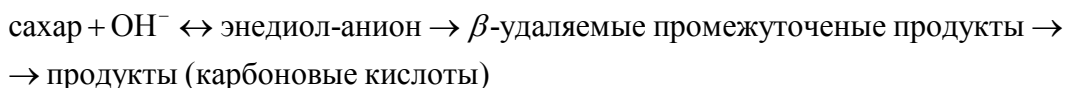


Рис. 3. Содержание карбоксильной группы в крахмале, обработанном гидроксидом натрия в различных концентрациях

Титриметрические тесты не проводились при высоких концентрациях NaOH из-за сложности получения обработанных зерен крахмала. В действительности крахмал обрабатывают гидроксидом натрия с большими концентрациями. Можно предположить, что количество карбоксильных групп возрастает при увеличенных массовых соотношениях. Путем экстраполяции значение кислотности, связанной с присутствием карбоксильных групп, для крахмала, обработанного 0.4 н NaOH, может быть в пределах 0.2131 % сух. в-ва, согласно формуле, представленной на рис. 3. Эти кислотные группы частично способствуют кислотно-щелочному взаимодействию между щелочным крахмалом и гематитом. Увеличение количества COO^- на остаточных сегментах в крахмальном клейстере в результате воздействия щелочи с более высокой концентрацией может снизить активность крахмала, адсорбирующегося на поверхности гематита, вследствие уменьшения гидродинамической емкости [25].

Адсорбция крахмала на гематите. На рис. 4 показано, что при различных концентрациях гидроксида натрия адсорбционная активность щелочного крахмала на частицах гематита может изменяться. Происходит значительное увеличение адсорбции крахмала на мелкодисперсных частицах гематита в случае повышения концентрации гидроксида натрия с 0 до 0.4 н. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к резкому снижению адсорбции крахмального клейстера на частицах гематита. Максимальная адсорбция крахмального клейстера 10.5 мг/г на гематите достигается вследствие обработки крахмала гидроксидом натрия с концентрацией 0.4 н. Известно, что зерна крахмала быстро набухают при комнатной температуре в присутствии гидроксида натрия с образованием дисперсии, а частицы становятся меньше, распределяются равномерно и однородно с повышением концентрации щелочи [20–22]. Уменьшенные и однородно распределенные короткоцепочечные сегменты, образовавшиеся в результате воздействия на крахмал более высоких концентраций гидроксида натрия, могут ослабить флокулирование щелочного крахмала на частицах гематита и привести к снижению адсорбционной активности. Увеличение количества COO^- на остаточных сегментах в крахмальном клейстере, произошедшее в результате воздействия щелочи с более высокой концентрацией, также снижает адсорбционную активность крахмала из-за уменьшения гидродинамической емкости адсорбирующегося на поверхности гематита анионного крахмала [25].

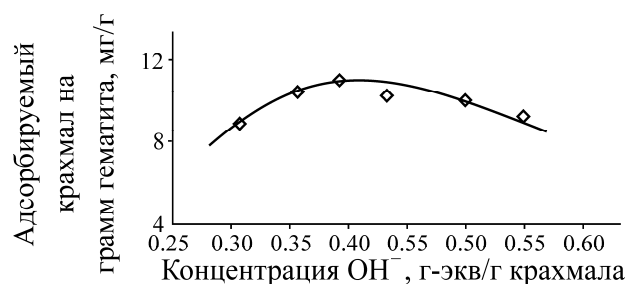


Рис. 4. Количество адсорбируемого крахмала, обработанного гидроксидом натрия с различными концентрациями.

Фурье-ИК-спектры гематита с адсорбированным на его поверхности щелочным крахмалом. На рис. 5 представлено сравнение спектров нативного крахмала и крахмала, обработанного гидроксидом натрия в концентрации 0.04 н, чистого гематита и гематита с адсорбированным на поверхности крахмалом, обработанным гидроксидом натрия в концентрации 0.04 н. Новые небольшие пики для щелочного крахмала появляются при частоте 1552 и 1544 см^{-1} , что указывает на присутствие кислотных карбоксильных групп. Эти пики очень малы, что говорит о незначительной концентрации карбоксильных групп и согласуется с результатами титрования пасты. При исследовании щелочного крахмала в области колебаний связей С-ОН наблюдался изгиб, а в области колебаний СО группы зафиксирован пик кольцевой деформации при $1027-1141 \text{ см}^{-1}$. Более интенсивная деформация возникает в данном диапазоне у гематита с адсорбированным на его поверхности щелочным крахмалом. Обертоны и составные тоны в области колебания связи Fe-O на 1020 и 1130 см^{-1} у чистого гематита исчезли, в то время как для СО и С-ОН групп валентные колебания появились при $1027-1141 \text{ см}^{-1}$ для гематита, обработанного щелочным крахмалом. Подтверждается разрыв меж- и внутримолекулярных водородных связей и гидрофобных связей крахмала между крахмальной суспензией и гематитом [26]. Для группы COO^- асимметричные и симметричные пики колебаний наблюдались при 1558 , 1548 см^{-1} в гематите, обработанном щелочным крахмалом. Они свидетельствуют о том, что карбоксильные группы вовлечены во взаимодействие между оксидами /гидроксидами железа и щелочным крахмалом [27].

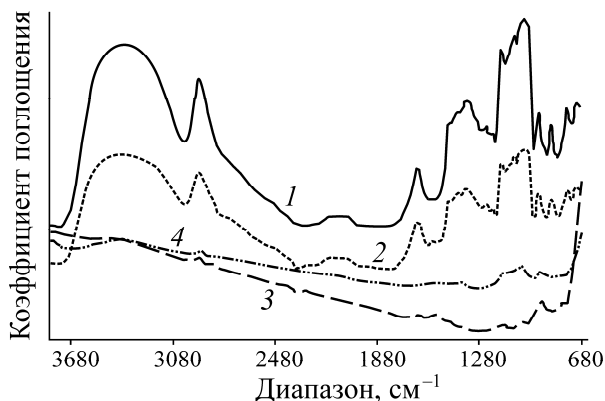


Рис. 5. Фурье-ИК-спектры нативного крахмала (1), крахмала, обработанного 0.04 н гидроксидом натрия (2), чистого гематита (3) и гематита с адсорбированным крахмалом, обработанным 0.04 н гидроксидом натрия (4)

Проводимость смесей крахмала с сильными основаниями. Константы ассоциации K_A , полученные в результате анализа методом наименьших квадратов, для крахмала, обработанного гидроксидом натрия с различными концентрациями в присутствии воды при комнатной температуре, показали, что K_A уменьшается с увеличением концентрации гидроксида натрия (рис. 6). Резкие линии падения означают сильную зависимость K_A от концентрации гидроксида натрия. Дополнительное количество комплексов, образованных крахмалом и NaOH в низких концентрациях, отобрано для исследования.

Повышение температуры приводит к уменьшению K_A , которая не так сильно изменяется при увеличении концентрации гидроксида натрия. Это объясняется тем, что щелочной распад гликозидных связей (гидролиз) приводит к существенным потерям массы и значительно сокращает количество длинноцепочечных групп крахмальных зерен [8–10]. При этом наблюдаются еще большие потери массы, чем во время щелочного расщепления при более низких температурах. Однако при таких повышенных температурах упрочнение концевой группы (прекращение роста цепи) проявляется лучше, чем при более низких температурах [8–10]. Увеличение количества COO^- на остаточных секциях крахмальных зерен вследствие кислотно-основного взаимодействия между кислотными группами и гидроксидом натрия также может влиять на замедление ассоциации (снижении K_A) при высокой концентрации / температуре. Таким образом, во время обработки крахмала при повышении концентрации гидроксида натрия образуется большее количество карбоксильных групп в крахмальном клейстере.

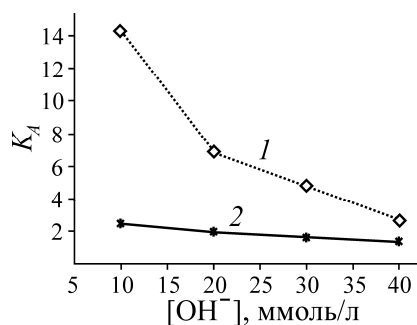


Рис. 6. Константы ассоциации для крахмала, обработанного гидроксидом натрия при различных концентрациях: 1 — 293 К; 2 — 303 К

ВЫВОДЫ

Показано, как концентрация гидроксида натрия влияет на адсорбцию щелочного крахмала на гематите. Крахмал не расщепляется полностью под воздействием щелочи при концентрации менее 0.4 н на 1 г крахмала, что позволяет достичь максимального значения адсорбции (10.5 мг/г гематита) щелочного крахмала на поверхности минеральных веществ. Более высокие концентрации гидроксида натрия могут привести к снижению адсорбционной активности крахмала на гематите в связи с тем, что мелкие остатки в крахмальном клейстере отрицательно влияют на адсорбционные свойства. Ионы COO^- , образовавшиеся в результате кислотно-основного взаимодействия между кислотными карбоксильными группами и гидроксидом натрия, вызывают незначительные изменения K_d комплексов, образованных NaOH и крахмалом.

Авторы выражают благодарность Государственной лаборатории комплексного экологически чистого использования ресурсов цветных металлов за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Khosla N. K., Bhagat S., Gandhi K. S., and Biswas A. K.** Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems, *Colloids Surf., A.*, 1984, Vol. 8, No. 4. — P. 321–336.
2. **Pinto C. L. L., De Araujo A. C., and Peres A. E. C.** The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals, *Miner. Eng.*, 1992, Vol. 5, No. 3–5. — P. 469–478.
3. **Weissenborn P. K., Warren L. J. and Dunn J. G.** Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite, *Colloids Surf., A.*, 1995, Vol. 99, No. 1. — P. 11–27.
4. **Peres A. E. C. and Correa M. I.** Depression of iron oxides with corn starch, *Miner. Eng.*, 1996, Vol. 9, No. 12. — P. 1227–1234.
5. **Pavlovic S. and Brando P. R. G.** Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz, *Miner. Eng.*, 2003, Vol. 16, No. 11. — P. 1117–1122.
6. **Turrer H. D. G. and Peres A. E. C.** Investigation on alternative depressants for iron ore flotation, *Miner. Eng.*, 2010, Vol. 23, No. 11–13. — P. 1066–1069.
7. **Roberts S. A. and Cameron, R. E.** The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinization, *Carbohydr. Polym.*, 2002, Vol. 50, No. 2. — P. 133–143.
8. **Moulik S.P. and Basu D.** Energetics of the interaction of D-fructose and D-glucose with sodium hydroxide in aqueous ethyl alcohol, acetone, and 1,4-dioxane media, *Carbohydr. Res.*, 1984, Vol. 132, No. 2. — P. 201–208.
9. **Moulik S. P. and Basu D.** Effects of various conditions on the alkaline degradation of D-fructose and D-glucose, *Carbohydr. Res.*, 1978, Vol. 63. — P. 165–172.
10. **Knill C. J. and Kennedy J. F.** Degradation of Cellulose under alkaline conditions, *Carbohydr. Polym.*, 2003, Vol. 51, No. 3. — P. 281–300.
11. **Niemela K.** Conversion of xylan, starch, and chitin into carboxylic acids by treatment with alkali, *Carbohydr. Res.*, 1990, Vol. 204. — P. 37–49.
12. **Jebber K. A., Zhang K., Cassady C. J. and Chung-philips A.** Ab initio and experimental studies on the protonation of glucose in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, Vol. 118, No. 43. — P. 10515–10563.
13. **Kar B., Sahoo H., Rath S. S., and Das B.** Investigations on different starches as depressants for Iron ore flotation, *Miner. Eng.*, 2013, Vol. 49. — P. 1–6.
14. **Koral J., Unman R., and Eirich F. R.** The adsorption of polyvinyl acetate, *Chem.*, 1958, Vol. 62, No. 5. — P. 541–550.
15. **Liu Q., Zhang Y., and Laskowski J. S.** The Adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, Vol. 60, No. 3–4. — P. 229–245.

16. **Laskowski J. S., Liu Q., and O'Conner C. T.** Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. *Int. J. Miner. Process*, 2007, Vol. 84, No. 1–4. — P. 59–68.
17. **Mattisson M. F. and Legendre K. A.** Determination of carboxyl content of oxidized starches, *Anal. Chem*, 1952, Vol. 24, No. 12. — P. 1942–1944.
18. **Chattopadhyay S. S., Singhal R. S., and Kulkarni P. R.** Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications, *Carbohydr. Polym.*, 1997, Vol. 34, No. 4. — P. 203–212.
19. **Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rrebers P. A., and Smith F.** Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem*, 1956, Vol. 28, No. 3. — P. 350–356.
20. **Ma X.** Role of solvation energy in starch adsorption on oxide surfaces, *Colloids Surf., A*, 2006, Vol. 320, No. 1–3. — P. 36–42.
21. **Sumasundaran P. and Wang D.** Chapter 4 mineral-flotation reagent equilibria, in *Developments in mineral processing*, Elsevier, 2006.
22. **Tang M. and Liu Q.** The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces, *Int. J. Miner. Process*, 2012, Vol. 112–113. — P. 94–100.
23. **Feke G. T. and Prins W.** Spinodal phase separation in a macromolecular sol → gel transition, *Macromol*, 1974, Vol. 7, No. 4. — P. 527–530.
24. **De Wit G., Kieboom A. P. G., and Van Bakkum H.** Enolisation and isomerisation of monosaccharides in aqueous, alkaline solution, *Carbohydr. Res*, 1979, Vol. 74, No. 1. — P. 157–175.
25. **Stumm W.** *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in Natural Systems*, Wiley, 1992.
26. **Liu Q., Charlet G., Yelle S., and Arul J.** Phase transition in potato starch-water system I. Starch gelatinization at high moisture level, *Food Res. Int.*, 2002, Vol. 35, No. 4. — P. 397–407.
26. **Subramanian S. and Natarajan K. A.** Adsorption Behaviour of an oxidised starch onto haematite in the presence of calcium, *Miner. Eng*, 1988, Vol. 1. — P. 241–254.

Поступила в редакцию 13/VIII 2018

После доработки 12/V 2019

Принята к публикации 28/V 2019