

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING

MONOGRAPH



ISBN 978-617-8296-99-5

UKRAINE, LVIV, 2023

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

Хімічна технологія та інженерія – 2023

МОНОГРАФІЯ



Львів
“Растр-7”
2023

УДК 66

Хім 46

*Рекомендовано науково-технічною радою
Західного наукового центру НАН України та МОН України
(протокол № 3 від 15.09.2023 р.)*

Хімічна технологія та інженерія – 2023 : монографія / За ред. Атаманюка В. М. та ін. –
Львів : Растр-7, 2023. – 158 с. : рис., табл. – Бібліограф. в кінці ст. – Текст: англ., укр.

Монографія видана за результатами 4-ої Міжнародної наукової конференції “Хімічна технологія та інженерія”, яка відбулася 26-29 червня 2023 року на кафедрі хімічної інженерії Національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.

Для науковців, викладачів і студентів, а також фахівців з хімічних технологій.

Уся інформація, подана в монографії, є інтелектуальною власністю авторів. Усі матеріали подаються в авторській редакції.

Статті, вміщені до монографії, мають ліцензію Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0). Монографія опублікована у відкритому доступі на веб-сайтах конференції: www.cte.org.ua та www.openreviewhub.org/cte.

© Національний університет “Львівська політехніка”, 2023

ISBN 978-617-8296-99-5

© Видавництво “Растр-7”, 2023

Ministry of Education and Science of Ukraine
Lviv Polytechnic National University

Chemical Technology and Engineering – 2023

MONOGRAPH



Lviv
“Rastr-7”
2023

*The Monograph is recommended by Scientific and Technical Council
of Western Scientific Center of National Academy of Sciences of Ukraine and
Ministry of Education and Science of Ukraine
(Protocol No. 3 of 15/09/2023)*

The Monograph has been issued for 4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», which was held on June 26-29, 2023 at Department of Chemical Engineering of Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine.

All information presented in the Monograph is the intellectual property of authors. All materials are submitted in the authors' edition.

All papers included in the Monograph are licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License. The Monograph is published in open access on the conference websites: www.cte.org.ua and www.openreviewhub.org/cte.

The Conference Organizers:

Department of Chemical Engineering, Institute of Chemistry and Chemical Technologies, Lviv National Polytechnic University (Lviv, Ukraine);

Łukasiewicz Research Network – New Chemical Syntheses Institute (Pulawy, Poland);

Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology (Warsaw, Poland);

Department of Informatics and Environment Quality Research, Faculty of Building Services, Hydro and Environmental Engineering, Warsaw University of Technology (Warsaw, Poland);

Scientific Society of Students, Doctoral Candidates and Young Researchers of Lviv National Polytechnic University (Lviv, Ukraine);

Alumni Association of Lviv Polytechnic National University (Lviv, Ukraine);

Scholar Support Office (Kyiv, Ukraine);

Western Scientific Center of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine (Lviv, Ukraine).

Chemical Technology and Engineering – 2023: Monograph. (Atamanyuk V.M. et al., Eds.) – Lviv: Rastr-7, 2023. – 158 p.

© Lviv Polytechnic National University, 2023

ISBN 978-617-8296-99-5

© Publishing house “Rastr-7”, 2023

Introduction from the Monograph's Editor-in-Chief,
the Organizing Committee's Chairman of the
4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»,
Head of Department of Chemical Engineering,
Lviv Polytechnic National University, DSc, Professor
Volodymyr Atamanyuk



Dear Colleagues!

It is becoming a pleasant tradition to publish another collective monograph based on the results of the conference “Chemical Technology and Engineering”. The extended articles of the conference participants’ proceedings allow us to familiarize ourselves with the presented scientific developments in more detail.

This time we decided to publish the papers in two languages – in addition to English, also in our native language. I thank all the authors for their contribution to the development of Ukrainian science.

Even in this difficult time of armed russian aggression, we must support new research, knowledge, and development in the free world. I am grateful to the Armed Forces of Ukraine for the opportunity to publish this scientific work in peaceful Lviv.

I believe in the Victory over the russian invaders!

Glory to Ukraine! Glory to the Heroes!

EDITOR-IN-CHIEF

Volodymyr Atamanyuk, DSc, Professor, Head of Department of Chemical Engineering, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

EDITORIAL BOARD

Artur Badyda, DSc, Professor, Head of Department of Informatics and Environment Quality Research, Warsaw University of Technology, Poland

Bohdan Dzinyak, DSc, Professor, Head of Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Jaroslav Gumnitsky, DSc, Professor, the Department of Ecology and Sustainable Environmental Management, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Janusz Igras, DSc, Professor, General Director of Łukasiewicz – New Chemical Syntheses Institute, Poland

Marcin Konkol, DSc, Deputy Director for Research, Łukasiewicz Research Network – New Chemical Syntheses Institute, Poland

Roman Nebesnyi, DSc, Senior Researcher, Head of R&D Department, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Volodymyr Skorokhoda, DSc, Professor, Director of Institute of Chemistry and Chemical Technologies, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Tomasz Sosnowski, DSc, Professor, Vice-Dean for Scientific Affairs of Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, Poland

Volodymyr Starchevskyy, DSc, Professor, Department of Physical, Analytical and General Chemistry, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Wolodymyr Suprun, DSc, Project Leader, Institute of Chemical Technology, University of Halle, Germany

Oleh Zyniuk, PhD, Associate Professor, Director of the Western Scientific Center of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Ukraine

EXECUTIVE SECRETARY

Oleksandr Ivashchuk, PhD, Associate Professor, Deputy Director of Institute of Chemistry and Chemical Technologies, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

CFD-моделювання потоку теплового агенту через шар ячмінної пивної дробини

Роман Чижович¹, Олександр Іващук², Володимир Атаманюк³

1. Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: roman.a.chyzhovych@lpnu.ua
2. Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: oleksandr.s.ivashchuk@lpnu.ua
3. Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: volodymyr.m.atamaniuk@lpnu.ua

Анотація – Робота містить результати комп'ютерного моделювання гідродинаміки руху теплового агенту крізь стаціонарний шар осушеної ячмінної пивної дробини. Для виконання моделювання, попередньо були визначені характеристики пористої зони серед яких: порізність шару досліджуваного матеріалу ϵ , значення коефіцієнтів в'язкого $1/a$ та інерційного C_2 опорів. Комп'ютерне моделювання проводили у програмному комплексі ANSYS Fluent 2022 R2 з використанням $k-\omega$ SST моделі турбулентності. Дослідження проводили для досліджуваних висот шару осушеної пивної дробини в діапазоні $H = 80\div 120$ мм за швидкостей потоку теплового агенту $w_0 = 0,83\div 1,78$ м/с. На основі експериментальних даних гідравлічного опору шару, розраховано середню похибку моделювання, яка становить 6,85 %.

Ключові слова – біомаса, пивна дробина, сушіння, фільтраційне сушіння, гідродинаміка, комп'ютерне моделювання, CFD, ANSYS Fluent.

Вступ

Вторинне використання рослинної біомаси є одним із важливих напрямків проведення наукових досліджень, з метою не лише пошуку нових можливостей застосування, а й покращення та оптимізації існуючих. Раціональне природокористування дозволить зменшити об'єми накопичуваних відходів рослинного походження на промислових підприємствах та сприятиме покращенню загальної екологічної ситуації [1].

Одним із відходів рослинного походження, що потребує уваги, є ячмінна пивна дробина, що є побічним продуктом в процесі промислового виробництва пива [2, 3]. Однією з характеристик пивної дробини, що обмежує її можливе вторинне використання, є висока залишкова вологість продукту (~ 70 % мас.) після технологічного процесу [4, 5]. Даний параметр є причиною швидкого псування цього побічного продукту ($\sim 2\div 3$ дні) [6].

Зважаючи на вищезгаданий факт, наявні напрямки вторинного використання ячмінної пивної дробини потребують часткового або повного її осушення, серед яких: харчові добавки до хлібобулочних виробів [3, 7], удобрення сільськогосподарських земель [8], сировина для отримання біогазу [3, 9], виготовлення твердопаливних брикет [6] тощо.

Для осушення ячмінної пивної дробини пропонується використовувати високоефективний метод фільтраційного сушіння, враховуючи його переваги [10] для сушіння дисперсних матеріалів рослинного походження у стаціонарному шарі.

Попереднє дослідження гідродинаміки руху потоку теплового агенту крізь стаціонарний шар досліджуваного матеріалу дозволить визначити його гідравлічний опір. Одержані дані необхідні при проектуванні та розрахунку сушильного обладнання для прогнозування енергетичних затрат на створення різниці тиску під час сушіння дисперсного матеріалу. Обробка отриманих експериментальних даних гідродинаміки руху теплового агенту дасть можливість провести комп'ютерне моделювання процесу для

прогнозування гідравлічного опору різних висот стаціонарного шару ячмінної пивної дробини.

Експериментальна частина

Для проведення експериментальних досліджень гідродинаміки стаціонарного шару дисперсного матеріалу було використано ячмінну пивну дробину, отриману на виробничій лінії пивоварні «Кумпель» (м. Львів, Україна).

Для видалення надлишкової вологи вихідної рослинної сировини, ячмінну пивну дробину було попередньо осушено методом фільтраційного сушіння на експериментальній лабораторній установці [11].

Дослідження гідродинаміки шару осушеної ячмінної пивної дробини проводили з метою встановлення залежності впливу фіктивної швидкості w_0 теплового агенту на значення гідравлічного опору ΔP стаціонарного шару досліджуваного матеріалу. Для визначення опору стаціонарного шару матеріалу, було додатково визначено опір перфорованої перегородки циліндричного контейнера для матеріалу (рис. 1) лабораторної установки фільтраційного сушіння [11]. Гідравлічний опір шару осушеної ячмінної пивної дробини розраховували як різницю між повним отриманим експериментально значенням та значенням, розрахованим за рівнянням поліноми для кожної величини швидкості потоку повітря, що досліджувалась.

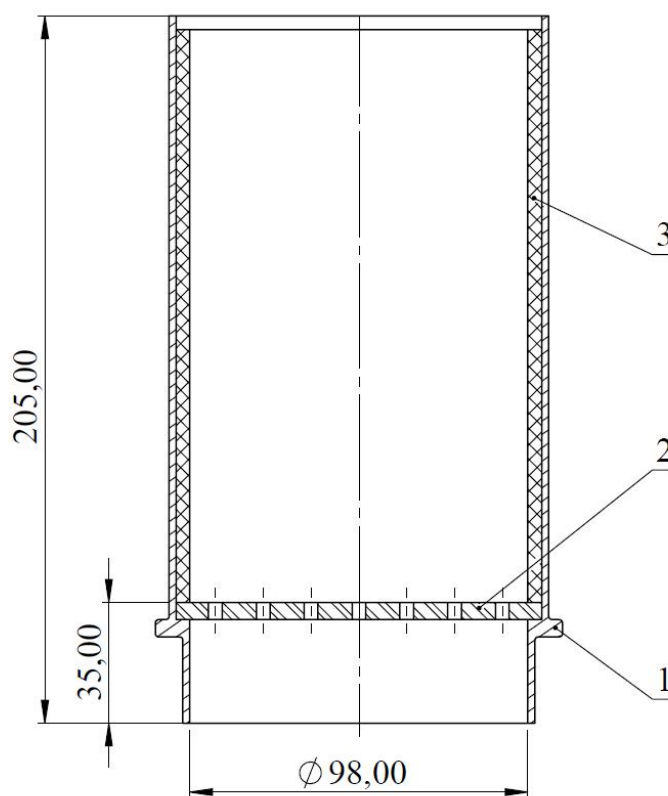


Рис. 1. Схематичне зображення циліндричного контейнера: 1 – корпус контейнера, 2 – перфорована перегородка, 3 – теплоізоляційна вставка.

Для контролю висоти шару дисперсного матеріалу у циліндричному контейнері (рис. 1) згідно методики [12] було визначено значення насипної густини ячмінної пивної дробини, що становило $175,2 \text{ кг/м}^3$. Також, було експериментально визначено величину порізності шару відповідно до [12], що для осушеної сировини становить $0,32 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Середня вологість матеріалу становила $12,69 \%$ мас.

Результати та обговорення

За рекомендацією [13], для проведення комп'ютерного моделювання руху теплового агенту крізь дисперсний шар об'єкту досліджень, було використано метод пористих середовищ у програмному комплексі *ANSYS Fluent*. Моделювання процесу відбувалося на основі системи диференціальних рівнянь Нав'є-Стокса та рівняння нерозривності потоку із додатковим залученням рівняння Дарсі для визначення величини гідравлічного опору шару ΔP [13, 14].

Для проведення комп'ютерного моделювання, окрім параметрів дисперсної сировини, необхідно враховувати параметри потоку теплового агенту. Як тепловий агент використовували повітря, температура якого на момент проведення серії експериментів становила 17 °С.

Експериментальні дані дослідження гідродинаміки руху теплового агенту крізь стаціонарний шар осушеної пивної дробини подано у вигляді графічної залежності впливу фіктивної швидкості w_0 потоку до зміни гідравлічного опору ΔP шару досліджуваного матеріалу (рис. 2).

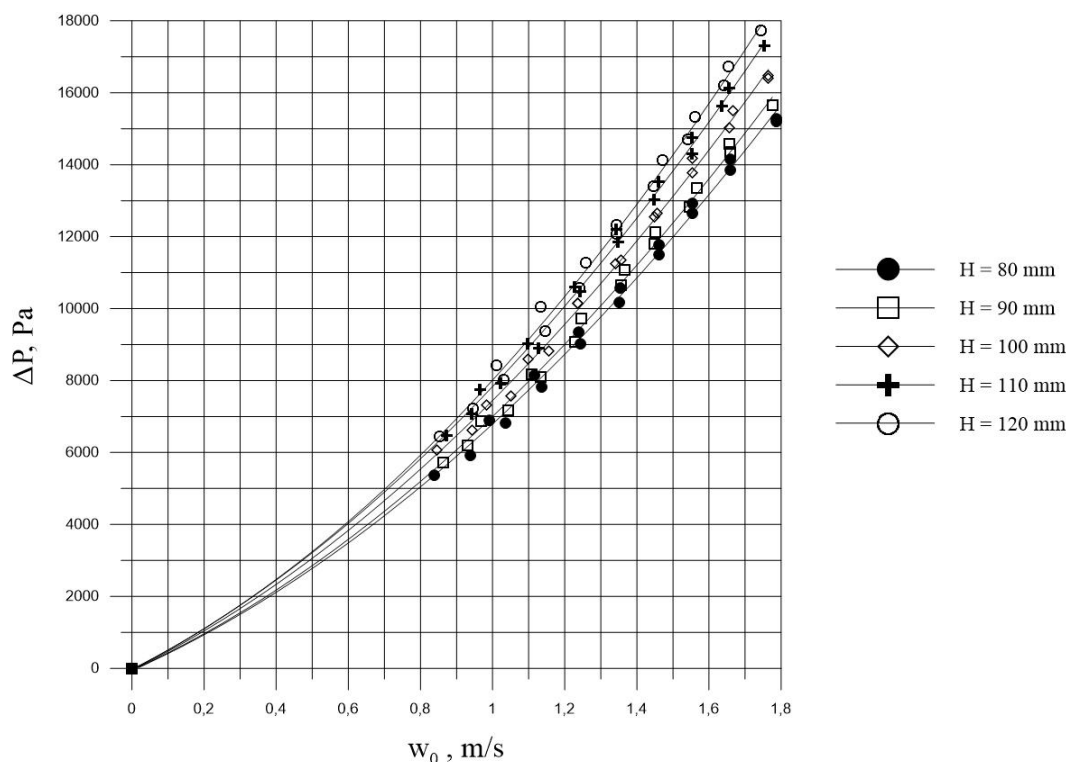


Рис. 2. Зміна гідравлічного опору шару осушеної пивної дробини залежно від фіктивної швидкості руху теплового агенту за різної висоти шару ($T = 17$ °С, $H = 80 \div 120$ мм, $w_0 = 0,83 \div 1,78$ м/с).

Використовуючи отримані експериментальні дані гідродинаміки руху теплового агенту крізь шар досліджуваного матеріалу, було побудовано графічну залежність (рис. 3), використовуючи лінійне рівняння (1), отримане на основі рівняння Дарсі–Вейсбаха [15]:

$$\frac{\Delta P}{H \cdot w_0} = A^* + B^* \cdot w_0 \quad (1)$$

де ΔP – гідравлічний опір шару матеріалу, Па; H – висота шару матеріалу, м; w_0 – фіктивна швидкість теплового агенту, м/с; A^* та B^* – коефіцієнти рівняння.

Порівнюючи отриману лінійну залежність (рис. 3) та рівняння (1), видно що коефіцієнти A^* та B^* будуть відповідати коефіцієнтам у рівнянні прямої побудованої на основі експериментальних даних гідродинаміки руху теплового агенту.

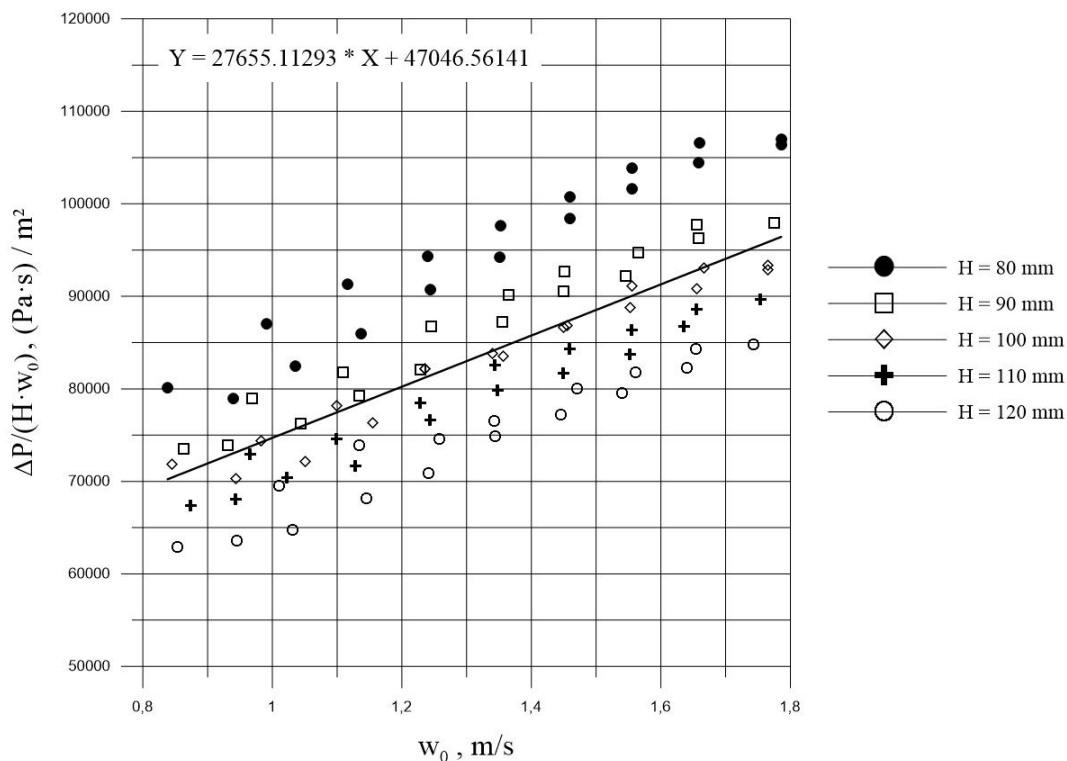


Рис. 3. Графічна залежність $\frac{\Delta P}{H \cdot w_0} = f(w_0)$ для досліджених висот шару
($T = 17^\circ\text{C}$, $H = 80 \div 120$ мм, $w_0 = 0,83 \div 1,78$ м/с).

Для комп'ютерного моделювання за методом пористих середовищ необхідно визначити коефіцієнти в'язкого $1/\alpha$ та інерційного C_2 опорів, що можуть бути розраховані на основі рівняння прямої (рис. 3) та фізичних параметрів теплового агенту, використовуючи залежності (2) та (3) [12, 13]:

$$A^* = \frac{\mu}{\alpha} \quad (2)$$

$$B^* = C_2 \frac{1}{2} \rho \quad (3)$$

де μ – динамічний коефіцієнт в'язкості теплового агенту, Па·с; ρ – густина теплового агенту, кг/м³.

Комп'ютерне моделювання руху теплового потоку крізь шар дисперсного матеріалу проводилося у програмі *ANSYS Fluent 2022 R2* з використанням *k- ω SST* моделі турбулентності, згідно рекомендацій [12, 16]. Характеристики пористої зони моделювання визначались значенням порізності шару осушеної пивної дробини ε і значеннями коефіцієнтів в'язкого $1/\alpha$ та інерційного C_2 опорів, які становлять $2,63 \cdot 10^9$ м⁻¹ та 45448 м⁻² відповідно.

У результаті проведеного моделювання, отримано значення гідравлічного опору стаціонарного шару досліджуваного матеріалу для кожної експериментальної фіктивної швидкості теплового агенту. Для порівняння отриманих даних моделювання із експериментальними, побудовано графічну залежність зміни гідравлічного опору ΔP від фіктивної швидкості w_0 (рис. 4).

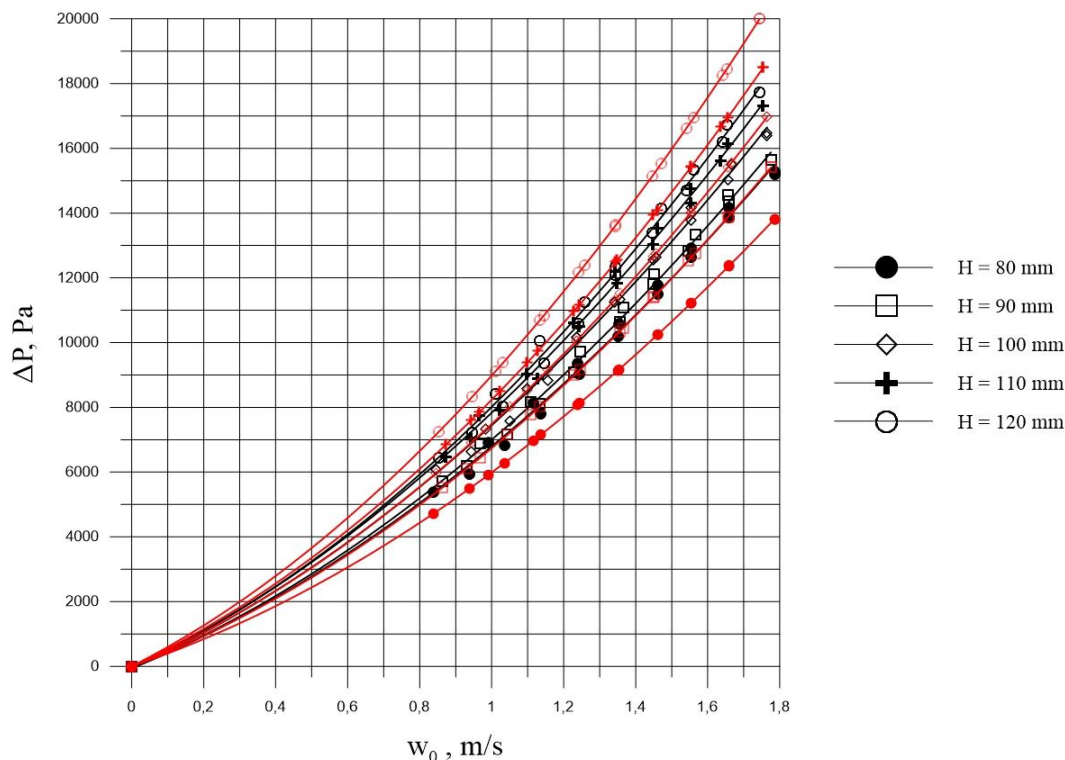


Рис. 4. Графічне порівняння отриманих значень моделювання (— червоні лінії) гідравлічного опору з експериментальним (— чорні лінії) ($T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $H = 80\div 120\text{ мм}$, $w_0 = 0,83\div 1,78\text{ м/с}$).

Аналізуючи отримані графічні залежності, зображені на рис. 4, спостерігаємо певне відхилення отриманих результатів моделювання із експериментальним по мірі збільшення різниці висот шару відносно від середньої висоти шару досліджуваного діапазону. Зважаючи на це, для підвищення точності моделювання рекомендується проводити дослідження для вузких меж та відповідно із меншим кроком висот шарів досліджуваного дисперсного матеріалу.

Розраховані похибки моделювання відносно експериментальних даних подано у табл. 1, у вигляді окремих значень для кожної досліджуваної висоти шару та їх узагальнене значення по усіх точках експерименту.

Таблиця 1

Відносні похибки проведеного комп'ютерного моделювання для досліджуваних висот шару осушеної пивної дробини $H = 80\div 120\text{ мм}$

Висота шару матеріалу, мм	Усереднена похибка моделювання, %
80	11,22
90	3,26
100	1,88
110	5,74
120	12,12
Середнє значення:	6,85

Аналізуючи дані з табл. 1, для висоти шару $H = 80$ мм спостерігається найбільше усереднене значення відносної похибки. Якщо ж брати до уваги усі точки проведеного моделювання, то середнє значення похибки становить 6,85 %.

Для візуалізації характеру руху теплового агенту крізь стаціонарний шар досліджуваного матеріалу було виведено результати моделювання у вигляді розподілу поля статичного тиску (рис. 5, а) та векторного поля швидкостей (рис. 5, б) у поперечному перерізі розрахункової області [17].

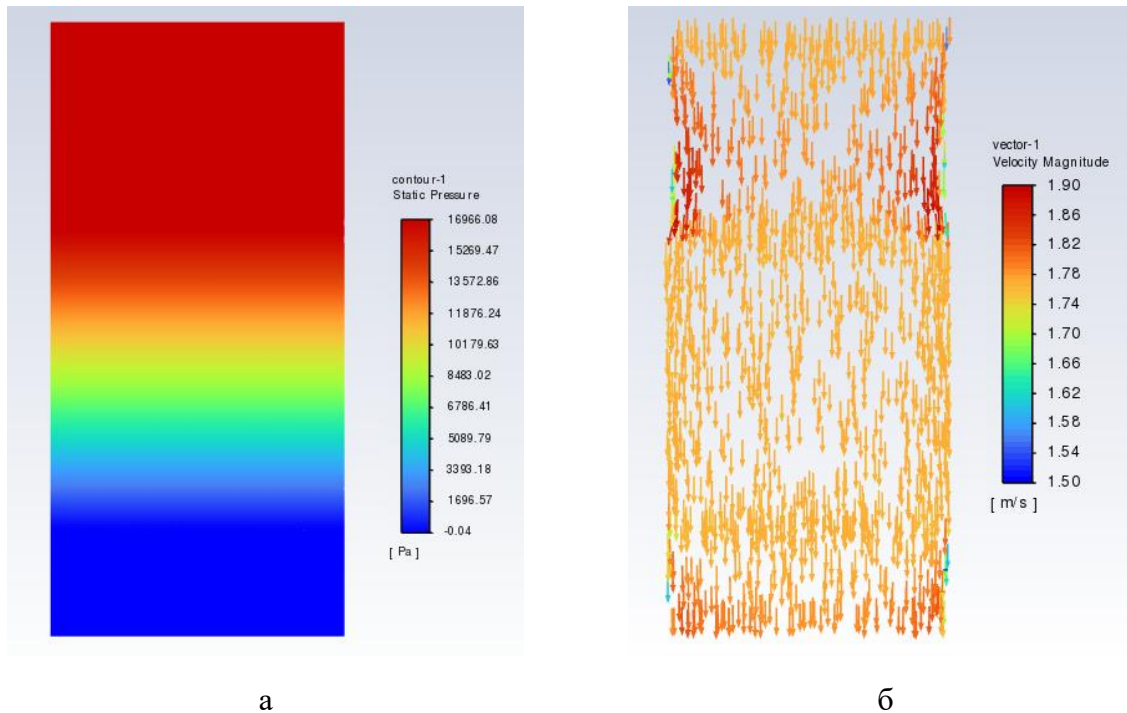


Рис. 5. Приклад візуалізації розподілу поля статичного тиску (а) та векторного поля швидкостей (б) у поперечному перерізі області моделювання для $H = 100$ мм, $w_0 = 1,76$ м/с.

Аналізуючи візуалізацію розподілу поля статичного тиску (рис. 5, а), спостерігаємо поступове зменшення статичного тиску вздовж шляху проходження потоку теплового агенту через область моделювання, а також його сталі значення у зонах над та під шаром матеріалу. У той же час, векторний розподіл поля швидкостей (рис. 5, б) вказує на прямолінійний характер руху теплового агенту вздовж області моделювання. Також, спостерігається його сповільнення біля стінок розрахункової області та на вході до пористої зони.

Висновки

Виконано комп'ютерне моделювання гідродинаміки руху теплового агенту крізь шар осушеної ячмінної пивної дробини у стаціонарному стані за допомогою програмного комплексу *ANSYS Fluent 2022 R2*. Дослідження проводили для діапазону висот шару осушеної ячмінної пивної дробини $H = 80 \div 120$ мм та швидкостей теплового агенту $w_0 = 0,83 \div 1,78$ м/с.

Експериментально визначено параметри досліджуваної сировини, серед яких: насипна густина $175,2$ кг/м³, та порізність $0,32$ м³/м³.

Результати моделювання представлені у вигляді графічної залежності впливу фіктивної швидкості теплового агенту на гідравлічний опір шару дисперсного матеріалу. Дані моделювання порівняно із попередньо отриманими експериментальним шляхом та розраховано відносні похибки між ними. На основі експериментальних даних гідравлічного опору шару, розраховано середню похибку моделювання за усіма експериментальних точках, яка 6,85 %. Рекомендується для підвищення точності моделювання проводити дослідження для вужчих меж та з меншим кроком висот шару досліджуваного дисперсного матеріалу.

Виведено візуалізації розподілу поля статичного тиску та векторного поля швидкостей у поперечному перерізі області моделювання, проаналізовано характер зміни статичного тиску та швидкості вздовж шляху проходження потоку повітря.

Комп'ютерне моделювання розглянутого процесу дасть змогу прогнозувати значення гідравлічного опору шару осушеної ячмінної пивної дробини для досліджених меж висот, що є необхідним при проектуванні та розрахунку сушильного обладнання для прогнозування енергетичних затрат на створення різниці тиску під час сушіння дисперсного матеріалу.

Подяка

Автори висловлюють подяку ТОВ "КАДФЕМ УА", офіційному дистриб'ютору Ansys Inc. в Україні, за допомогу в ліцензуванні програмного забезпечення.

Список використаної літератури

- [1] Zeko-Pivač, A., Tišma, M., Žnidaršič-Plazl, P., Kulisic, B., Sakellaris, G., Hao, J., & Planinić, M. (2022). The potential of Brewer's spent grain in the circular bioeconomy: State of the art and future perspectives. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.870744>
- [2] Hassan, S. S., Ravindran, R., Jaiswal, S., Tiwari, B. K., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2020). An evaluation of sonication pretreatment for enhancing saccharification of brewers' spent grain. *Waste Manage.*, 105, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.012>
- [3] Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *J. Cereal Sci.*, 43(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>
- [4] Eliopoulos, C., Arapoglou, D., Choriantopoulos, N., Markou, G., & Haroutounian, S. (2022). Conversion of brewers' spent grain into proteinaceous animal feed using solid state fermentation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 29562–29569. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15495-w>
- [5] Ikram, S., Huang, L., Zhang, H., Wang, J., & Yin., M. (2017). Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain. *J. Food Sci.*, 82(10), 2232–2242. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13794>
- [6] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Kiiiaieva, S. S., Duleba, V. P., & Sobechko, I. B. (2022). Research of solid fuel briquettes obtaining from brewer's spent grain. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(2), 216–221. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.256749>
- [7] Ktenioudaki, A., Chaurin, V., Reis, S., & Gallagher, E. (2012). Brewer's spent grain as a functional ingredient for breadsticks. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 47(8), 1765–1771. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03032.x>

- [8] Aboukila, E. F., Nassar, I. N., Rashad, M., Hafez, M., & Norton, J. B. (2013). Reclamation of calcareous soil and improvement of squash growth using brewers' spent grain and compost. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, 17(4), 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.09.005>
- [9] Mussatto, S. I. (2014). Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. *J. Sci. Food Agric.*, 94(7), 1264–1275. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6486>
- [10] Kobeyeva, Z., Khussanov, A., Atamanyuk, V., Hnativ, Z., Kaldybayeva, B., Janabayev, D., & Gnylianska, L. (2022). Analyzing the kinetics in the filtration drying of crushed cotton stalks. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 1 (8(115)), 55–66. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.252352>
- [11] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Gnativ, Z. Ya., Chyzhovych, R. A., & Zhrebetskyi, R. R. (2021). Research into kinetics of filtration drying of alcohol distillery stillage. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 4, 58–65. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-58-65>
- [12] Ivashchuk, O., Chyzhovych, R., Atamanyuk, V., & Hnativ, Z. (2023). The computer modeling of the thermal agent hydrodynamics through the alcohol distillery stillage stationary layer. *2023 17th International Conference on the Experience of Designing and Application of CAD Systems (CADSM)*, 1–4. <https://doi.org/10.1109/cadsm58174.2023.10076496>
- [13] *Ansys Fluent User's Guide* (15th ed.) (2013). ANSYS, Inc. URL: www.ansys.com
- [14] Wang, Y., Brannock, M., Cox, S., & Leslie, G. (2010). CFD simulations of membrane filtration zone in a submerged hollow fibre membrane bioreactor using a porous media approach. *J. Membr. Sci.*, 363(1-2), 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.008>
- [15] Kowalczyk, Z., & Tatara, M. S. (2020). Improved model of isothermal and incompressible fluid flow in pipelines versus the Darcy–Weisbach equation and the issue of friction factor. *J. Fluid Mech.*, 891. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.131>
- [16] Zäidi, H., Fohanno, S., Täiar, R., & Polidori, G. (2010). Turbulence model choice for the calculation of drag forces when using the CFD method. *J. Biomech.*, 43(3), 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2009.10.010>
- [17] Ivashchuk, O., Chyzhovych, R., & Atamanyuk, V. (2023). CFD-modeling of thermal agent flow through a layer of Barley Brewer's spent grain. *2023 4th International Scientific Conference "Chemical Technology and Engineering". Proceedings*, 31-37. <https://doi.org/10.23939/cte2023.031>

Molecular modeling of electrically conductive polymer-polymer composites

Oleh Khamar¹, Volodymyr Dutka², Yaroslav Kovalskiy³, Halyna Halechko⁴

1. Department of physical and colloidal chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, UKRAINE, Lviv, 6 Cyril and Methodius St., E-mail: oleh.khamar@lnu.edu.ua
2. Department of physical and colloidal chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, UKRAINE, Lviv, 6 Cyril and Methodius St., E-mail: vdutka@ukr.net
3. Department of physical and colloidal chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, UKRAINE, Lviv, 6 Cyril and Methodius St., E-mail: yaroslav.kovalskiy@lnu.edu.ua
4. Department of physical and colloidal chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, UKRAINE, Lviv, 6 Cyril and Methodius St., E-mail: halyna.halechko@lnu.edu.ua

Abstract – Polymer-polymer composites based on polyaniline and water-soluble polymers of polyvinyl alcohol and polymethacrylic acid have been prepared and it has been shown that intermolecular hydrogen bonds are formed between the components of the composite. The length and energy of the hydrogen bonds were determined. The intermolecular interaction between the components of the polymer-polymer composite affects its physicochemical parameters: electrical conductivity, heat resistance, and thermomechanical properties.

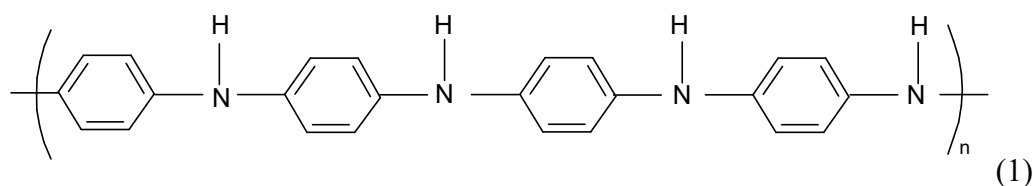
Keywords – polyaniline, polymethacrylic acid, polyvinyl alcohol, hydrogen bonds, electrical conductivity.

Introduction

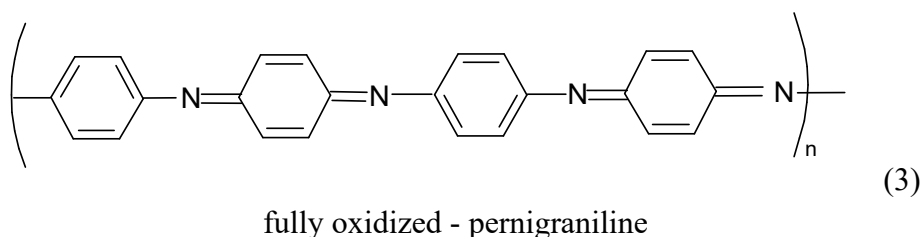
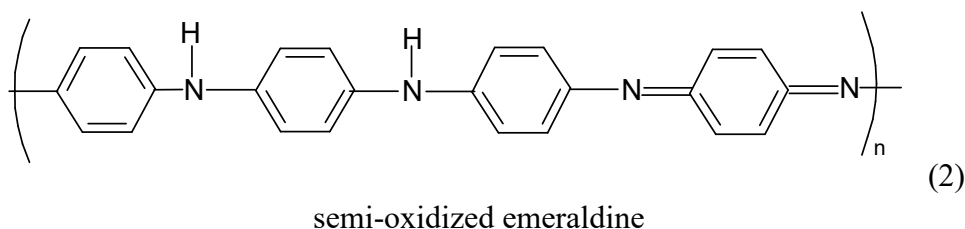
Polymer-polymer composites (PPCs) based on the electrically conductive polymer polyaniline (PANI) and the film-forming polymer polyvinyl alcohol (PVA), polymethacrylic acid (PMAA), or copolymer of styrene with maleic anhydride (SMA) have properties that allow them to be used to produce various devices [1-3]. Such PPCs are effective corrosion inhibitors for metals and composites that can form conductive films on surfaces of various natures [4]. X-ray studies of the PPCs have shown that intermolecular hydrogen bonds can be formed between the components, which will affect the physical and chemical properties of the studied composites [5]. The intermolecular interaction between the macromolecules of polymers that make up the PPC is evidenced by thermomechanical studies. The thermomechanical curves of individual polymers differ significantly from those of the PPC.

Polyaniline and its derivatives, such as polyanisidine and polytoluidine, are considered to be among the most promising polymers with intrinsic electronic conductivity. Due to their high stability, relatively low cost, and various electronic and optical properties, and the ability to absorb radioactive rays, such polymeric products are of great interest for the production of functional nanomaterials. Obtained by chemical or electrochemical oxidation of aniline and its analogues in an aqueous acidic environment, these polymers can be in a conductive form (known as the "emeraldine salt") or in a non-conductive reduced (leukoemeraldine) or peroxidized form (pernigraniline).

The formulas of such molecules are as follows:



fully restored - leukoemeraldine



Results and discussions

Quantum chemical calculations can provide valuable information about the structure and electronic properties of PANI [6, 7]. In this report, we present the results of calculations on PANI macromolecules with different polymer chain lengths. The calculations were performed with the MOPAC2016 program [8] using the graphical interface [9]. Thermodynamic calculations of the models were performed with the key parameter THERMO(290,330,10). All calculations were performed using the semi-empirical method RM7, which allows the calculation of the heat of formation ($\Delta_f H^\circ$), molecular dipole moments (D), ionization potentials (I_x), molecular volume (V) and surface area (S), energy of the highest occupied (E_{HOMO}) and lowest unoccupied (E_{LUMO}) molecular orbitals, etc. Calculations were performed for emeraldine, leucoemeraldine and pernigraniline. To the initial aniline (An) molecule, another An molecule was successively added, gradually forming PANI macromolecules of various shapes. The results of the calculations are given in Table 1.

Table 1

Results of quantum-chemical calculations for oligomers of emeraldine, leucoemeraldine and pernigraniline
Emeraldine:

oligomer	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	I_x , eV	S, Å ²	V, Å ³	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
C ₁₈ H ₁₅ N ₃	503.77	8.263	313.66	332.61	-8.263	-1.466
C ₂₄ H ₂₀ N ₄	619.80	8.024	405.69	436.72	-8.024	-1.430
C ₃₀ H ₂₅ N ₅	740.09	7.843	497.11	543.25	-7.843	-1.411
C ₃₆ H ₃₀ N ₆	859.27	7.698	588.62	649.86	-7.698	-1.400
C ₄₂ H ₃₃ N ₇	1176.75	7.878	677.65	751.70	-7.878	-1.550
C ₄₈ H ₃₈ N ₈	1269.09	7.804	769.64	856.60	-7.804	-1.515
C ₅₄ H ₄₃ N ₉	1388.84	7.801	861.18	955.74	-7.801	-1.485
C ₆₀ H ₄₈ N ₁₀	1508.26	7.688	952.16	1063.34	-7.688	-1.501

Leucoemeraldine:

oligomer	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	I_x , eV	S, Å ²	V, Å ³	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
C ₁₈ H ₁₇ N ₃	329.03	7.672	316.72	338.69	-7.672	-0.008
C ₂₄ H ₂₂ N ₄	448.20	7.569	408.92	446.65	-7.569	-0.093
C ₃₀ H ₂₇ N ₅	567.49	7.512	501.05	555.76	-7.512	-0.149
C ₃₆ H ₃₂ N ₆	686.62	7.473	592.67	666.79	-7.473	-0.187

oligomer	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	I_x , eV	S, Å ²	V, Å ³	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
C ₄₂ H ₃₇ N ₇	805.74	7.440	686.02	777.26	-7.440	-0.221
C ₄₈ H ₄₂ N ₈	924.75	7.375	772.67	880.89	-7.375	-0.320
C ₅₄ H ₄₇ N ₉	1043.55	7.349	863.56	991.31	-7.349	-0.362
C ₆₀ H ₅₂ N ₁₀	1162.27	7.335	954.69	1098.24	-7.335	-0.383

Pernigraniline:

oligomer	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	I_x , eV	S, Å ²	V, Å ³	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
C ₁₈ H ₁₅ N ₃	503.77	8.263	313.66	332.61	-8.263	-1.466
C ₂₄ H ₁₈ N ₄	826.87	8.857	402.97	436.17	-8.857	-1.725
C ₃₀ H ₂₃ N ₅	918.80	8.272	494.42	541	-8.272	-1.658
C ₃₆ H ₂₆ N ₆	1241.84	8.797	583.72	642.37	-8.797	-1.806
C ₄₂ H ₃₁ N ₇	1333.71	8.281	675.58	746.59	-8.281	-1.753
C ₄₈ H ₃₄ N ₈	1656.81	8.777	764.73	847.39	-8.777	-1.844
C ₅₄ H ₃₉ N ₉	1748.66	8.285	856.39	950.11	-8.285	-1.804
C ₆₀ H ₄₂ N ₁₀	2071.79	8.770	945.62	1050.39	-8.77	-1.864

The addition of the next NA linkage to the corresponding defined structure leads to an increase in $\Delta_f H^\circ$ of ~ 120 kJ/mol for emeraldine, leucoemeraldine, and pernigraniline. The ionization potential (I_x) gradually decreases from 8.263 to 7.688 eV for the emeraldine structure containing ten An units (Fig. 1). The decrease in I_x is more pronounced as the number of An units (N) increases from three to six, and then the ionization potential decreases to a lesser extent. As expected, the numerical values of the dipole moments of the studied PANI structures are different, which indicates a significant influence of the conformation on this parameter.

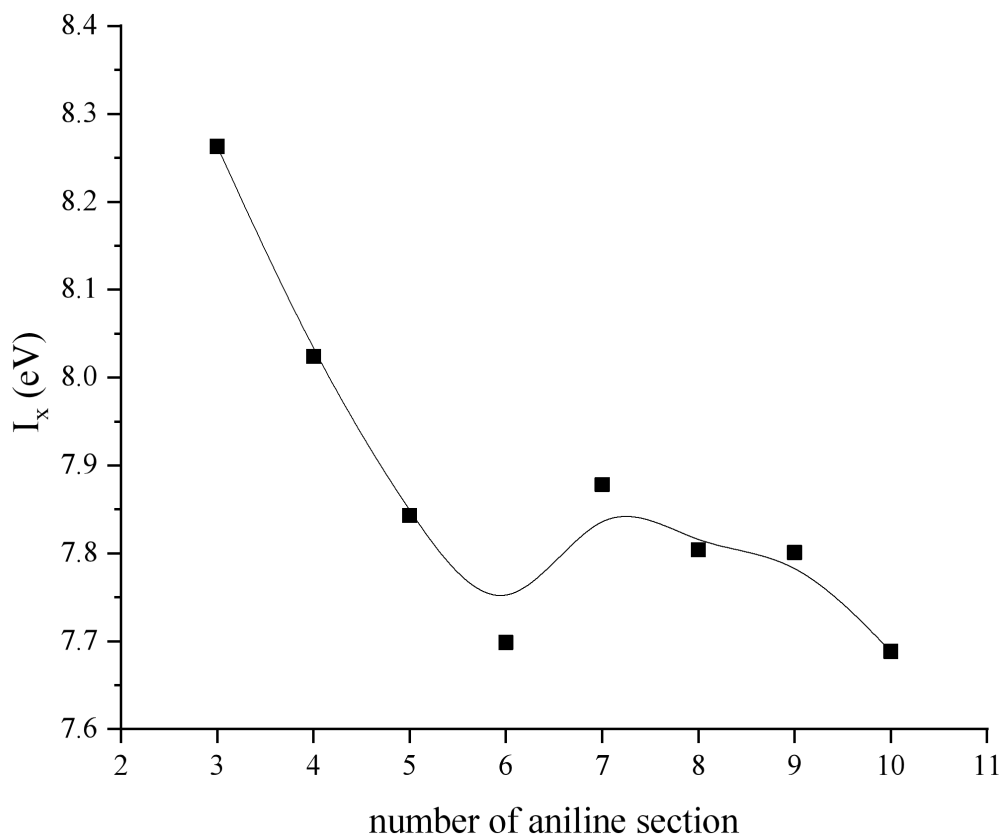


Fig. 1. Changing the ionization potential for increasing the number of aniline sections in PANI molecules.

The addition of each such An linkage to the macromolecule leads to an increase in the structure area (S) by 91.4 - 95.0 Å², and the molecular volume (V) increases by 107.4 - 109.7 Å³. The dependences of the volume and area of molecules on the number of An units in the PANI macromolecule are linear. The numerical values of the energy of the E_{HOMO} and the E_{LUMO} indicate the reducing properties of PANI macromolecules.

The elementary link of PANI is flat, the angles between the atoms are almost the same and equal to 120°, the length of the bonds in the An residue between carbon atoms is 1.391-1.405 Å, and the length of the C-N bond is 1.404 Å. Due to the different attachment of each link, PANI macromolecules can form many conformations.

Calculations of the structure of macromolecules show that PVA and PMAA can also form many conformations.

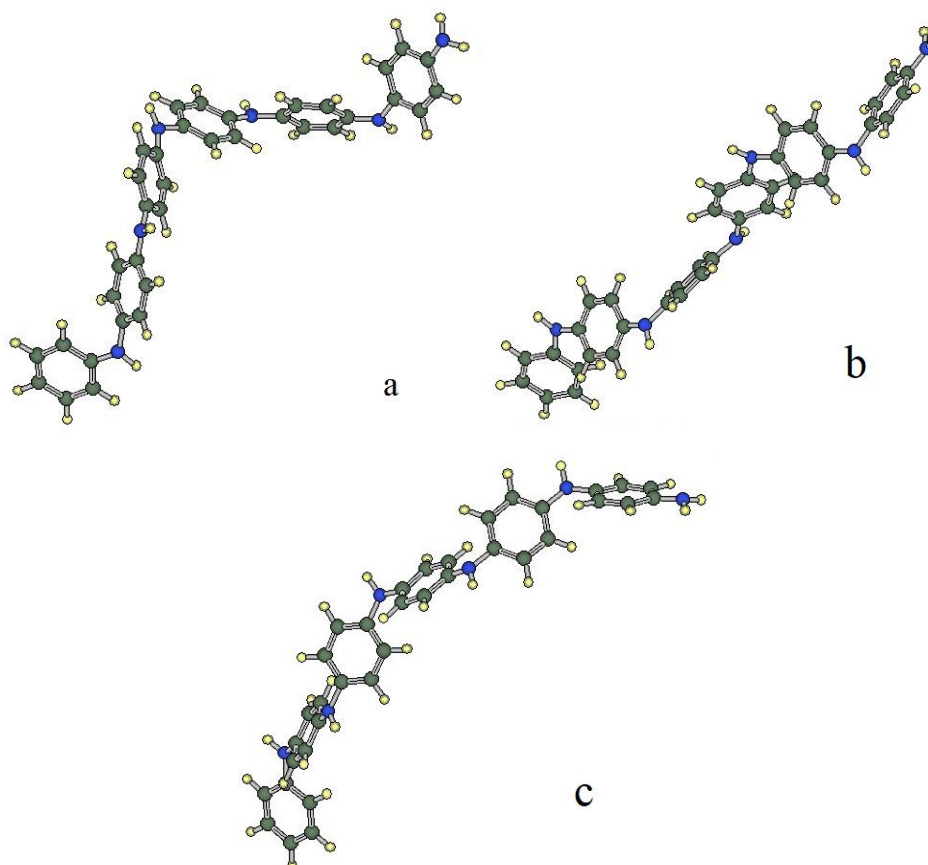


Fig. 2. Conformers of macromolecules PANI: a – compressed spiral; b – rod; c – deployed spiral.

The results obtained indicate that strong intermolecular interactions are realized between the macromolecules of PANI, which will lead to the formation of a complex consisting of several macromolecules. Calculations of the partial charges on nitrogen atoms and hydrogen bound to it confirm this conclusion (Table 2).

Table 2

Partial charges on atoms of nitrogen and hydrogen bound to it

Links	1	2	3	4	5	6	7
nitrogen	-0.6281	-0.5168	-0.5207	-0.5210	-0.5211	-0.5218	-0.5214
hydrogen	0.2875	0.2882	0.2880	0.3033	0.3036	0.3038	0.3015

The partial charge on the nitrogen atom of the first member of PANI is the largest and amounts to -0.6281, and the corresponding values for the other nitrogen atoms are almost identical and range from -0.5168 to -0.5218. Partial charges of hydrogen atoms are in the range of 0.3038 to 0.2875. Thus, the PANI macromolecule is highly polarized, which can promote intermolecular interactions between different macromolecules.

During the formation of PPC, interactions occur between macromolecules of different types to form a composite. During the formation of the composite, the conformations of the macromolecules can change. Thermodynamic calculations allowed us to estimate the energy of intermolecular hydrogen bonds and the length of these bonds. The average hydrogen bond energy is 13.0 kJ/mol. For 6 links of PMAA, 4-5 bonds are formed, which are characterized by different energy and length. Depending on the conditions, the number and energy of hydrogen bonds may vary. Table 3 shows the calculation of thermodynamic parameters for PANI, PVA and a composite based on them.

Table 3

Thermodynamic parameters of the studied macromolecules

Temp K	ΔH° heat of formation, kJ/mol	Enthalpy kJ/mol	Heat capacity, C_p , J/Kmol	Entropy J* mol^*K
Thermodynamic parameters for 8 links of polyvinyl alcohol				
290	-2463.16	83.024	522.07	840.88
298	-2458.33	87.337	546.33	855.56
300	-2457.75	88.370	549.98	859.22
310	-2452.15	93.919	567.92	877.55
320	-2446.38	99.792	585.85	895.86
330	-2440.43	105.74	603.75	914.16
Thermodynamic parameters for 6 links of polyaniline				
290	1558.33	90.49	582.15	918.01
298	1563.06	95.21	596.30	934.06
300	1564.24	96.41	501.08	938.07
310	1570.35	102.51	619.90	958.08
320	1576.64	108.81	638.61	978.06
330	1583.13	115.29	657.18	997.99
The sum of parameters of polyvinyl alcohol and polyaniline				
290	-904.82	173.52	1114.22	1758.90
298	-891.78	182.55	1143.69	1789.61
300	-893.49	184.84	1151.06	1797.24
310	-881.79	196.54	1187.82	1835.63
320	-869.74	208.60	1224.46	1873.92
330	-857.31	221.03	1260.92	1912.16
Thermodynamic parameters for the composite				
290	-973.02	159.64	1070.20	1376.30
298	-969.34	168.32	1100.13	1405.83
300	-967.13	170.53	1107.61	1413.22
310	-955.86	181.79	1144.78	1450.14
320	-944.23	193.46	1182.35	1487.08
330	-932.22	205.44	1219.36	1524.03

The calculated heat capacity values for PVA, PANI and their composite increase with temperature. The total heat capacity of PVA and PMAA is higher than that of a composite with the same composition of fragments. The difference between the corresponding values is 41.56 - 44.45 kJ/K**mol*. The calculated enthalpy values for PVA, PANI and the composite increase with increasing temperature. The difference between the sum of the respective values for PVA and PANI and the calculated value for the composite is 13.88-15.59 kJ/*mol*. This fact may also indicate the formation of hydrogen bonds between PVA and PANI in the resulting composite.

Similar studies were carried out for a composite based on PMAA and PANI. The calculation of the thermodynamic parameters of PMAA, PANI macromolecules and their composite is shown in Table 4. The heat of formation is negative for a fragment of 8 PMAA bonds, while it has a positive value for a fragment of 4 PANI bonds. It should be noted that other PANI conformers can be formed during the formation of macromolecules. The thermodynamic parameters of PMAA macromolecules have been calculated for 6 monomeric links of the polymer.

Table 4

The heat of formation ($\Delta_f H^\circ$, kJ/*mol*) of PMAA, PANI, PPC and their mathematical sum for different temperatures.

T, K	PMAA	PANI	Sum	PPC
298	-3598.7	1373.6	-2225.1	-2263.3
290	-3605.7	1370.5	-2235.2	-2273.5
300	-3597.0	1374.4	-2222.5	-2260.7
310	-3588.0	1378.5	-2209.5	-2247.6
320	-3578.9	1382.7	-2196.1	-2234.1
330	-3569.5	1387.1	-2182.4	-2220.3

The heats of formation for the fragment consisting of 8 PVA links are negative, whereas the fragment made up of 6 PANI links is positive. With an increase in temperature, an insignificant rise in $\Delta_f H^\circ$ is noted. The combined $\Delta_f H^\circ$ values for the corresponding PMAA and PANI values result in negativity. The calculated $\Delta_f H^\circ$ values for the composite are lesser than the corresponding values for the sum of the fragments of the studied polymers. The formation of hydrogen bonds between PMAA and PANI fragments leads to a decrease in energy $\Delta_f H^\circ$. This decrease corresponds to the formation of 4 intermolecular hydrogen bonds, resulting in a difference of approximately 40 kJ/*mol*.

As the temperature increases, the calculated heat capacity increases for PMAA, PANI, and their composite. The total heat capacity of PMAA and PANI is greater than that of a composite with the same fragment composition. The difference in the corresponding values is approximately 40 J/*mol*. The enthalpy values for PMAA, PANI, and the composite increase as the temperature increases. The difference between the sum of the corresponding values of PMAA and PANI and the calculated value for the composite is between 13.88-15.59 kJ/*mol*. This observation suggests the formation of hydrogen bonds between PMAA and PANI in the resulting composite. In the study of the PANI-PVA composite, researchers observed the presence of intermolecular hydrogen bonds among macromolecules, with variations in bond energy and length. The respective lengths of the bonds were measured at 3.07, 1.97, and 2.04 Å. The first bond is presumed to possess the lowest energy, whereas the average energy of the second bond is the highest. The first bond is presumed to possess the lowest energy, whereas the average energy of the second bond is the highest. The first bond is presumed to possess the

lowest energy, whereas the average energy of the second bond is the highest. The energy of the third bond falls within an average range. The formation of hydrogen bonds among the components of the polymer-polymer composite impacts the physicochemical properties of the PPC. The study determined the specific electrical conductivity of the tested PPCs and its correlation with temperature.

In Fig.3a-3d are given PPC models formed by PANI-PMAA and PANI-PVA with calculated of electrostatic potentials surfaces.

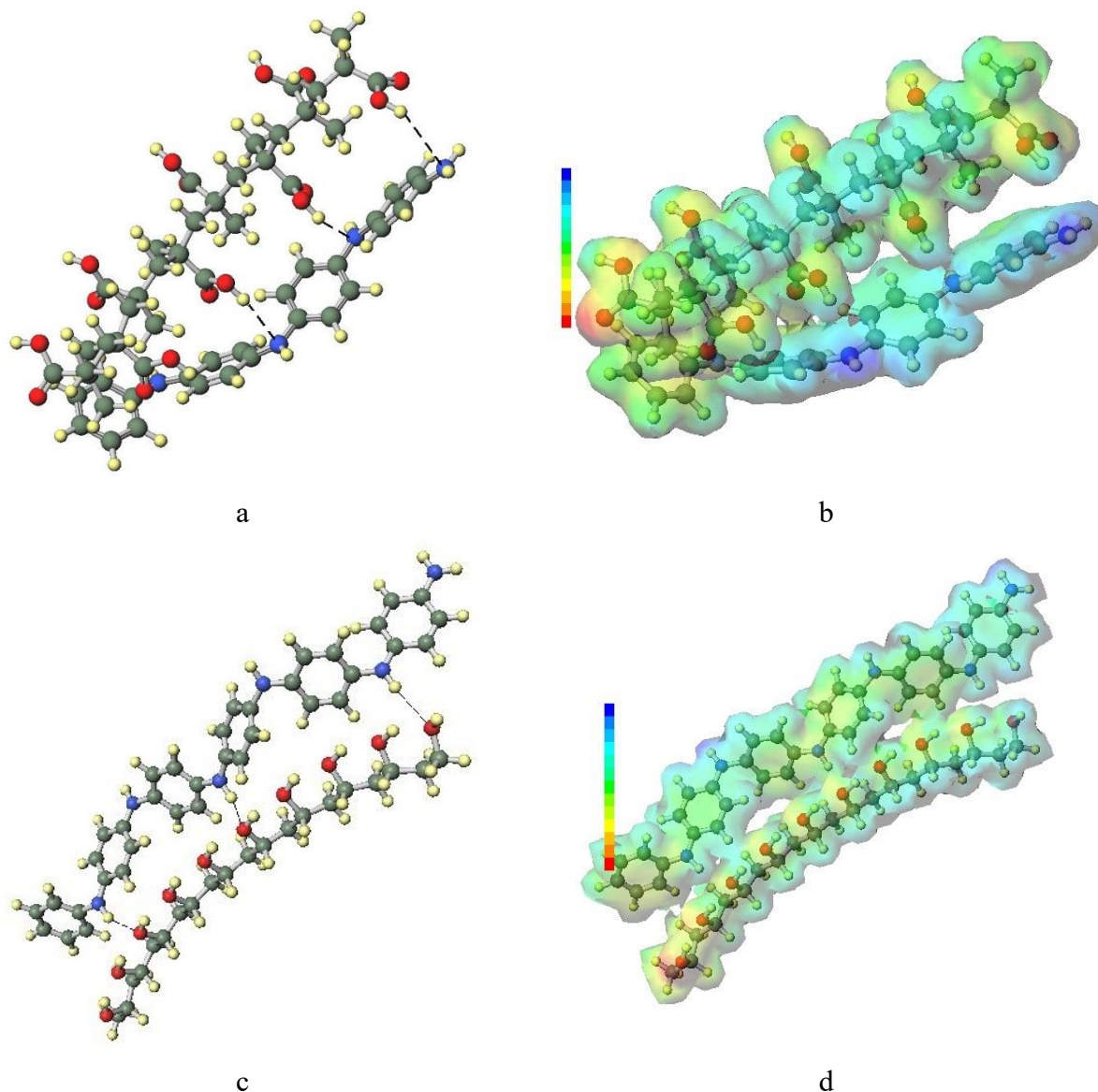


Fig. 3. Model of polymer-polymeric composite of PMAA-PANI (a, hydrogen bonds marked with a dotted) and surface of ESP Population Charge (b); and PVA-PANI (c, hydrogen bonds marked with a dotted) and surface of ESP Population Charge (d).

The formation of hydrogen bonds between the components of the polymer-polymer composite affects the physic-chemical parameters of the PPCs. The specific electrical conductivity of the studied PPCs and its dependence on temperature were found.

Conclusions

Semi-empirical method of RM7 calculated the parameters of polyaniline oligomers. It is shown that macromolecules can exist in different conformational states. The introduction of water-soluble polymers into the polymerization composition: polyvinyl alcohol or polymethacrylic acid

leads to the formation of hydrogen bonds between macromolecules. The length and energy of hydrogen bonds were calculated. The formation of intermolecular complexes between PANI, PVA and PMAA macromolecules affects the physical and chemical properties of composites.

References

- [1] Homma, T., Kondo, M., Kawahara, M., & Shimamura, M. (2015). Polyaniline/polyacrylic acid/ composite film: A promising material for enzyme-aided electrochemical sensors. *Europ. Polym. Journal*, 62(1), 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj2014.11.017>
- [2] Gupta, B., & Parkach, K. (2009). Synthesis and processible doped polyaniline polyacrylic acids. *Applied Polym.*, 114(2), 874–882. <https://doi.org/10.102/app.30554>
- [3] Panigiram, M. (2022). Chemically synthesized polyacrylic acid/polyaniline/MWCNT nanocomposite. *Int. Journ. Novel Research in physic chemistry and mathematics*, 9(2), 55–62. <https://doi.org/10.5281/zenodo.702.3012>
- [4] Syed, J.A. (2015). Water-soluble polyaniline-polyacrylic acids composites as efficient corrosion inhibitors for 316SS. *Ind. & engineering chem. research*, 54(11), 2459–2459. <https://doi.org/10.1021/ie5046395>
- [5] Dutka, V.S., & Kovalskiy, Ya. P. (2022). Molecular modeling of polyaniline macromolecules and physico-chemical properties of composites on their basis. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073035>
- [6] Dutka, V., Aksimentyeva, O., Kovalskiy, Ya., & Halechko, H. (2018). Molecular modeling of the electronic properties and structure of polyaniline molecules. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, Issue 59, Pt. 2, 444–449. <https://doi.org/10.30970/vch.5902.444>.
- [7] Kachmaryk, V., Khamar, O., Dutka, V., & Kovalskiy Ya. (2021). Physico-Chemical properties of polymer-polymer composites and quantum-chemical calculation of intermolecular interaction. *IEEE 11-th International Conference "Nanomaterials: Application and properties"* Odesa, Ukraine, Sept. 5–11. ID 3615, eP-w 14.
- [8] Stewart J. J. *Program Package MOPAC2016* URL: <https://www.openmopac.net>
- [9] Senda N. *Program Package Winmostar*. URL: <https://winmostar.com/en/index.php>

Theoretical analysis of steady-state biooxydation under limitation and inhibition by substrate

V. Poliakov

Department of applied hydrodynamics, Institute of Hydromechanics, NASU, UKRAINE,
Kyiv, Velyka Vasylkivska str. 29, E-mail:vpoliakov.ihm@gmail.com

Abstract – A stationary problem of the oxidative action of a representative biofilm is formulated taking into account the nonlinear kinetics of substrate utilization, which reflects its limitation and inhibition. Two characteristic situations are sequentially considered - high initial content of the substrate, relatively low oxidation rate (no inert zone); low substrate content, high oxidation rate (inert zone exists). The exact solution of the mathematical problem are obtained and compared. A number of special cases are considered. The subject of quantitative analysis was the consequences of biooxidation for different parts of the biofilm and its productivity.

Keywords – biofilm, substrate, biooxidation, utilization, limitation, inhibition, solution, modeling.

Introduction

In porous media, the development and vital activity of microorganisms attached to the surface of the solid phase, as a rule, occurs under unfavorable conditions due to tightness of the microbial population, insufficient levels of easily decomposable organic substances, oxygen and biogenic elements, the presence of toxins, temperature conditions, etc [1, 2]. Functioning of biofilms is first limited by the consumption and composition of the substrate. Even with a small amount of dissolved organic substance in waste and natural waters, biofilms are not able to use it with maximum utility due to their physiological and structural features. At the same time, an inhibitory effect is also possible at a high concentration, which forces to modify the nonlinear kinetics with limiting saturation of the Monod (Michaelis-Menten, Langmuir, etc) type or other complex kinetic equations. To formally take into account the specific degradation of the substrate in a particular biofilm, it is necessary to set the function of intrabiofilm utilization $u(s)$ in a special mathematical model, which authentically reflects a relationship between the rate of the process and the concentration of the substrate.

Statement and exact solution of the mathematical problem

When formulating the stationary problem of the oxidative action of a biofilm, it is customary to consider a system of assumptions, namely, to assume that it is homogeneous, its surface is flat, and a liquid film adjoins it. The original mathematical problem proposes an equation for the diffusion transfer of a substrate

$$D_e \frac{d^2 s}{dx^2} = \frac{\mu_m B}{Y_{BS}} u(s) = \lambda_B u(s); \quad (1)$$

boundary conditions at the internal and external ($x = l_f$) surfaces of the biofilm

$$x = 0, \quad \frac{ds}{dx} = 0; \quad x = l_f, \quad D_e \frac{ds}{dx} = k_L (S - s). \quad (2)$$

Here, s is the mass concentration of the substrate inside the biofilm; D_e is the diffusion coefficient; λ_B is the reduced coefficient of the maximum biooxidation rate; μ_m is the maximum specific rate of the biomass growth; Y_{BS} is the economic coefficient of substrate transformation into biomass; l_f is the (equivalent) biofilm thickness; k_L is the mass transfer

coefficient through the liquid film adjacent to the biofilm; S is the mass concentration of the substrate outside both films; origin of the coordinate axis is at the inner boundary of the biofilm; the form of the function $u(s)$ will be specified below. The desired concentration s is found in the form of the following inverse integral function

$$x = l_f - \sqrt{\frac{D_e}{2\lambda_B}} \frac{d\eta}{\sqrt{U(\eta, s_g)}} \quad (3)$$

where $U(s, s_g) = \int_{s_g}^s u(\zeta) d\zeta$, s_g is the mass concentration of the substrate at the inner boundary.

Eq. (3) contains unknown parameters s_g , s_f (mass concentration of the substrate at the outer surface of the biofilm). To determine them using conditions (2), a system of equations is compiled:

$$U(s_f, s_g) = \frac{k_L^2}{2\lambda_B D_e} (S - s_f)^2 \quad (4)$$

$$l_f = \sqrt{\frac{D_e}{2\lambda_B}} \frac{d\eta}{\sqrt{U(\eta, s_g)}} \quad (5)$$

Thus, the required parameters are in fact implicit functions of the concentration S . To generalize the theoretical analysis, dimensionless variables and parameters are introduced: $\bar{s} = s/s_0$, $\bar{s}_{f,g} = s_{f,g}/s_0$, $\bar{S} = S/s_0$, $\bar{x} = x/l_0$, $\bar{l}_f = l_f/l_0$, $\bar{\lambda}_B = \lambda_B l_0^2 / (D_e s_0)$,

s_0 is the initial concentration of the substrate (at the entrance to the bioreactor-filter), l_0 is the length scale, for example, the radius of the granule (grain) R_g . Then the solution of problem (1), (2) is represented by such a system of dimensionless equations:

$$U(\bar{s}_f, \bar{s}_g) = \frac{\bar{k}_L^2}{2\bar{\lambda}_B} (\bar{S} - \bar{s}_f)^2 \quad (6)$$

$$\bar{l}_f = \frac{1}{2\sqrt{\bar{\lambda}_B}} \frac{d\eta}{\sqrt{U(\eta, \bar{s}_g)}} \quad (7)$$

$$\bar{x} = \bar{l}_f - \frac{1}{\sqrt{2\bar{\lambda}_B}} \frac{d\eta}{\sqrt{U(\eta, \bar{s}_g)}} \quad (8)$$

It is possible to express the integral function $U(\bar{s}, \bar{s}_g)$ in terms of elementary functions for some forms of function $u(s)$ proposed in the literature. Thus, in the case of the kinetics of Haldane, which takes into account the inhibitory effect [3]:

$$u(s) = \frac{s^2}{s^2 + \bar{K}_s s + K_i}, \quad u(\bar{s}) = \frac{\bar{s}^2}{\bar{s}^2 + \bar{K}_s \bar{s} + \bar{K}_{i,i}} \quad (9)$$

where \bar{K}_s is an analogue of the half-saturation constant; K_i is the inhibition coefficient; $\bar{K}_{s,i} = K_{s,i}/s_0$, the following representation is valid.

$$U(\bar{s}, \bar{s}_g) = \int_{\bar{s}_g}^{\bar{s}} u(\zeta) d\zeta = \frac{\bar{K}_i}{2} \ln \frac{\bar{s}^2 + \bar{K}_i \bar{s} + \bar{K}_s \bar{K}_i}{\bar{s}_g^2 + \bar{K}_i \bar{s}_g + \bar{K}_s \bar{K}_i} - \frac{1}{\sqrt{\Delta_K}} \ln \frac{2\bar{s} + \bar{K}_i - \sqrt{\Delta_K}}{2\bar{s}_g + \bar{K}_i - \sqrt{\Delta_K}} \frac{2\bar{s}_g + \bar{K}_i + \sqrt{\Delta_K}}{2\bar{s}_g + \bar{K}_i - \sqrt{\Delta_K}},$$

where $\Delta_K = \bar{K}_i^2 - 4\bar{K}_s \bar{K}_i$. If there is a nonlinear kinetics of the Mono type ($K_i = 0$), then the system of Eqs. (6) - (8) is written in such a final form [4]:

$$\bar{s}_f - \bar{s}_g - \bar{K}_s \ln \frac{\bar{s}_f + \bar{K}_s}{\bar{s}_g + \bar{K}_s} = \frac{\bar{k}_L^2}{2\lambda_B} (\bar{S} - \bar{s}_f)^2 \quad (10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\lambda_B}} \int_{\bar{s}_g}^{\bar{s}_f} \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta - \bar{s}_g - \bar{K}_s \ln \frac{\zeta + \bar{K}_s}{\bar{s}_g + \bar{K}_s}}} = \bar{l}_f \quad (11)$$

$$\bar{x} = \bar{l}_f - \frac{1}{\sqrt{2\lambda_B}} \int_{\bar{s}}^{\bar{s}_f} \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta - \bar{s}_g - \bar{K}_s \ln \frac{\zeta + \bar{K}_s}{\bar{s}_g + \bar{K}_s}}} \quad (12)$$

The limiting cases of the indicated kinetics, which correspond to low ($K_s \gg s$) and high ($s \gg K_s$) substrate content are of interest from the methodological point of view. In the first case

$$\bar{\lambda}_B u(\bar{s}) = \tilde{\lambda}_B \bar{s}, \quad U(\bar{s}, \bar{s}_g) = 0.5 \bar{\lambda}_B (\bar{s}^2 - \bar{s}_g^2),$$

where $\tilde{\lambda}_B = \bar{\lambda}_B / \bar{K}_s$. As a result, we receive

$$\bar{s}(\bar{x}) = \frac{\bar{k}_L \bar{S} e^{\sqrt{\tilde{\lambda}_B} \bar{x}} + e^{-\sqrt{\tilde{\lambda}_B} \bar{x}}}{\left(\sqrt{\tilde{\lambda}_B} + \bar{k}_L\right) e^{\sqrt{\tilde{\lambda}_B} \bar{l}_f} - \left(\sqrt{\tilde{\lambda}_B} - \bar{k}_L\right) e^{-\sqrt{\tilde{\lambda}_B} \bar{l}_f}} \quad (13)$$

It follows from Eq. (13) that at any values $\bar{S} > 0$ the substrate reaches the inner surface and therefore the entire mass of the biofilm will be active ($s_g > 0$).

A different picture emerges at the maximum rate of substrate utilization ($u = 1$). In such a situation, it is useful to further substantiate the assumption of biofilm homogeneity by generalizing a simple initial model, additionally taking into account the actual biofilm heterogeneity. Indeed, according to [5], the biomass is unevenly distributed over the thickness, so that its density, and at the same time the coefficient D_e , are functions of x . Then the original equation (1) after an appropriate adjustment is reduced to the following form

$$\frac{d}{dx} D(x) \frac{ds}{dx} = \lambda_B(x) = \frac{\mu_m}{Y_{BS}} \rho_B(x) \quad (14)$$

where μ_m is the maximum specific biomass growth rate; Y_{BS} is the economic coefficient of substrate transformation into biomass; ρ_B is the biomass density. After the introduction of dimensionless variables $\bar{D}(\bar{x}) = D(x)/D_e$, $\bar{\rho}_B(\bar{x}) = \rho_B(x)/\rho_{B0}$ Eq. (14) is transformed as follows

$$\frac{d}{d\bar{x}} \bar{D}(\bar{x}) \frac{d\bar{s}}{d\bar{x}} = \lambda_{B_0} \bar{\rho}_B(x) \quad (15)$$

where $\lambda_{B_0} = \mu_m \rho_{B_0} l_0^2 / (Y_{sB} D_e s_0)$.

Biofilm material can be in both an active and inert state, and deprived of nutrition, it cannot, in principle, persist for a long time. Indeed, from the kinetic equation for inert biomass with concentration B_i :

$$\frac{\partial B_i}{\partial t} = -k_d(B_i)B$$

It follows that the inert biomass will monotonically decrease with time (with the functional coefficient of the biomass loss rate $k_d = const$ - according to an exponential law) and, at any initial value, asymptotically ($t \rightarrow \infty$) tend to 0. By the way, with a sharp decrease in the concentration of the substrate at the inlet of the operating filter, the inert zone either appears or increases abruptly, but then gradually becomes thinner again due to the prevalence of its costs for autoxidation. However, with the constant replenishment of inert biomass reserves due to the active biomass, the corresponding zone can exist for a long time.

In view of the possible formation of a zone with inert biomass, two typical situations should be considered sequentially. The first situation formed at a high initial content of the substrate and a relatively low rate of its oxidation. Then conditions (2) must be satisfied, and solution (15) is expressed by the general dependence:

$$\bar{s}(\bar{x}) = \bar{S} + \frac{\lambda_{B_0}}{k_L} \int_0^{\bar{l}_f} \bar{\rho}_B(\eta) d\eta + \lambda_{B_0} \int_0^{\bar{x}} \frac{1}{\bar{D}(\eta)} \int_0^{\eta} \bar{\rho}_B(\zeta) d\zeta d\eta \quad (16)$$

Hence, we can conclude that with correct averaging $\bar{\rho}_B$ and $\bar{D}=1$, the accuracy of calculations \bar{s}_f for any form of dependence $\bar{\rho}_B(\bar{x})$ does not decrease. Obviously, the entire biofilm will be active under the condition $\bar{s}(0) > 0$. A state can be considered as critical if $\bar{s}(0)=0$. Then any deterioration in living conditions, formally expressed in a hypothetical increase in \bar{l}_f , \bar{k}_L , λ_{B_0} , $\bar{\rho}_B$ or a decrease in \bar{S} , \bar{D} , will lead to the appearance of an inert zone. The relationship between these parameters, corresponding to the critical state, is described by the equation:

$$\lambda_{B_0} \int_0^{\bar{l}_f} \frac{1}{\bar{D}(\eta)} \int_0^{\eta} \bar{\rho}_B(\zeta) d\zeta d\eta + \frac{\lambda_{B_0}}{k_L} \int_0^{\bar{l}_f} \bar{\rho}_B(\eta) d\eta = \bar{S} \quad (17)$$

If the inert zone exists, so that $\bar{l}_* > 0$ (l_* is the coordinate of the boundary between the active and the indicated zones), then instead of the first condition (2) it is necessary to specify a pair of boundary conditions:

$$\bar{x} = \bar{l}_*, \quad \bar{s} = 0; \quad \frac{d\bar{s}}{d\bar{x}} = 0. \quad (18)$$

Then the solution of problem (15), (18) is represented in the following form:

$$\bar{s}(\bar{x}) = \bar{S} - \frac{\lambda_{B0}}{\bar{k}_L} \frac{\bar{l}_f}{\bar{i}_*} \bar{\rho}_B(\eta) d\eta + \lambda_{B0} \frac{\bar{x}}{\bar{l}_f} \frac{1}{\bar{D}(\eta)} \bar{\rho}_B(\zeta) d\zeta d\eta \quad (19)$$

The value \bar{l}_* is not known in advance and must be found from the equation:

$$\lambda_{B0} \frac{\bar{l}_f}{\bar{i}_*} \frac{1}{\bar{D}(\eta)} \bar{\rho}_B(\zeta) d\zeta d\eta + \frac{\lambda_{B0}}{\bar{k}_L} \frac{\bar{l}_f}{\bar{i}_*} \bar{\rho}_B(\eta) d\eta = \bar{S} \quad (20)$$

According to [6] for functions $\bar{D}(\bar{x})$, $\rho_B(\bar{x})$, the linear form is quite acceptable, namely:

$$\bar{D}(\bar{x}) = a_D \bar{x} + b_D, \quad \rho_B(\bar{x}) = a_\rho \bar{x} + b_\rho \quad (21)$$

where $a_{D,\rho}$, $b_{D,\rho}$ are empirical constants. Taking into account Eq. (21) and as a result of integration, dependence (16) is represented as follows:

$$\begin{aligned} \bar{s}(\bar{x}) = \bar{S} + \frac{\lambda_{B0}}{2} \frac{a_\rho}{2a_D} (\bar{x}^2 - \bar{l}_f^2) - \frac{a_\rho \bar{l}_f^2 + 2b_\rho \bar{l}_f}{\bar{k}_L} + \frac{2a_D b_\rho - a_\rho b_D}{a_D^2} (\bar{x} - \bar{l}_f) - \\ - \frac{2a_D b_D b_\rho - a_\rho b_D^2}{a_D^3} \ln \frac{a_D \bar{x} + b_D}{a_D \bar{l}_f + b_D} \end{aligned} \quad (22)$$

If we neglect changes in the diffusion coefficient ($\bar{D} = 1$), then (22) will be simplified so that:

$$\bar{s}(\bar{x}) = \bar{S} + \frac{\lambda_{B0}}{2} \frac{a_\rho}{3} \bar{x}^3 + b_\rho \bar{x}^2 - \frac{a_\rho \bar{l}_f^2 + 2b_\rho \bar{l}_f}{\bar{k}_L} - \frac{a_\rho \bar{l}_f^3}{3} - b_\rho \bar{l}_f^2 \quad (23)$$

Finally, in the simplest case of unlimited oxidation in a biofilm with a uniformly distributed biomass ($\bar{D} = \bar{\rho}_B = 1$) and in the absence of an inert zone, changes in the relative concentration of the substrate are described by the dependence:

$$\bar{s}(\bar{x}) = \bar{S} - \frac{\lambda_B \bar{l}_f}{\bar{k}_L} + \frac{\lambda_B}{2} (\bar{x}^2 - \bar{l}_f^2) \quad (24)$$

The specified zone ($\bar{l}_* \quad \bar{x} \quad \bar{l}_f$) will be formed when the condition is met:

$$\bar{S} < \frac{\lambda_B \bar{l}_f}{2\bar{k}_L} (\bar{k}_L \bar{l}_f + 2) \quad (25)$$

Then the dependence similar to (24) will be:

$$\bar{s}(\bar{x}) = \frac{\lambda_B}{2} \bar{x} - \bar{l}_f + \frac{1}{\bar{k}_L} + \sqrt{\frac{1}{\bar{k}_L^2} + \frac{2\bar{S}}{\lambda_B}}^2 \quad (26)$$

and the relative coordinate of the boundary between the active and inert zones should be calculated by the formula:

$$\bar{l}_* = \bar{l}_f + \frac{1}{\bar{k}_L} - \sqrt{\frac{1}{\bar{k}_L^2} + \frac{2\bar{S}}{\lambda_B}} \quad (27)$$

Directly, the content of dissolved organic compounds in the working volume of bioreactors with a fixed biocenosis decreases due to their inflow into biofilms, which together form a biological phase. And it is natural that the productivity of such bioreactors is directly related to the diffusion transfer of the substrate into a separate biofilm, as well as their total amount. Therefore, when modeling the operation of devices with a stationary biological phase, the key role is played by the determination of the transport of the flow of dissolved organic matter into a representative biofilm i_f , which can be expressed in two ways, namely:

$$i_f = 4\pi(R_g + l_f)^2 k_L(S - s_g) = 4\pi(R_g + l_f)^2 D_e \left. \frac{ds}{dx} \right|_{x=l_g}.$$

Thus, if we accept $l_0 = R_g$, then the relative value \bar{i}_f will be:

$$\bar{i}_f = \frac{i_f}{4\pi R_g D_e s_0} = \bar{k}_L (1 + \bar{l}_f)^2 (\bar{S} - \bar{s}_g) = (1 + \bar{l}_f)^2 \left. \frac{d\bar{s}}{d\bar{x}} \right|_{\bar{x}=\bar{l}_f} \quad (28)$$

It is appropriate to note here that, due to the presence of the factor $(1 + \bar{l}_f)^2$ in expressions (28), it is possible to avoid additional errors in the calculations of the action of the biofilm first, and then of biofiltration due to the neglect of its curvature. These errors are due to the actual difference between the areas of the inner and outer surfaces of the biofilm and are measured by the following relationships:

$$\frac{(R_g + l_f)^2 - R_g^2}{(R_g + l_f)^2} = \frac{\bar{l}_f(1 + 2\bar{l}_f)}{(1 + \bar{l}_f)^2} \approx \bar{l}_f \quad (29)$$

Therefore, to establish the value \bar{i}_f at a given concentration, it is enough to first find the value \bar{s}_f based on the system, for example (10), (11) or, in extreme cases, using formulas (13), (16), (19). At an unknown value \bar{S} , it is necessary to formulate and solve, in essence, a problem external to the biofilm. The relevant research materials by analytical methods will be presented in the next section.

Calculation of examples and discussion of results

The exact solution obtained above for the stationary problem of substrate oxidation in a separate biofilm and its special cases are illustrated by calculations of relative microcharacteristics, which are of particular interest for mathematical modeling of biofiltration. The subject of quantitative analysis was the consequences of biooxidation in general for the peripheral part of the biofilm (\bar{s}_g), as well as its productivity (\bar{i}_f). Taking into account the direction of theoretical studies of the oxidative action of an individual biofilm and the peculiarities of the functioning of a set of biofilms in a bioreactor-filter, the concentration of the substrate in the surrounding solution was used as an argument in determining the desired functional values. At the same time, it (\bar{S}) continuously changed within the maximum possible range - from 0 to 1. In addition, the value of the parameter \bar{K}_s (0.5) was fixed, and the values of the other model parameters ($\bar{\lambda}_b$, \bar{k}_L , \bar{l}_f) were varied with the intention to more widely cover the variety of technological conditions when filtering water with significantly different content of easily decomposable organic substances.

In the first place, strict Eqs. (10) and (11) were used for calculations, as well as, in addition to them, simple formulas (13), (24), (28), corresponding to the limiting cases of nonlinear kinetics (Mono).

First of all, the concentration of the substrate on the inner surface of the biofilm was determined as the hypothetical increase in water pollution outside it (Fig. 1). The values \bar{s}_g were calculated, firstly, for strictly limited decomposition of the substrate and three values of the coefficient $\bar{\lambda}_B$ (curves 1–3), and secondly, for linear kinetics, unlimited decomposition and $\bar{\lambda}_B = 50$. It has been established that with both methods of limiting the rate of degradation of dissolved organic substance, even at arbitrarily small values \bar{S} , some of its amount is retained in the entire biofilm. At a constant rate of substrate biooxidation, according to (25), it is sufficient to reduce the value \bar{S} to 0.55 for it to be completely utilized inside the biofilm. Naturally, with an even greater decrease of \bar{S} , an inert zone will necessarily form near the substrate, so that $\bar{l}_* < 1$. The limiting effect is easy to visually assess by comparing graphs 1, 2, 5, corresponding to the same value $\bar{\lambda}_B$.

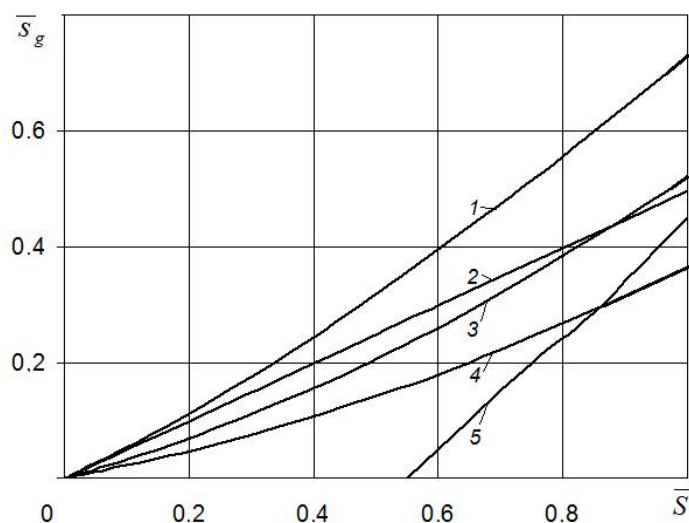


Fig.1. Dependence $\bar{s}_g(\bar{S})$:

1, 2, 5 – $\bar{\lambda}_B = 50$; 3 – $\bar{\lambda}_B = 100$; 4 – $\bar{\lambda}_B = 150$; 1, 3, 4 – nonlinear kinetics (Mono);
2 – linear; 5 – $u = 1$.

The actual oxidative capacity of a biofilm is characterized by the rate of substrate inflow into it. Its consumption inside the biofilm \bar{i}_f significantly depends on their physical and biochemical properties and was determined in all cases considered by formula (28). The input concentration \bar{s}_f was preliminarily determined using the same calculation procedure and with the same initial data as \bar{s}_g . In two series of calculations, the coefficient $\bar{\lambda}_B$ and thickness \bar{l}_f alternately changed by an order of magnitude and by 2...4 times respectively. The data of calculating dependence $\bar{i}_f(\bar{S})$ for three forms of biooxidation kinetics are presented in the form of two sets of graphs in Figs. 2, 3. With an increase in the initial water pollution, the slope of all graphs gradually decreases. Thus, on the one hand, it is advisable to maintain a high content of the substrate outside the fixed biocenosis for its productive activity. But, on the other hand, the quality of water treatment is of decisive importance for the management of a bioreactor. The calculated flow \bar{i}_f shows high sensitivity with respect to each of the three variable parameters. To a greater extent, it responds to changes in the relative thickness of the active biofilm. Thus, a formal increase of \bar{l}_f from 0.05 to 0.2 leads to an increase in the substrate inflow from the outside by 2–2.5 times. At a stable rate of utilization of organic substance ($u = 1$), much more of

it enters the biofilm, and the flow rate \bar{i}_f reaches its maximum value (in the absence of an inert zone, it is equal to $\bar{\lambda}_B \bar{l}_f$). Then, in particular, at $\bar{\lambda}_B = 50$, $\bar{l}_f = 0.1$ and also due to $\bar{k}_L = 25$ и $\bar{S} = 1$ a significant limitation of the substrate degradation rate, the value \bar{i}_f is reduced by 1.6-2.4 times. In the case of linear kinetics with a coefficient $\bar{\lambda}_B / \bar{k}_L$, in comparison with the kinetics of the Mono type, a serious overestimation of the rates of biooxidation and volumes of treated water is possible.

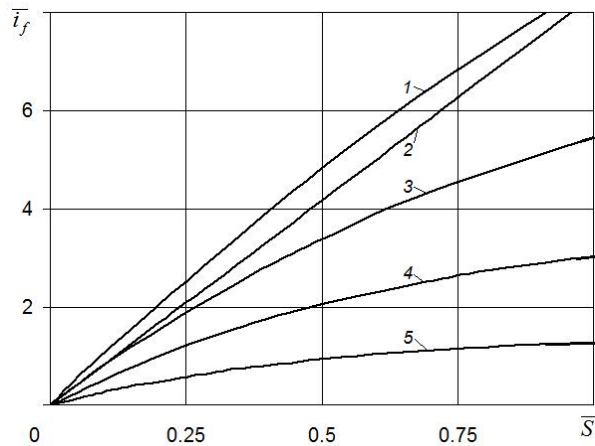


Fig.2. Dependence $\bar{i}_f(\bar{S})$:

1 – $\bar{\lambda}_B = 200$, 2 – $\bar{\lambda}_B = 100$, 3 – $\bar{\lambda}_B = 50$,
4 – $\bar{\lambda}_B = 20$.

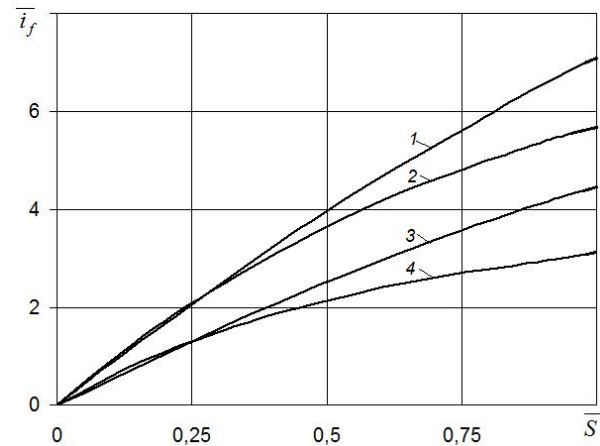


Fig 3. Dependence $\bar{i}_f(\bar{S})$:

1 – $\bar{l}_f = 0.2$; 2, 3 – $\bar{l}_f = 0.1$; 4 – $\bar{l}_f = 0.05$;
1, 4 – $\bar{k}_L = 25$; 2 – $\bar{k}_L = 40$; 3 – $\bar{k}_L = 10$

Conclusions

Summarizing the above theoretical studies, it follows highlight:

- the validity of the set of assumptions adopted when choosing the basic mathematical model of the oxidative action of a separate biofilm and, as a result, its adequacy in general to the operating conditions of bioreactors with fixed biota,

- the rigor of the derived calculation equations and dependencies, which allows them to be used in the subsequent study of the patterns of biofiltration, as well as reference expressions in the development and evaluation of the reliability of approximate analogues that are convenient for technological and constructive analysis.

References

- [1] Rittman, B.E. (1993). The significance of biofilms in porous media. *Water Resour. Res.* 29(7). 2195-2202.
- [2] Wanner, O., Everl, H., Morgenroth, E., Noguera, D. R., Picioreanu, C., Rittman, B. E., & van Loosdrecht, M. (2006). *Mathematical modeling of biofilms*. London: IWA Publishing.
- [3] Spigno, G., Zilli, M., & Micoletta, C. (2004). Mathematical modeling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochem. Eng. J.*, 19, 267-275.
- [4] Poliakov, V. (2011). Modeling of water biofiltration with limited content of organic substrate. Aerobic biofilm. *Reports of NASU*, 5, 72-77.
- [5] Chang, P.-H. (1996). Characterization of biofilm through an inhibitive kinetic function. *Water Res.*, 30(12), 2831-2834.
- [6] Beyenal, H., & Lewandowski, Z. (2002). Internal and external mass transfer in biofilms grown at various flow velocities. *Biotechnol. Progress*, 18, 55-61.

Functional and cost analysis of regeneration methods for used mineral oil

Bohdan Korchak¹, Andriy Nagurskyi², Vitalii Stadnik³, Oleg Grynshyn⁴,
Serhiy Pyshyev⁵, Yuriy Prysiazhnyi⁶

1. Department of Civil Safety, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE,
Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: kor4ak93@gmail.com

2. Department of Chemical Engineering, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE,
Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: andrii.o.nahurskyi@lpnu.ua

3. Department of Physical, Analytical and General Chemistry, Lviv Polytechnic National University,
UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: vitalii.y.stadnik@lpnu.ua

4. Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University,
UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: ogrynshyn@ukr.net

5. Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University,
UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: gajva@polynet.lviv.ua

6. Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University,
UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: yurii.v.prysiazhnyi@lpnu.ua

Abstract – The main methods for regenerating used mineral motor oil include physical, chemical, and physico-chemical approaches. To assess the functionality and cost-effectiveness of these methods, industry experts were engaged. The functional-value analysis employed the paired comparisons method, which involved ranking selected characteristics based on their degree of importance (validity). Each characteristic was assigned a specific index. The results of the functional-cost analysis confirmed the suitability of employing vacuum distillation and hydrocracking technologies in the regeneration of used mineral motor oils.

Keywords – functional-value analysis, used oil, oil regeneration, oil hydrocracking, coagulation.

Introduction

At present, the vast majority of lubricants are imported into Ukraine from abroad, leading to a growing dependency on these imports. Motor oils, whether derived from petroleum or synthetic sources, exhibit a wide range of applications, including lubrication, heat and power transfer, engine parts protection, and component cleaning, among others. Over time, these oils become contaminated or degrade depending on their use and operating conditions, resulting in the generation of used motor oils. It's important to note that used oils are classified as hazardous waste and fall under subgroups Y8 and Y9 of the Basel Convention [1].

In Ukraine, the predominant method for handling used oils (UO) involves incineration, which is neither economically nor ecologically sensible. Instead, it is more appropriate to consider secondary processing as a means to obtain base oil components or lubricants for various applications.

Simultaneously, as global commercial oil consumption continues to rise annually, the volume of used oils (UO) also increases. This, in turn, leads to their further accumulation, resulting in detrimental environmental impacts and posing a challenge for their proper disposal. In Ukraine, the major contributors to UO production are industry (28%), transport (38%), agriculture (23%), and construction (11%) [2]. It's crucial to emphasize that recycling secondary raw materials is not only an environmental concern but also a responsibility towards future generations.

To regenerate UO, it is essential to modify their physical and chemical properties to closely match those of the base oil components. To achieve this, the following steps are required: 1) remove mechanical impurities from used oil, such as water, dust, and additive decomposition

products; 2) separate light hydrocarbons from the oil, such as the remnants of unburned fuel; 3) separate light hydrocarbons from the oil, such as the remnants of unburned fuel; 4) enhance the viscosity-temperature properties of UO; 5) improve the low-temperature properties of UO; 6) reduce the acid number of UO.

Accomplishing these tasks will yield a base oil component suitable for use in commercial oil manufacturing and various industries. To achieve this, it is crucial to begin by conducting a comprehensive analysis of established oil regeneration methods and exploring the potential of implementing new methods.

To select the most suitable technology for regenerating UO, it is advisable to employ functional-cost analysis (FCA) of established UO regeneration methods. FCA offers a straightforward mathematical framework for simultaneously establishing ranking criteria [3]. Industry experts were engaged to conduct an expert evaluation of UO regeneration technologies, facilitating a functional and cost analysis based on their assessments.

Characteristics of the research method

The FCA pairwise comparison method entails ranking selected characteristics based on their degree of importance, with each characteristic assigned a specific index.

We determine the required number of comparisons, based on the number of characteristics n , using Expression 1:

$$p = \frac{n(n-1)}{2} \quad (1)$$

When comparing the selected characteristics in pairs, three weight degrees were applied: 1.5 for more significance, 0.5 for less significance, and 1 for equivalency. Following the FCA methodology, X independent experts were interviewed. Each expert was tasked with comparing characteristics X_1 to X_9 in pairs and selecting the more significant characteristic from each pair for water regeneration technologies.

The overall average assessment of the importance of each selected characteristic was determined based on the collective evaluation of all experts, as calculated using the following expression:

$$k_1 = \frac{\sum_{i=1}^m B_i}{m} \quad (2)$$

where B_i represents the importance rating assigned by each expert to the characteristic;
 m – the number of experts.

The second average score, k_2 , for the second of the two compared criteria was determined using the following expression:

$$k_2 = 2 - k_1 \quad (3)$$

Using data from the expert survey, a prioritized characteristics table is generated. The values above the main diagonal of the matrix represent the average k_1 scores, while those below the main diagonal correspond to the k_2 scores. The priority coefficient for each row in the table is calculated using the following formula:

$$k_{\text{prior.}} = \frac{\sum_{i=1}^{m-1} k_i}{n(n-1)} \quad (4)$$

where values k_i^{m-1} are taken from the table; n – the number of characteristics to be compared.

The following characteristics were chosen as the initial data for conducting the FCA of UO regeneration technologies and methods:

- X_1 – regenerated oil quality;
- X_2 – regenerated oil yield;
- X_3 – the quantity of by-products generated during UO regeneration and their potential for further use;
- X_4 – specific cost of UO regeneration;
- X_5 – the use of reagents in the UO regeneration technology;
- X_6 – necessity to use high temperatures and pressures for water regeneration;
- X_7 – transport version of the UO recovery unit (stationary or mobile);
- X_8 – the hazard classification of regeneration by-products, determined by product toxicity, storage requirements, and environmental impact;
- X_9 – technological process hazard class.

The following UO regeneration technologies were chosen for comparative analysis:

- Y_1 – sedimentation;
- Y_2 – filtering;
- Y_3 – centrifugation;
- Y_4 – vacuum distillation;
- Y_5 – adsorption;
- Y_6 – coagulation;
- Y_7 – acid-alkaline cleaning;
- Y_8 – hydrocracking.

Results and discussion

Currently, all established methods and technologies for regenerating used oils aim to produce oils that align with the performance properties of commercial oils. These technologies are known to involve substantial capital and energy expenditures. Hence, a key objective is to identify the most optimal oil regeneration technology that meets essential operational requirements.

Table 1 presents the classification of UO regeneration methods and technologies for expert evaluation, along with their advantages and disadvantages, as per [3-6].

As shown in Table 1, available technologies for UO regeneration not only vary in their methods but also in terms of efficiency and cost.

To identify the optimal UO regeneration technology based on these characteristics, a functional and cost analysis was conducted. This analysis established the degree of importance for each characteristic, with numerical values provided in Table 2.

Based on the number of characteristics, $n = 9$, we determine the required number of comparisons ($p = 36$) using expression 1.

$$p = \frac{9(9-1)}{2} = 36$$

When comparing the selected characteristics in pairs, three weight degrees were applied: 1.5 for more significance, 0.5 for less significance, and 1 for equivalency. Following the FCA methodology, X independent experts were interviewed. Each expert was tasked with comparing

characteristics X_1 to X_9 in pairs and selecting the more significant characteristic from each pair for UO regeneration technologies.

The final average estimates of the importance degree for each characteristic, k_1 and k_2 , are calculated using expressions 2 and 3, and are presented in Table 2.

Table 1

Characterization of methods and technologies of UO regeneration

Method	Technology	Advantages	Disadvantages
Physical	Sedimentation	<ul style="list-style-type: none"> - No need for reagents. - Compatibility with used oils from various sources. - Cost-effectiveness of the equipment. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requires additional regeneration stages. - Does not fully eliminate "ageing" products (oxygen-containing compounds, asphalt-resinous substances), mechanical impurities, etc. - Prolonged processing time. - Low efficiency. - Necessitates disposal of the resulting sludge.
	Filtering	<ul style="list-style-type: none"> - No need for reagents. - Low energy consumption. - Compatibility with UO from various sources. - Direct use during oil operation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Low efficiency. - Inability to restore the filter element. - Requirement for additional regeneration stages. - Necessity to dispose of the resulting sludge.
	Centrifugation	<ul style="list-style-type: none"> - No need for reagents. - Obtaining base oil (BO) components. - Removal of mechanical impurities and water. - High speed and productivity of the process. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requires additional oil treatment. - Does not eliminate oxygen-containing "ageing" products. - Complex design and high equipment cost. - High energy consumption. - Necessitates sludge disposal.
	Vacuum distillation	<ul style="list-style-type: none"> - No need for reagents. - Obtaining the BO component. - High productivity. - Compatibility with the refinery's existing equipment. 	<ul style="list-style-type: none"> - High equipment cost. - Energy consumption. - Requirement for disposing of the resulting cube residue.
Physico-chemical	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - High cleaning efficiency. - Removal of oxidation products and asphalt-resinous substances. - Compatibility with UO of various compositions and origins. - Simple hardware design. - High efficiency. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requirement for adsorbent preparation and regeneration (disposal). - Lengthy processing time. - Absence of viscosity control.
	Coagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Removal of oxidation products, asphalt-resinous substances, and mechanical impurities. - Enhanced filterability of oils. - High processing speed. 	<ul style="list-style-type: none"> - Significant consumption of reagents. - Requirement for additional oil treatment. - Challenge in selecting a coagulant and optimal process conditions. - Absence of a universal coagulant. - High cost of coagulant. - Energy consumption.

Method	Technology	Advantages	Disadvantages
Chemical	Acid and alkaline treatment	-The ability to regenerate significant volumes of UO; -high productivity; -production of base oil components.	- Necessity to dispose of acidic residues. - Low process selectivity. - Requirement to establish disposal sites for process residues (sour tar). - Significant consumption of reagents. - Need for an additional stage of oil regeneration. - High equipment and energy costs. - Inability to remove polycyclic aromatics and highly toxic chlorine compounds from the oil.
	Hydrocracking	- Production of high-quality oils. - High efficiency and environmental friendliness of the process. - High productivity.	- Significant hydrogen consumption. - High catalyst cost. - Requirement for catalyst regeneration. - High equipment cost. - Energy consumption.

Table 2

Expert evaluation of UO regeneration technologies and methods characteristics

Comparable characteristic pairs	Expert opinion							Average scores	
	Expert 1	Expert 2	Expert 3	Expert 4	Expert 5	Expert 6	Expert 7	k ₁	k ₂
X ₁ &X ₂	1.50	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	1.00	1.36	0.64
X ₁ &X ₃	1.50	1.50	1.00	1.50	1.00	1.50	1.00	1.29	0.71
X ₁ &X ₄	1.50	1.00	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	1.36	0.64
X ₁ &X ₅	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50	1.50	1.00	1.21	0.79
X ₁ &X ₆	1.50	1.00	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	1.36	0.64
X ₁ &X ₇	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.00	1.43	0.57
X ₁ &X ₈	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.00	1.36	0.64
X ₁ &X ₉	1.50	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	1.00	1.36	0.64
X ₂ &X ₃	1.00	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.00	1.29	0.71
X ₂ &X ₄	1.50	1.00	1.00	1.50	1.50	1.00	1.50	1.29	0.71
X ₂ &X ₅	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.43	0.57
X ₂ &X ₆	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50	1.50	0.50	1.14	0.86
X ₂ &X ₇	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	0.50
X ₂ &X ₈	1.50	1.50	1.00	1.50	1.00	1.50	1.50	1.36	0.64
X ₂ &X ₉	1.50	1.50	1.50	1.00	1.50	1.00	1.00	1.29	0.71
X ₃ &X ₄	1.00	1.00	1.50	1.00	1.50	1.00	1.00	1.14	0.86
X ₃ &X ₅	1.00	1.50	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.14	0.86
X ₃ &X ₆	1.50	1.50	1.00	1.00	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00
X ₃ &X ₇	1.50	0.50	1.00	1.50	1.50	1.00	0.50	1.07	0.93
X ₃ &X ₈	1.00	1.00	0.50	0.50	1.00	0.50	1.00	0.79	1.21
X ₃ &X ₉	0.50	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.57	1.43
X ₄ &X ₅	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	1.50	1.00	1.14	0.86
X ₄ &X ₆	1.00	1.50	1.00	1.50	0.50	1.00	1.00	1.07	0.93
X ₄ &X ₇	1.50	1.50	1.00	1.50	1.50	0.50	1.00	1.21	0.79

X ₄ &X ₈	1.50	0.50	1.00	1.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00
X ₄ &X ₉	1.50	0.50	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.07	0.93
X ₅ &X ₆	1.00	1.50	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.14	0.86
X ₅ &X ₇	1.00	0.50	1.00	1.50	0.50	0.50	1.00	0.86	1.14
X ₅ &X ₈	0.50	0.50	1.00	0.50	0.50	0.50	1.00	0.64	1.36
X ₅ &X ₉	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00	1.50	0.50	0.86	1.14
X ₆ &X ₇	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00	0.50	0.50	0.79	1.21
X ₆ &X ₈	0.50	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.50	0.79	1.21
X ₆ &X ₉	1.00	1.50	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	1.14	0.86
X ₇ &X ₈	1.50	1.50	1.00	0.50	1.00	1.50	1.00	1.14	0.86
X ₇ &X ₉	1.00	1.50	1.00	0.50	1.00	1.50	1.50	1.14	0.86
X ₈ &X ₉	0.50	0.50	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	0.64	1.36

Using data from the expert survey, a table of characteristic priorities was compiled (Table 3). Values above the main diagonal in Table 3 correspond to the average k_1 scores from Table 2, while values below the main diagonal correspond to the k_2 scores.

Table 3

Prioritization of characteristics of UO regeneration technologies and methods

Index	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	Prioritization		Characteristic of priorities
										Σ	$k_{prior.}$	
X ₁	0.00	1.36	1.29	1.36	1.21	1.36	1.43	1.36	1.36	10.71	0.149	1
X ₂	0.64	0.00	1.29	1.29	1.43	1.14	1.50	1.36	1.29	9.93	0.138	2
X ₃	0.71	0.71	0.00	1.14	1.14	1.00	1.07	0.79	0.57	7.14	0.099	7
X ₄	0.64	0.71	0.86	0.00	1.14	1.07	1.21	1.00	1.07	7.71	0.107	4
X ₅	0.79	0.57	0.86	0.86	0.00	1.14	0.86	0.64	0.86	6.57	0.091	9
X ₆	0.64	0.86	1.00	0.93	0.86	0.00	0.79	0.79	1.14	7.00	0.097	8
X ₇	0.57	0.50	0.93	0.79	1.14	1.21	0.00	1.14	1.14	7.43	0.103	6
X ₈	0.64	0.64	1.21	1.00	1.36	1.21	0.86	0.00	0.64	7.57	0.105	5
X ₉	0.64	0.71	1.43	0.93	1.14	0.86	0.86	1.36	0.00	7.93	0.110	3

Using Table 3, each characteristic was scored based on its feasibility within the technological process. The highest values received 10 points, those close to the best were assigned 8-9 points, acceptable values got 4-7 points, values close to acceptable received 2-3 points, and unsatisfactory values were rated 0-1 point. The results of the characteristic scoring are presented in Table 4.

Table 4

Scoring of UO regeneration technology characteristics

Technology name		Scoring of characteristics								
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉
Sedimentation	Y ₁	1.29	3.71	1.71	7.29	7.14	7.71	5.29	4.71	6.57
Filtering	Y ₂	3.14	6.00	2.00	6.00	8.00	7.00	7.00	3.29	6.86
Centrifugation	Y ₃	4.71	7.43	3.86	6.00	8.43	7.29	7.71	4.71	7.29
Vacuum distillation	Y ₄	8.00	8.00	6.71	6.29	10.00	6.00	6.29	6.71	6.71
Adsorption	Y ₅	6.57	6.71	3.29	4.86	4.57	6.14	5.57	4.86	6.43
Coagulation	Y ₆	5.71	6.71	3.29	5.14	4.86	6.57	4.29	3.86	5.29
Acid and alkaline treatment	Y ₇	7.29	7.14	3.29	5.14	3.14	6.57	3.71	1.29	2.43
Hydrocracking	Y ₈	9.86	9.57	8.71	5.00	8.14	5.00	6.00	7.71	4.86

Upon completing the scoring and knowing the priority of each characteristic, we determined their integral scores, as presented in Table 5.

Table 5

Integral scores of UO regeneration technologies

Technology name	Integral score									The sum of the scores	Priority of technology
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉		
Sedimentation	0.19	0.55	0.26	1.08	1.06	1.15	0.79	0.70	0.98	6.76	4
Filtering	0.43	0.83	0.28	0.83	1.10	0.97	0.97	0.45	0.95	6.80	3
Centrifugation	0.47	0.74	0.38	0.60	0.84	0.72	0.77	0.47	0.72	5.70	5
Vacuum distillation	0.86	0.86	0.72	0.67	1.07	0.64	0.67	0.72	0.72	6.93	1
Adsorption	0.60	0.61	0.30	0.44	0.42	0.56	0.51	0.44	0.59	4.47	6
Coagulation	0.56	0.65	0.32	0.50	0.47	0.64	0.42	0.38	0.51	4.44	7
Acid and alkaline treatment	0.75	0.74	0.34	0.53	0.32	0.68	0.38	0.13	0.25	4.13	8
Hydrocracking	1.04	1.01	0.92	0.53	0.86	0.53	0.63	0.81	0.51	6.82	2

The analysis of used oil regeneration methods using the FCA method revealed that vacuum distillation technology received the highest integrated score, while hydrocracking technology received a slightly lower score.

The hydrocracking of used mineral motor oils is a well-established and widely practiced process. Industrial processes by IFP, UOP, Snamprogetti, and Mainken are known to yield high-quality base oils used in the production of commercial oils [6-10]. However, this process requires significant capital investment and faces challenges related to hydrogen production and utilization. It becomes economically viable when processing large volumes of used oils, typically exceeding 50-60 thousand tons per year.

Conclusion

For the first time, independent experts conducted a functional and cost analysis of known used oil regeneration methods. The analysis revealed that vacuum distillation technology received the highest integrated score.

These results from FCA offer initial information for choosing the optimal technology for used oil regeneration and can be used for developing a comprehensive used oil regeneration technology.

References

- [1] *V Yevropi zrostaie vyrobnytstvo mastyl*. EcoinTEL. <https://ecoinTEL.com.ua/v-yevropi-zrostaye-vyrobnyctvo-mastyl>
- [2] *Pererobka vtorynnykh resursiv*. Derzhzovnishinform DP. <https://dzi.gov.ua/events/pererobka-vtorinnih-resursiv/>
- [3] Pat. 81273 Ukraina, (51) MPK S10M 175/00 (2013). / Horbunov, M.I., Kravchenko, K.O., Horbunov, M.M., Drozd, Ya.R., Nozhenko, O.S., Kovtanets, M.V., Nozhenko, V.S., & Brahin, M.I. (2013). *Sposib reheneratsii vidpratsovanoho masla* (Pat. 81273 Ukraina, (51) MPK S10M 175/00. №u201300478). <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=189069>

- [4] Chaika, O.H., & Chaika, Yu.A. (2009). Porivnialnyi analiz metodiv ochyshchennia vidpratsovanykh olyv na Ukraini ta za yii mezhamy. *Visnyk NU «Lvivska politekhnik» «Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia»*, (644), 224-228. https://scholar.google.com.ua/citations?view_op=view_citation&hl=uk&user=gDMQVXoAAAAJ&citation_for_view=gDMQVXoAAAAJ:Y0pCki6q_DkC
- [5] Giovanna, F., Khlebinskaia, O., Lodolo, A., & Miertus, S. (2014). *Compendium of used oil regeneration technologies*. <https://institute.unido.org/wp-content/uploads/2014/11/95.-Compendium-of-Used-Oil-Regeneration-Technologies.pdf>
- [6] *Recycling possibilities and potential uses of used oils*. http://www.cprac.org/docs/olis_eng.pdf

Розрахунок теплових затрат процесу насичення плодів кабачка та яблука цукрозою з водного розчину

Ірина Гузьова¹, Володимир Атаманюк²

1. Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна, 79013, E-mail: iryna.o.huzova@lpnu.ua

2. Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна, 79013, E-mail: atamanyuk@ukr.net

Анотація – В роботі проведені дослідження процесів насичення плодів кабачка та яблука цукрозою. Експериментальні дослідження проведені в двох режимах: статичному та динамічному. При статичному режимі насичення плодів відбувається з водного розчину цукрози в нерухомому стані розчину. Динамічний режим відбувається в умовах барботажу повітрям водного розчину цукрози. Теоретично розраховані питомі теплові затрати досліджуваних режимів насичення плодів кабачка та яблука в цукровому сиропі.

Ключові слова – насичення цукрозою, статичний та динамічний режим, теплові затрати.

Вступ

Результатом насичення плодово овочевої сировини водним розчином цукрози з подальшим сушінням є такий корисний продукт, як цукат. Етапами виробництва цукатів є: інспектування, миття, очищення сировини від шкірки, плівки, насіння, різання на частинки однакової форми, бланшування, процес насичення плодів овочів та фруктів цукрозою та процес сушіння насичених цукатів до кінцевої вологості та складування готової продукції. Виробництво цукатів є поширеним в багатьох країнах світу. Лідерами у виробництві цукатів є країни Південної Америки [1]. В цих країнах цукати виготовляють, в основному з манго, ананасів, гарбузів, цитрусових [2–5]. В Україні цукати виготовляють з вітчизняної плодово овочевої сировини (гарбуз, морква, кабачок, айва, груша, яблуко, слива) та ягід. Згідно бази даних ООН зі статистики міжнародної торгівлі [1], Україна в 2012 році займала 26 місце у світі з експорту цукатів, що становило 716,475 тони продукції в рік. До 2022 року [1] така статистика значно погіршилася і експорт цукатів становив 199,605 тон продукції в рік. Проте Україна має всі передумови налагодити експорт цукатів на світовому ринку. Саме тому, виробництво цукатів в Україні є актуальним питанням сьогодення.

Процеси дифузії цукрози в середину плодів харчової рослинної сировини та їх узагальнення потребує окремої уваги, а саме: теоретичного узагальнення експериментальних даних, організації енергоощадного процесу виробництва цукатів із збереженням якості готового продукту. Крім того, кожен такий процес буде значно залежати від природи та структури самого плоду, з якого виготовляються цукати [6].

Результати та їх обговорення

Об'єктом досліджень був кабачок сорту «Алберелло» та яблуко сорту «Семеренко». Зразки готувалися наступним чином: плоди кабачка та яблука відділялися від шкірки (від шкірки та насінневого гнізда в випадку яблука) та формувалися зразки наступної форми:

- для кабачка: форми прямокутного паралелепіпеда однакових розмірів (18x10x8 мм);
- для яблука: кубічної форми з розміром ребра 15 мм.

Далі усі досліді проводились окремо з плодами кабачка та окремо з плодами яблука.

Всі зразки бланшувалися 7 хв. Бланшовані зразки плодів кабачка та яблука розділялися на дві частини. Перша частина бланшованих плодів піддавалася насиченню

цукром в цукровому сиропі з концентрацією 65 % (мас.) в статичному режимі, тобто без подачі повітря на барботаж. Досліди проводились за температур 30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 100°C. Діапазон температур вибирався таким чином, щоб не доводити сироп до кипіння.

Друга частина бланшованих плодів аналогічно піддавалася насиченню цукром в цукровому сиропі з концентрацією 65 % (мас.), але в динамічному режимі, тобто з подачею повітря на барботаж. В динамічному режимі досліди також проводились за температур 30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 100°C.

Експерименти проводяться на установці, зображеній на рис. 1 наступним чином [7]. Статичний режим: в циліндричний емальований корпус 1 через штуцер 2 заливається цукровий сироп. Підігрів сиропу відбувається водяною парою через оболонку 11. Коли, за допомогою термометри, прилад 7 фіксує задану температуру, в емальований корпус 1 через штуцер 2 завантажуються зразки бланшованих плодів. Зразки плодів по одному виймаються з сиропу через кожні 2 хвилини. Після цього, зразки розрізаються на дві однакові половинки, вичавлюється з них сік та визначається концентрація соку з цукрованого кабачка та яблука за шкалою Brix за допомогою рефрактометра НТ118 (0 – 80% Brix). Дослід триває до того моменту, коли концентрація соку з кабачка та яблука останніх 3-х проб стає незмінною.

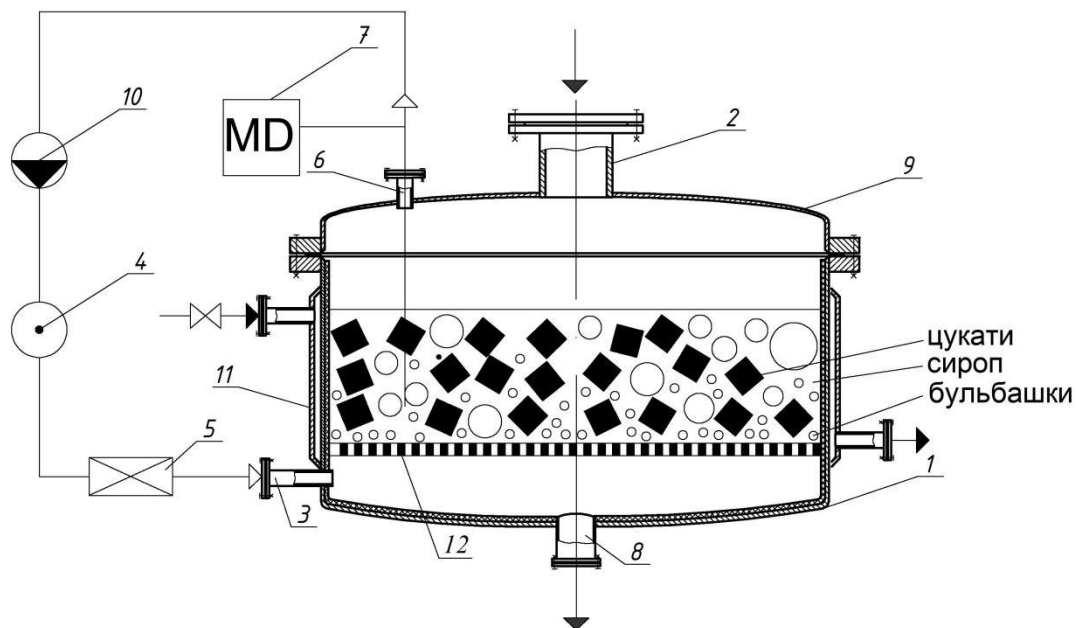


Рис.1. Схема установки насичення частинок кабачка цукром

1 – корпус циліндра; 2 – штуцер для подачі цукрового сиропу та частинок кабачка;
3 – патрубок подачі стиснутого повітря; 4 – вентилятор; 5 – калорифер; 6 – патрубок для виходу повітря; 7 – прилад для вимірювання температури; 8 – штуцер для зливу сиропу;
9 – кришка; 10 – краплевідбійник; 11 – оболонка.

Динамічний режим: в циліндричний емальований корпус 1 через штуцер 2 заливається цукровий сироп. Підігрів сиропу відбувається водяною парою через оболонку 11. Коли, за допомогою термометри, прилад 7 фіксує задану температуру, в емальований корпус 1 через штуцер 2 завантажуються зразки бланшованих плодів. Одночасно, через патрубок 3 в циліндр подається стиснуте повітря температурою, рівною температурі

сиропу. Повітря подається та регулюється вентилятором 4, нагрівається калорифером 5. Виходить повітря з апарату через штуцер 6 та подається на рециркуляцію через краплевідбійник 10. Таким чином в циліндрі відбувається пневматичне інтенсивне перемішування частинок плодів з цукровим сиропом. Далі дослід проводиться аналогічно зі статичним режимом. Досліди в динамічному режимі проводяться за наступних витрат повітря: 2 л/хв, 5 л/хв, 8 л/хв, 9.5 л/хв. При цьому швидкості у патрубку 3 становлять: 1.5 м/с, 4 м/с, 6.6 м/с, 8 м/с відповідно. Діапазон витрат повітря вибирається таким чином, щоб забезпечити інтенсивне перемішування плодів та запобігти інтенсивному винесенню краплин сиропу з апарату.

По завершенню експериментів, вимикається подача повітря, а сироп зливається через штуцер 8. Температура фіксується восьмиканальним термоелектричним перетворювачем ПТ-108. Діаметр корпусу циліндра 1 дорівнює 200 мм.

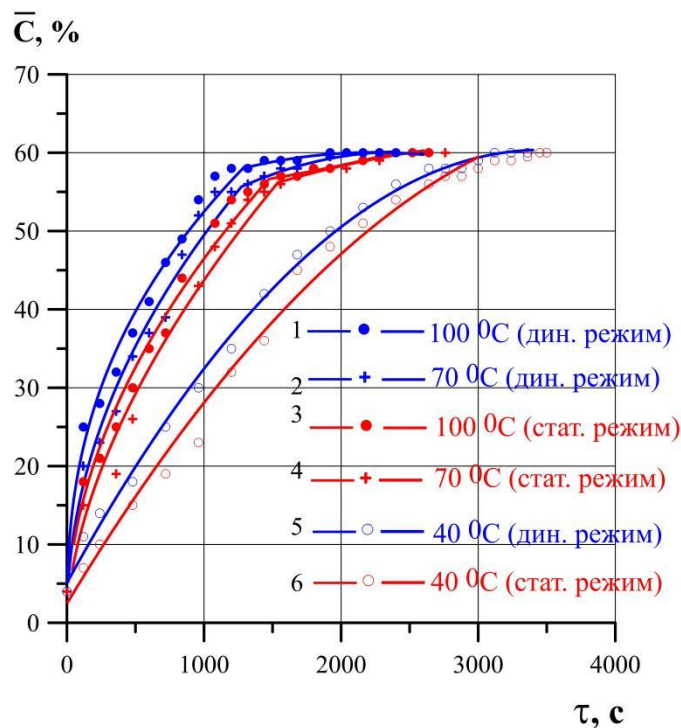


Рис. 2. Кінетичні криві зміни концентрації цукрози в плодах кабачка в часі
 1 – кінетична крива насичення в динамічному режимі за температури 100°C;
 2 – кінетична крива насичення в динамічному режимі за температури 70°C;
 3 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 100°C;
 4 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 70°C;
 5 – кінетична крива насичення в динамічному режимі за температури 40°C;
 6 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 40°C;

На рис. 2. зображені кінетичні криві зміни концентрації цукрози в плодах кабачка за двох режимів насичення: статичного та динамічного. Статичний режим представлений кривими 3, 4, 6 (рис. 2). Динамічний режим на рис. 2. представлений кривими 1, 2, 5 за умов швидкості подачі повітря 6.6 м/с.

На рис. 3. зображені кінетичні криві зміни концентрації цукрози в плодах яблука за двох режимів насичення: статичного та динамічного. Статичний режим представлений кривими 2–5 (рис. 3). Динамічний режим на рис. 3. представлений кривою 1 за умов швидкості подачі повітря 6.6 м/с.

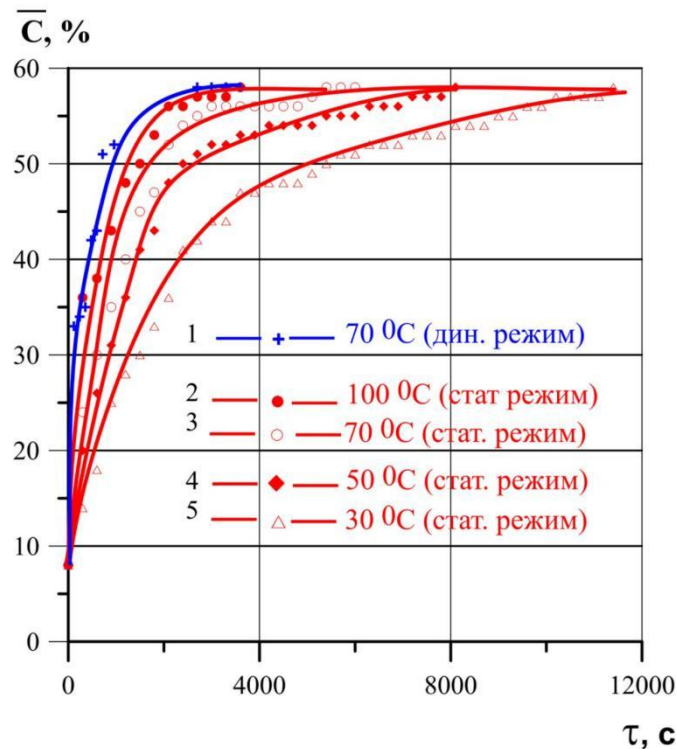


Рис. 3. Кінетичні криві зміни концентрації цукрози в плодах яблука в часі
 1 – кінетична крива насичення в динамічному режимі за температури 70°C;
 2 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 100°C;
 3 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 70°C;
 4 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 50°C;
 5 – кінетична крива насичення в статичному режимі за температури 30°C;

Як видно з графіків (рис. 2), кожна кінетична крива (1–6) має ділянку зовнішньо дифузійної та внутрішньо дифузійної області. Від початку процесу насичення і до моменту, коли кінетичні криві виходять на рівновагу триває процес, в якому перенесення речовини здійснюється шляхом зовнішньої дифузії. Інтенсивність цього процесу буде залежати від температури середовища та від швидкості подачі повітря. З рис. 2. видно, що ріст температури і подача повітря на барботаж сприяє інтенсифікації процесу насичення. В той час, як внутрішньодифузійна область значно менше залежить від параметрів середовища (рис. 2), на неї в першу чергу буде впливати внутрішня структура плодів кабачка. Внутрішня область починається з того моменту часу, коли ділянки кінетичних кривих, що асимптотично наближаються до рівноваги, можна апроксимувати прямою лінією.

Загальний час насичення цукрозою плодів кабачка до рівноважних концентрацій (рис. 2) становить: крива 1 – 1920 с; крива 2 – 2000 с; крива 3 – 2330 с; крива 4 – 2400 с; крива 5 – 3120 с; крива 6 – 3450 с. Аналізуючи наведені криві 1 – 6 (рис. 2) та час насичення можна зробити наступні висновки: проводити процес насичення в умовах температури сиропу 40°C недоцільно як в статичному, так і в динамічному режимі через значний час насичення. Аналізуючи криві 2, 3 (рис. 2) можна спостерігати, що насичення відбувається за менший проміжок часу в умовах динамічного режиму при температурі 70°C (крива 2), ніж в умовах статичного режиму при температурі 100°C (крива 3).

Загальний час насичення цукрозою плодів яблука до рівноважних концентрацій (рис. 3) становить: крива 1 – 2700 с; крива 2 – 3600 с; крива 3 – 5400 с; крива 4 – 8100 с; крива 5

– 11400 с. Аналізуючи наведені криві 1–5 (рис. 3) та час насичення можна зробити аналогічні висновки, що і в випадку насичення плодів кабачка: проводити процес насичення в умовах температури сиропу 30°C недоцільно через значний час насичення. Аналізуючи криві 1, 2 (рис. 3) можна спостерігати, що насичення відбувається за менший проміжок часу в умовах динамічного режиму при температурі 70°C (крива 1), ніж в умовах статичного режиму при температурі 100°C (крива 2).

Таким чином, щоб встановити найбільш ефективний режим насичення як плодів кабачка, так і плодів яблука, необхідно розрахувати питомі теплові затрати (МДж/кг_{сиропу}) на процес. Теплові затрати на підігрів сиропу до встановленої температури та на процес насичення до моменту досягнення рівноваги (Q) розраховуються за рівнянням (1). Теплові затрати вентилятора для подачі повітря на барботаж (Q_{fan}) розраховуються за рівнянням (2). Теплові затрати калорифера на нагрів повітря (Q_{heater}) розраховуються за рівнянням (3). Сумарні теплові затрати (Σ Q) розраховуються за рівнянням (4) [13]:

$$Q = c_s (t_2 - t_1) \frac{\tau_2}{\tau_1} 10^{-6} \quad (1)$$

$$Q_{fan} = V_{air} \Delta p \tau_2 10^{-6} / m_s \quad (2)$$

$$Q_{heater} = V_{air} c_{air} (t_2 - t_1) \tau_2 10^{-6} \quad (3)$$

$$Q = Q + Q_{fan} + Q_{heater} \quad (4)$$

де t_2 – температура насичення, °C;

t_1 – початкова температура сиропу, 20°C;

τ_2 – час насичення плодів кабачка до рівноважної концентрації, с

τ_1 – час підігріву сиропу до температури насичення, с;

V_{air} – об'ємна витрата повітря на барботаж, м³/с;

c_{air} – питома теплоємність повітря, Дж/кг·град;

Δp – тиск повітря на барботаж, Па;

m_s – маса сиропу, кг;

c_s – питома теплоємність сиропу, Дж/кг·град.

Отримані числові значення питомих теплових затрат для всіх досліджуваних режимів наведені в таблиці 1 для плодів кабачка та в таблиці 2 для плодів яблука.

Таблиця 1.

Питомі теплові затрати досліджуваних режимів насичення плодів кабачка в цукровому сиропі

режим	$t_2, ^\circ\text{C}$	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	Q, МДж/кг	Q _{fan} , МДж/кг	Q _{heater} , МДж/кг	Σ Q, МДж/кг
стат	100	480	2330	1.113	0	0	1.138
дин	100	480	1920	0.938	0.128	0.020	1.085
стат	70	300	2400	1.172	0	0	1.172
дин	70	300	2000	0.977	0.133	0.013	1.123
стат	40	75	3450	2.532	0	0	2.696
дин	40	75	3120	2.438	0.207	0.008	2.653

Таблиця 2.

Питомі теплові затрати досліджуваних режимів насичення плодів яблука в цукровому сиропі

режим	$t_2, ^\circ\text{C}$	τ_1, c	τ_2, c	$Q, \text{ МДж/кг}$	$Q_{\text{fan}}, \text{ МДж/кг}$	$Q_{\text{heater}}, \text{ МДж/кг}$	$\Sigma Q, \text{ МДж/кг}$
стат	100	480	3600	1.758	0	0	1.758
стат	70	300	5400	2.637	0	0	2.637
дин	70	300	2700	1.319	0.173	0.017	1.508
стат	50	210	8100	3.390	0	0	3.390
стат	30	20	11400	16.701	0	0	16.701

Як видно з таблиці 1, сумарні теплові затрати є меншими за умов динамічного режиму у порівнянні зі статичним, при однакових температурах середовища. Крім того, з таблиці 1 видно, що теплові затрати при динамічному режимі з температурою середовища 70°C (1,123 МДж/кг) є меншими, ніж теплові затрати при статичному режимі з температурою середовища 100°C (1,138 МДж/кг).

Аналогічно, з таблиці 2 видно, що теплові затрати при динамічному режимі з температурою середовища 70°C (1,508 МДж/кг) є меншими, ніж теплові затрати при статичному режимі з температурою середовища 100°C (1,758 МДж/кг).

Найбільші теплові затрати спостерігаються за температури 30°C під час насичення яблука та за температури 40°C під час насичення кабачка, як в статичному, так і в динамічному режимах. Тому такі температурні режими є недоцільним для насичення цукатів. За температури 50°C під час насичення яблука також спостерігаються значні теплові затрати: 3,39 МДж/кг.

Отже, виходячи з результатів досліджень, рекомендовано проводити процес виробництва цукатів за умов динамічного режиму за температур $70 - 100^\circ\text{C}$. За таких умов спостерігаються найменші теплові затрати (табл. 1, 2). За умов 100°C спостерігається незначне концентрування сиропу з одночасним випаровуванням розчинника, що може призвести до погіршення якості готового продукту. Тому, для подальших досліджень зовнішньодифузійних процесів було обрано динамічний режим за температури 70°C .

Висновки

Досліджено кінетичний процес зміни концентрації цукрози в плодах кабачка та яблука за двох режимів насичення: статичного та динамічного. Визначені питомі теплові затрати досліджуваних режимів насичення плодів кабачка та яблука в цукровому сиропі. Доведено, що найменші теплові затрати $\Sigma Q = 1,123 \text{ МДж/кг}_{\text{сиропу}}$ для кабачка та $\Sigma Q = 1,508 \text{ МДж/кг}_{\text{сиропу}}$ для яблука будуть під час перебігу процесу насичення в динамічних умовах за температури сиропу 70°C .

References

- [1] База даних ООН зі статистики міжнародної торгівлі: <https://unstats.un.org/wiki/display/comtrade/Search+SITC+code+description>
- [2] J.S. Alakali, C.C. Ariahu, & N.N. Nkpa. (2006). Kinetics of osmotic dehydration of mango. *Journal of food processing and preservation*, 30(5), 597-607. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2006.00080.x>

- [3] Laura A. Ramallo, & Rodolfo H. Mascheroni. (2005). Rate of water loss and sugar uptake during the osmotic dehydration of pineapple. *Food Science and Technology*, 48 (5), 761–770. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000600012>
- [4] Ana S. Abraão, André M. Lemos, Alice Vilela, José M. Sousa, & Fernando M. Nunes. (2013). Influence of osmotic dehydration process parameters on the quality of candied pumpkins. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4), 481-494. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.04.006>
- [5] Susana Rubio-Arreaez, Juan V. Capella, M. Dolores Ortolá, & M. Luisa Castelló. (2015). Modelling osmotic dehydration of lemon slices using new sweeteners. *Food Science & Technology*, 50(9), 2046-2051. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12859>
- [6] Carlos Alberto Zuritz, & Mariela Beatriz Maldonado. (2005). A simple method to determine diffusion of sodium in the epidermis of green olives. *Journal of Process Engineering*, 27(5), 328-344. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2004.00466.x>
- [7] Atamanyuk V., Huzova I., & Gnativ Z. (2017). Study of diffusion processes in pumpkin particles during candied fruits production. *Food Science and Technology*, 11(4), pp. 21–28. <https://doi.org/10.15673/fst.v11i4.727>

Отримання та використання інгредієнтів з вторинної сировини виробництва соняшникової олії в еластомерних композиціях

Ліна Соколова¹, Олександра Панфілова², Валерій Овчаров³

1. Український державний хіміко-технологічний університет, УКРАЇНА, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, E-mail: sokolovalina18@gmail.com
2. Український державний хіміко-технологічний університет, УКРАЇНА, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, E-mail: olexandra.panfilova@gmail.com
3. Український державний хіміко-технологічний університет, УКРАЇНА, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8 E-mail: dekanat_tvms@ukr.net

Анотація – Досліджено та встановлено напрямки використання регенованої сировини виробництва соняшникової олії у якості напів посилюючих мінеральних наповнювачів, пластифікаторів-пом'якшувачів, технологічних добавок еластомерних композицій поліфункціональної дії.

Ключові слова – еластомерні композиції, властивості, регеновані супутні продукти виробництва соняшникової олії, напрямки використання.

Вступ

Ознакою сучасності є екологізація виробництва та технологій. Екологізація включає ощадливу витрату сировини, комплексне використання природних ресурсів, створення нових технологій, що забезпечують ресурсозбереження, маловідходне виробництво і утилізацію відходів. Ресурсозбереження запобігає забрудненню навколишнього середовища.

Сучасні вимоги до збалансованого природокористування та захисту навколишнього середовища спонукають науковців та виробників до раціонального ставлення до вторинної сировини оліє жирової галузі України. Вітчизняна технологія очищення, зокрема соняшникової олії на стадії відбілювання та фільтрації (процес вінтеризації), передбачає щорічне отримання десятків тисяч тон небезпечного для довкілля відпрацьованого замащеного гідрофобізованого мінерального адсорбенту, який за своїм складом може бути потенційною сировиною при отриманні інгредієнтів для еластомерних композицій. В економічному, екологічному сенсі та з точки зору імпортозаміщення матеріалів гумової галузі промисловості це є актуальним.

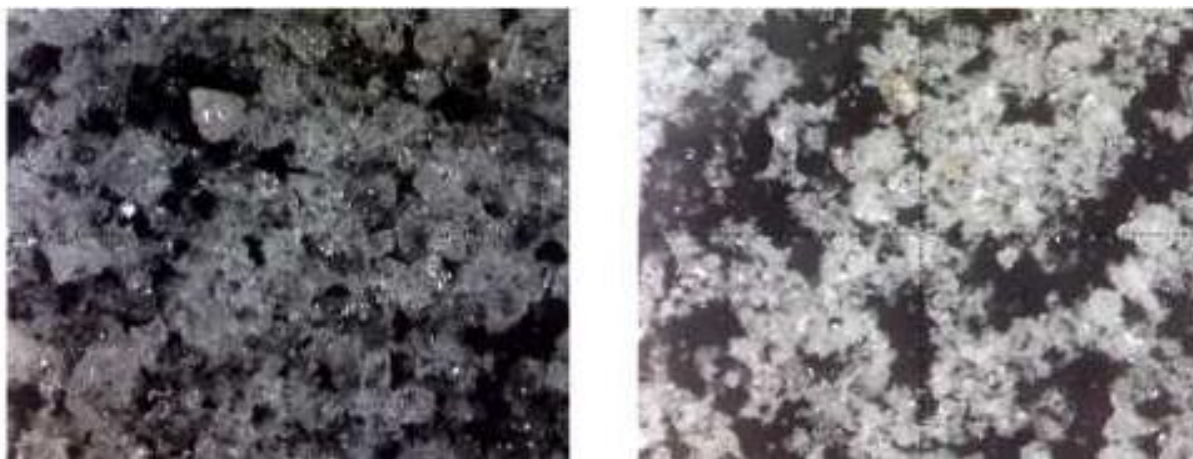
Мета

Метою виконаних нами досліджень стало розроблення способів отримання продуктів на основі гідрофобізованого адсорбента виробництва соняшникової олії та визначення функціональної дії мінерального і органічного складників як інгредієнтів гумових сумішей.

Об'єкти та методи

Регенерацію вихідного гідрофобізованого мінерального адсорбента проводили його очищенням розчинниками, відпалюванням за температури 800°C. Жиро-, восковмісну фракцію (ЖВФ) відпрацьованого фільтрувального порошку отримано в результаті відмивання гідрофобізованого адсорбента розчинниками та подальшого термостатування рідинної фракції при 100°C або 160°C (ЖВФ-100 та ЖВФ-160 відповідно).

Визначення фізико-хімічних характеристик вихідного гідрофобізованого адсорбента (АС-СО), його регенованих типів, жиро-, восковмісного органічного складника виконано різними інструментальними методами (рис. 1-3).



а)

б)

Рис. 1. Мікрофотографії гідрофобізованого адсорбента (АС-СОно) (а) та його регенованої форми (АС-СОоч) (б) (збільшено в 230 разів)

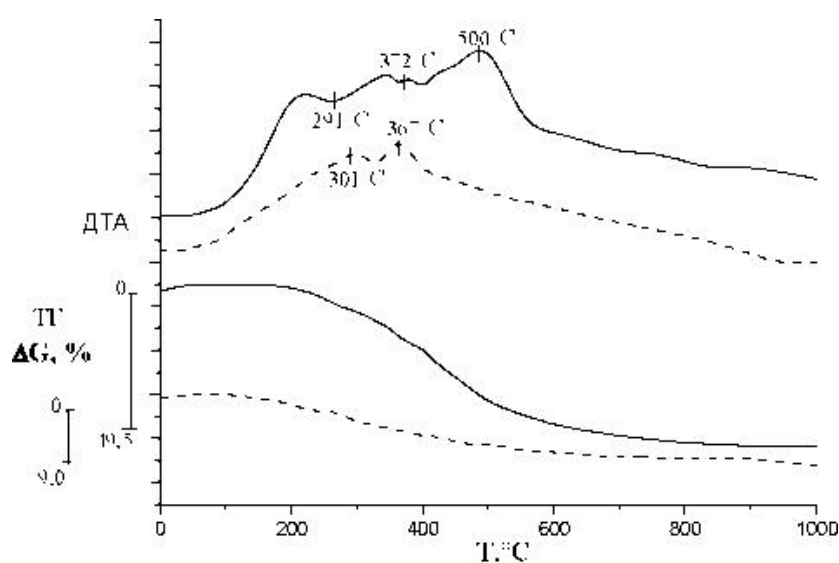


Рис. 2. Дериватограми гідрофобізованого адсорбента (АС-СОно) та його регенованої форми (АС-СОоч)

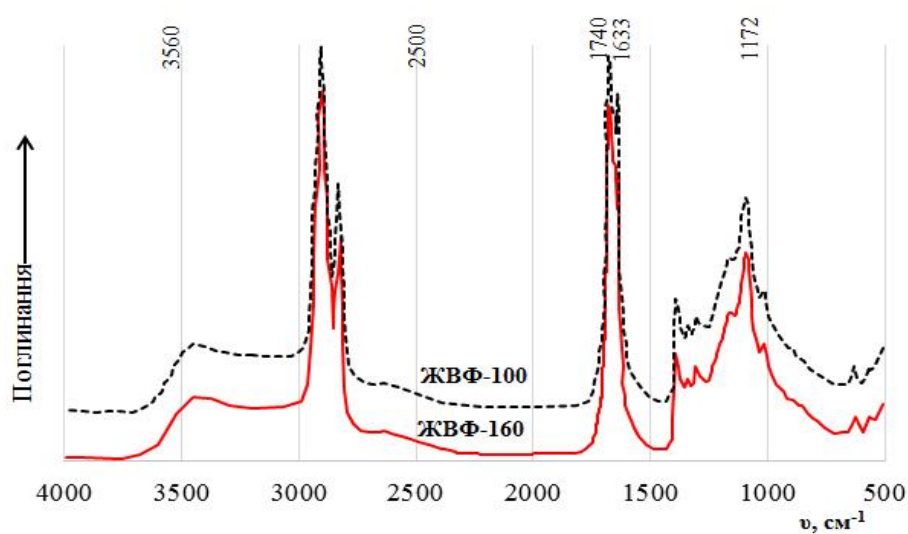


Рис. 3. ІЧ-спектри жиро-, восковмісних фракцій органічних складників гідрофобізованого мінерального адсорбента

Оцінювання впливу типу, концентрації досліджуваних речовин в якості наповнювачів, пом'якшувачів, технологічних активних добавок, стабілізаторів на формування комплексу властивостей еластомерних композицій в лабораторних умовах проводилося в гумових сумішах і вулканізатах модельного та промислового типів на основі карболоанціогових каучуків загального і спеціального призначення. Зокрема, було визначено реометричні параметри модельних ненаповнених і наповнених гумових сумішей на основі синтетичного нестереорегулярного за будовою бутадієн- α -метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК за наявності технологічних добавок (різного впливу на кінетику сірчаної вулканізації) у рівномасовому дозуванні 1,5 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучукової основи. Дослідження кінетики сірчаної вулканізації виконано на реометрі MDR 3000 Professional виробництва компанії MonTech Werkstoffprufmaschinen GmbH, Німеччина, відповідно до міжнародного стандарту ASTM DIN 53529 за умов $T=155^{\circ}\text{C}$, 165°C ; $D=50$ дН·м, 100 дН·м; $t=60$ хв. За отриманими ізотермами вулканізації здійснено розрахунок параметрів вулканізації з допомогою аналітичного забезпечення MonControl реометра за DIN 53529 та відомими методиками.

Результати досліджень та їх обговорення

Досліджено вплив 10, 20 і 30 мас.ч. гідрофобізованого мінерального адсорбента і його очищеної (регенерованої) форми на властивості еластомерних композицій на основі нестереорегулярного за будовою синтетичного бутадієн- α -метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК відносно дії каоліну. Показано [1], що регенована форма продукту є мінеральним наповнювачем напівпосилюючої дії, який надає гумовим сумішам покращені технологічні властивості, задовільне співвідношення кінетичних параметрів вулканізації та рекомендується для використання в складах гум для компресійного способу виготовлення гумовотехнічних виробів (рис. 4, табл. 1).

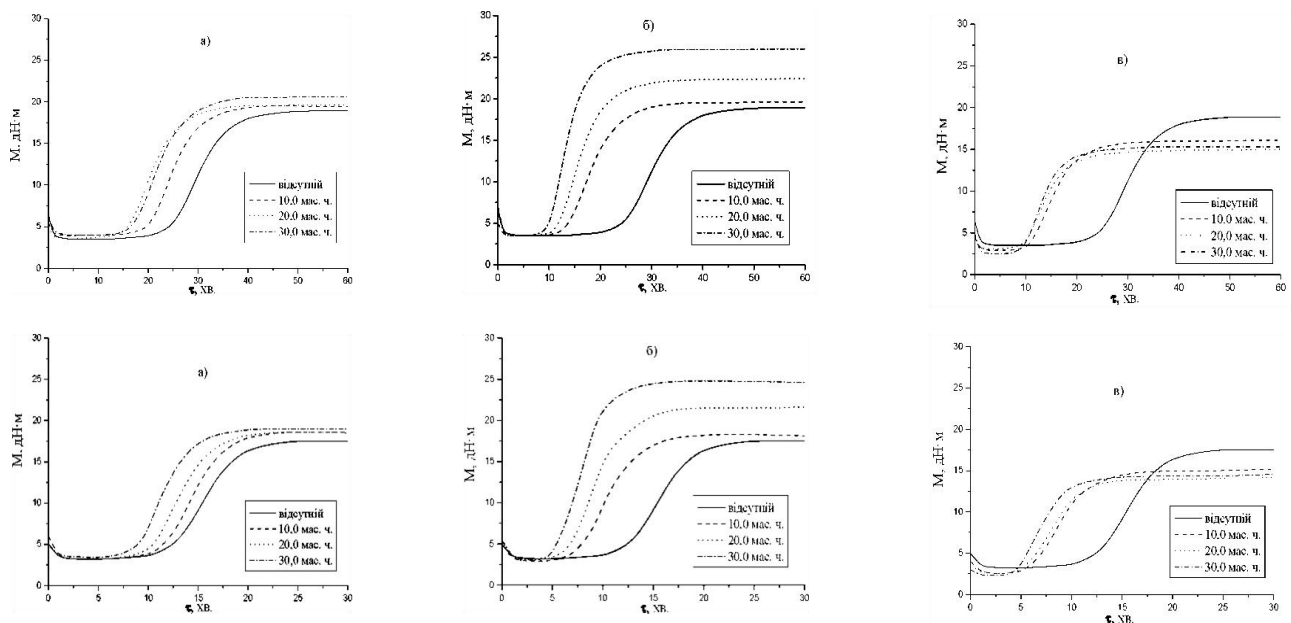


Рис. 4. Кінетичні криві вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК за наявності каоліну (а), продукту АС-СОоч (б) та продукту АС-СОоно (в): верхній ряд – $T=155^{\circ}\text{C}$; нижній ряд – $T=165^{\circ}\text{C}$ [1]

Визначено особливості технологічних, вулканізаційних і фізико-механічних властивостей еластомерних композицій на основі цис-1,4-поліізопрену марки СКІ-3 при

введенні дослідних продуктів очищення і відпалювання використаного адсорбенту очищення соняшникової олії при дозуваннях 20-80 мас.ч. [2]. Встановлено перевагу гум при оптимальному дозуванні 20 мас.ч. дослідних продуктів за параметрами температуростійкості та стійкості до теплового старіння (табл. 2). Показана можливість застосування регенованого мінерального продукту як наповнювача у складі еластомерних композицій шинного призначення на основі каучуків загального призначення.

Таблиця 1.

Реометричні характеристики еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з різними типами та вмістом мінеральних наповнювачів [1]

Показник	Тип та вміст (мас.ч.) мінерального наповнювача									
	відсутній	каолін			продукт АС-СОоч			продукт АС-СОно		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
Т=155°C										
M_{HF} , дН·м	18,90	19,50	19,50	20,50	19,50	22,30	25,90	16,00	14,90	15,30
$M_{HF}-M_L$, дН·м	15,40	15,60	16,00	16,50	16,10	17,80	22,40	13,10	11,80	12,80
$(M_{HF}-M_L)_{нап.}-(M_{HF}-M_L)_{ненап.}$, дН·м	0,00	0,20	0,60	1,10	0,70	2,40	7,00	-2,30	-3,60	-2,60
t_s , хв	23,00	19,50	15,50	16,70	13,30	11,50	9,50	11,30	10,00	9,80
t_{C90} , хв	37,80	32,30	28,30	29,90	25,70	23,20	19,50	22,50	20,70	19,30
V_c , дН·м/хв	0,86	1,02	1,05	1,00	1,10	1,36	1,92	0,98	0,90	1,21
k , хв ⁻¹	0,18	0,20	0,21	0,20	0,20	0,35	0,27	0,22	0,23	0,27
Т=165°C										
M_{HF} , дН·м	17,50	18,60	18,60	19,00	18,30	21,50	24,80	15,00	14,00	14,40
$M_{HF}-M_L$, дН·м	14,30	15,40	15,40	15,60	15,40	18,40	21,60	12,40	11,40	12,10
$(M_{HF}-M_L)_{нап.}-(M_{HF}-M_L)_{ненап.}$, дН·м	0,00	1,10	1,10	1,30	1,20	4,10	7,30	-1,90	-2,90	-2,20
t_s , хв	11,50	10,80	9,80	8,70	7,50	6,60	5,50	6,60	6,10	5,00
t_{C90} , хв	19,50	18,50	17,20	15,00	14,50	13,20	11,00	12,80	11,90	10,20
V_c , дН·м/хв	1,48	1,66	1,73	2,08	1,87	2,38	3,38	1,65	1,55	1,90
k , хв ⁻¹	0,39	0,41	0,38	0,39	0,41	0,39	0,52	0,43	0,44	0,51

Досліджено особливості формування технологічних, вулканізаційних, динамічних, релаксаційних та фізико-механічних властивостей еластомерної композиції для виготовлення бігової частини протектора за наявності органічного складника супутнього продукту після вінтеризації соняшникової олії в якості пластифікатора-пом'якшувача (табл. 3). У порівнянні з промисловим нафтохімічним мастилом марки Nutex 4700 дослідний продукт в 1,5 рази підвищує когезійну міцність гумової суміші, при збереженні параметрів вулканізації забезпечує на 30-40 % вищу стійкість до реверсії та релаксаційних процесів при 100°C, менший рівень динамічних втрат, високий рівень фізико-механічних характеристик [3].

Таблиця 2.

Пружно-міцнісні властивості модельних гум на основі СКІ-3 з різними типами та вмістом наповнювачів [2]

Показник	Тип та вміст (мас.ч.) мінерального наповнювача									
	відсутній	продукт АС-СОоч				каолін				
		20	40	60	80	20	30	10	20	
за нормальних умов випробувань										
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	1,2	1,7	2,7	3,0	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	22,0	17,2	11,0	6,1	3,4	22,1	23,6	22,3	21,6	
Відносне подовження розриві, %	890	880	820	720	680	810	760	660	690	
Опір роздиранню, кН / м	42	32	17	10	8	37	34	32	25	
при 100°C										
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	4,8 / 0,22*	5,4 / 0,31*	6,4 / 0,58*	3,3 / 0,54*	1,9 / 0,56*	9,8 / 0,44*	12,2 / 0,52*	8,1 / 0,36*	7,6 / 0,35*	
Відносне подовження розриві, %	740 / 0,83*	980 / 1,11*	1400 / 1,71*	1300 / 1,81*	1200 / 1,76*	920 / 1,14*	960 / 1,26*	720 / 1,09*	780 / 1,13*	
Опір роздиранню, кН / м	26 / 0,62*	15 / 0,47*	10 / 0,59*	9 / 0,90*	9 / 1,13*	16 / 0,43*	15 / 0,44*	14 / 0,44*	17 / 0,68*	
після теплового старіння при 100°C x 24 год										
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	1,60	5,30	1,50	1,70	1,50	5,00	3,20	3,30	5,00	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	13,7 / -38**	17,3 / 0,6**	13,8 / 25**	8,8 / 44**	5,8 / 71**	13,3 / -40**	12,5 / -47**	21,6 / -3**	18,4 / -15**	
Відносне подовження розриві, %	650 / -27**	770 / -12**	730 / -11**	690 / -4**	690 / 1,5**	670 / -17**	560 / -26**	600 / -9**	560 / -19**	
Опір роздиранню, кН / м	35 / -17**	32 / 0**	21 / 18**	11 / 10**	10 / 25**	25 / -32**	15 / -56**	26 / -19**	24 / -4**	
після теплового старіння при 100°C x 72 год										
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	-	1,60	1,80	1,80	1,20	-	-	-	9,00	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	1,6 / -93**	12,4 / -28**	12,6 / 15**	9,7 / 59**	5,0 / 47**	1,8 / -92**	2,0 / -92**	2,9 / -87**	8,3 / -62**	
Відносне подовження розриві, %	290 / -67**	620 / -30**	640 / -22**	670 / -7**	600 / -12**	260 / -68**	200 / -74**	160 / -76**	380 / -45**	
Опір роздиранню, кН / м	12 / -71**	22 / -31**	13 / -24**	12 / 20**	11 / 38**	13 / -65**	11 / -68**	12 / -62**	16 / -36**	

Примітка: * – в знаменнику наведено значення коефіцієнта температуростійкості показника; ** – в знаменнику наведено значення зміни рівня показника в процесі теплового старіння (%).

Таблиця 3.

Фізико-механічні показники гум для виготовлення бігової частина протектора з різними типами та вмістом досліджуваних сполук [3]

Найменування показника	Тип та вміст (мас.ч.) інгредієнта		
	Nytex 4700 (11,0)	Продукт ЖВФ (11,0)	Nytex 4700 (5,5) + Продукт ЖВФ (5,5)
за нормальних умов випробувань / при 100°C			
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	$\frac{10}{-}$	$\frac{11,7}{-}$	$\frac{9,9}{-}$
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	$\frac{16,8}{8,9(0,53^*)}$	$\frac{15,3}{9,5(0,62^*)}$	$\frac{16,4}{9,5(0,58^*)}$

Відносне подовження при розриві, %	$\frac{480}{380(0,79^*)}$	$\frac{420}{340(0,81^*)}$	$\frac{500}{400(0,80^*)}$
Опір роздиранню, кН / м	$\frac{58}{45}$	$\frac{50}{34}$	$\frac{51}{34}$
Твердість за Шором, ум. од.	$\frac{63}{61}$	$\frac{69}{67}$	$\frac{65}{63}$
Еластичність за відскоком, %	$\frac{26}{37}$	$\frac{22}{28}$	$\frac{24}{30}$
100°C x 12 год / 100°C x 24 год			
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	$\frac{16,4(0,98^*)}{15,0(0,89^*)}$	$\frac{15,2(0,99^*)}{14,8(0,97^*)}$	$\frac{16,2(0,99^*)}{15,7(0,96^*)}$
Відносне подовження при розриві, %	$\frac{360(0,75^*)}{300(0,63^*)}$	$\frac{320(0,76^*)}{290(0,69^*)}$	$\frac{390(0,78^*)}{330(0,66^*)}$
Опір роздиранню, кН / м	$\frac{42}{41}$	$\frac{41}{41}$	$\frac{43}{42}$
Теплоутворення по Гудріч, °С	34	41	36
Втомна витривалість при багаторазовому розтягуванні при 100 % подовженні, 250 цик/хв, цикли (за нормальних умов / 120°C x 12 год)	$\frac{497000}{9000}$	$\frac{485000}{7708}$	$\frac{645000}{8833}$
Втомна витривалість гуми при багаторазовому повздовжному згині, цикли			
– за н.у. видимі до 12 мм	105000 236000	93000 212000	88000 189000
– після старіння видимі до 12 мм	83000 152000	73000 133000	68000 121000
Стійкість гуми до озонного старіння в статичних умовах (O ₃) = (5±0,5)*10 ⁻⁵ об., ε _{стар.} =10 %, 50°C x 24 год			
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	11,2	12,8	10,6
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	16,3 (0,97*)	15,2 (0,99*)	16,1 (0,98*)
Відносне подовження при розриві, %	450 (0,94*)	410 (0,98*)	480 (0,96*)

Примітка: * – в знаменнику наведено значення коефіцієнта температуро- та теплостійкості показника.

У наповнених еластомерних композиціях модельного типу на основі бутадієн- α -метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК жиро-, восковмісні продукти ЖВФ-100 та ЖВФ-160 як складові сірчаної вулканізуювальної системи забезпечують високі активність та ступінь зшивання. Використання ЖВФ дозволяє формувати фізико-механічні характеристики гум за різних умов випробувань на рівні гум зі стеариновою кислотою, покращувати в 1,3 рази втомну витривалість (табл. 4) [4].

Таблиця 4.

Фізико-механічні і динамічні показники наповнених модельних гум на основі каучуку марки СКМС-30 АРК та вмістом 1,5 мас.ч. технологічних добавок [4]

Найменування показника	Тип органічної добавки			
	Без добавки	Стеаринова кислота	ЖВФ-100	ЖВФ-160
Умовне напруження при подовженні 300 %, за н.у., МПа	11,5	11,5	10,2	10,3
Умовна міцність при розтягуванні, МПа: за н.у. при 100°C після старіння (100°Cx72 год)	27,8 8,5/0,31* 17,2/0,62*	26,7 10,2/0,38* 19,8/0,74*	27,1 10,3/0,38* 19,9/0,73*	26,5 9,6/0,36* 18,1/0,68*
Відносне подовження при розриві, %: за н.у. при 100°C після старіння (100°Cx72 год)	560 280/0,50* 240/0,48*	540 320/0,59* 250/0,46*	590 340/0,57* 280/0,47*	570 330/0,58* 270/0,47*
Опір роздиранню, кН/м: за н.у. при 100°C після старіння (100°Cx72 год)	47 33/0,70* 35/0,74*	53 33/0,62* 33/0,62*	58 36/0,62* 38/0,66*	47 36/0,77* 35,0,74*
Твердість за Шором, ум.од.: за н.у. при 100°C після старіння (100°Cx72 год)	65 63 71	64 62 71	65 63 70	65 63 71
Еластичність за відскоком, %: за н.у. при 100°C після старіння (100°Cx72 год)	39 44 40	40 43 41	39 46 41	41 45 40
Втомна витривалість гуми при багаторазовому розтягуванні при 150 % подовження (250 цик./хв) за н.у., тис. циклів	12,08	18,71	24,21	24,71

Примітка: * – показник коефіцієнта температури- або теплостійкості

Висновки

Показана можливість отримання з вторинної сировини виробництва соняшникової олії регенованих порошкоподібних та жиро-, восковмісних продуктів, які здатні проявляти напівпосиллючу дію як мінеральних наповнювачів (тверда фракція) і як технологічних добавок поліфункціональної дії (жиро-, восковмісна фракція) еластомерних композицій на основі дієнових каучуків.

Результати досліджень є певним внеском у розробку технологій отримання інгредієнтів на основі поновлюваної сировини рослинного походження, екологізацію виробництва соняшникової олії.

Подяка

Автори роботи виказують щирю подяку співробітникам рецептурно-технологічного відділу ТОВ «РОСАВА ТАЙЕРС» (м. Біла Церква, Україна) за допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

Список використаних джерел

- [1] Овчаров, В.І., Юсупова, Л.Р., Мурашевич, Б.В., & Торопін, М.В. (2019). Оцінка можливості використання вторинної мінеральної сировини виробництва соняшникової олії у складах еластомерних композицій. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2. 99-105. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-99-105>
- [2] Овчаров, В.І., Миронюк, О.В., Соколова, Л.О., & Суха, І.В. (2020). Застосування продуктів очищення і відпалювання використаного адсорбенту очищення соняшникової олії як наповнювачів еластомерних. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2020. 5. 53-62. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-132-5-53-62>
- [3] Sokolova, L., Daliba, O., Sukha, I., Skrypkina, M., & Ovcharov, V. (2023). Formation of elastomeric composition properties in the presence of bioingredient. *Chemistry & Chemical Tecnology*. 17 (1). 88-100. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.088>
- [4] Соколова, Л.О., Суха, І.В., Панфілова, О.А., Овчаров, В.І., & Тищенко, В.О. (2023). Оцінювання можливості використання регенерованих відходів масложирової промисловості у складі еластомерних композицій. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 1. 89-99. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-89-99>

Effect of the surface modification of HAp nanoparticles by oleic acid on the properties of HDPE nanocomposites containing thereof

Viktor Tokarev¹, Denis Kalin², Maxim Chobit³, Maria Tokareva⁴

1. Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 S.Bandery Str., E-mail: viktor.s.tokariiev@lpnu.ua

2. Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 S.Bandery Str., E-mail: pochta.kalin.d@gmail.com

3. Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 S.Bandery Str., E-mail: maksym.r.chobit@lpnu.ua

4. Department of Civil Safety, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 S.Bandery Str., E-mail: mariia.o.tokarieva@lpnu.ua

Abstract – *This research is devoted to obtaining of HAp-filled nanocomposites with enhanced performance. The goal has been achieved by using HAp nanoparticles modified by oleic acid. This results in an essential increase in the mechanical properties of the obtained nanocomposites as compared to HDPE nanocomposites containing unmodified HAp.*

Keywords – Nanocomposite, Hydroxyapatite (HAp), High-Density Polyethylene (HDPE), Surface Modification, Oleic Acid.

Introduction

Important challenges caused by the concern for improving the quality and longevity of people's lives require the development of new functional materials that can be implanted in the human body and replace or facilitate repairing damaged organs. In particular, there is a great demand for materials that replace bone tissue because of, on the one hand, the ageing of the world's populations, and on the other hand, high level of domestic and industrial injuries. In armed conflicts, this need increases significantly. Especially because of the war, there is currently a great need for materials that replace bone tissue. In cases of bone fractures, orthopaedic dentistry and plastic surgery often find it necessary to create temporary or permanent prostheses. Medical applications of xenografts can cause viral infections, while the use of autografts is limited.

It is common practice in orthopaedics now to widely use metal implants such as cobalt-chromium alloys, stainless steel, and titanium alloys for limb injuries. Due to the excessive strength compared to human bone, such implants can cause pathological bone resorption [1], osteopenia, osteoporosis, or even rejected by the body due to insufficient biocompatibility [2]. Therefore, currently orthopaedics is trying to move from metal implants and xenografts/autografts to bioceramic composites possessing high biocompatibility and characterized by a strength corresponding to human bone.

One of the promising ways to obtain such materials is the creation of polymer composite materials filled with mineral nanoparticles, especially hydroxyapatite (HAp) [3,4]. HAp is a natural material that is a component of human bone [5]; natural bones of mammals and humans contain 70% or more of minerals, primarily HAp. Incorporation of HAp as a filler into polymers improves their biocompatibility [6,7]; but, on the other hand, it brings about a deterioration in physico-mechanical properties of the obtained composites [8, 9]. As shown in [5], poor strength of composites is the result of a large difference between the surface energies of the HAp particles and the polymer matrix, i.e. their incompatibility. Many diverse techniques have been developed and used to improve the interfacial compatibility between HAp fillers and polymer matrix;

mostly, this is achieved by applying various methods of modifying the filler surface, which are reviewed in [10, 11]. The type of surface modifier applied is highly dependent on the nature of the matrix polymer, which can be conventional synthetic polymers (polyethylene, polypropylene, epoxy resins, etc.), natural polymers (collagen, starch, chitin, chitosan, etc.), synthetic biocompatible and biodegradable polymers (e.g. polylactic acid, hydroxyalkanoate, polyamide, polyglycolic acid); each of them has its own advantages, disadvantages, and suitable uses [12].

The two last types of polymers are usually characterized by inferior physico-mechanical properties. Moreover, their biodegradation *in vivo* leads to a further deterioration of their performance. Implants made of nanocomposites based on biodegradable polymers are supposed for temporary installation, followed by their replacement with naturally regenerated bones. Thus, in this case, both processes of implant biodegradation and bone regeneration must be synchronized, which is not so easy to achieve *in vivo*. Obviously, biodegradable nanocomposite implants are worth to apply in the case of a juvenile organism, when diverse metabolic and regenerative processes are very active. The reason to apply the nonbiodegradable nanocomposite implants, based on polymers of the first type, is the case when regenerative processes proceed slowly, e.g. in an old or weakened organism. In the latter case, permanent implants are preferable.

Polymers of the first type are quite strong materials, while they have low or no biocompatibility, but it can be improved by adding HAp fillers [6]. However, to achieve sufficient physico-mechanical properties of composites based on these type polymers, the polar surface of HAp filler should be modified for its better compatibility with polymer matrix.

Here we present the results obtained in the study of applying oleic acid as a surface modifier for HAp nanoparticles aimed at obtaining the polymer nanocomposites with improved performance, based on commercial high-density polyethylene.

Experimental techniques

Materials

Calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and diammonium hydrogen phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were used as the precursors for the synthesis of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ nanoparticles (HAp NPs).

Oleic acid (OA) was used as a surface modifier of HAp NPs.

Ethyl acetate (EA), used as a solvent, was distilled and dried over CaCl_2 before the use.

All reagents were of reagent grade quality supplied by Sigma-Aldrich Co.

A commercial high-density polyethylene of grade HDPE 21008-075 (GOST 16338-85) was applied as a matrix polymer for obtaining the nanocomposites. HDPE of this grade is approved for application in medical accessories and devices, as well as in the food industry.

Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles

HAp NPs were synthesized by a precipitation reaction occurring when two aqueous solutions of precursors salts CaNO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were mixed in accordance with method described elsewhere [13]. Briefly the procedure was as follows. Initially aqueous solutions of precursors salts both with the concentration of 5 wt.% were prepared separately in the amounts corresponding to the molar ratio $\text{Ca/P} = 1.67$. The first solution containing Ca^{2+} ions was thermostated at 70°C and vigorously stirred with a magnetic stirrer (700 rpm). The solution of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ was then added dropwise to the first solution for 4 hours. Because the phosphate solution is slightly alkaline ($\text{pH} \sim 8$), an NH_4OH solution was used to maintain the pH of the reaction mixture to a value of 11. Afterwards the reaction mixture was allowed to mature for 20 hours under continuous stirring (500 rpm) while maintaining the temperature of 70°C . After synthesis, the mixture was filtered and washed three times with distilled water. Afterwards the precipitate was dried at 80°C to constant

weight. The resulting powder of nano HAp was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Surface modification of HAp

Modification of HAp was performed as follows. 0.05-0.25 g of the surface modifier OA, that corresponded to 1-5 wt.% relatively to the amount of HAp, was dissolved in 10 ml of EA. 5 g of HAp was added to this solution and stirred with a magnetic stirrer (500 rpm) for 2 hours at ambient temperature. The precipitate of the modified HAp was separated by decantation, rinsed with a fresh portion of EA, decanted again, and dried at 60°C to a constant weight. The resulting powder was characterized similarly to the previous sample.

Obtaining of nanocomposite HDPE/HAp

HDPE/HAp nanocomposites were prepared according to the following procedure. A mixture of 1.6 g of HDPE and 0.4g of HAp (pure or modified) was mixed and finely ground in a mortar. The resulting fine powder was then press-molded at high temperature into specimens for further examination. To prevent sticking of nanocomposites to the surface of press-mold, its working surface was covered with a polyethylene terephthalate thin film, afterwards the press-mold was filled with the HDPE/HAp mixture. The press-mold was kept under load (27 kPa) for 1 hour, then thermostated at 180 °C for 4 hours, and finally placed again under load (27 kPa) for 1 hour. As a result, the standard type -II dumbbell-shaped specimens of nanocomposites for testing the tensile properties and the impact strength were obtained. These specimens were also used for measurement of the surface hardness of nanocomposites.

Characterization of HA and HDPE-HA nanocomposites

X-ray diffraction studies of the structure of HAp samples were performed exploiting an automated diffractometer DRON-3. Cu K α radiation (wavelength 0.154 nm) from a Cu X-ray tube, run at 20 mA and 40 kV, was used. X-ray diffractograms of the samples were recorded in the 2 θ range from 10 to 60 ° at a scanning speed of 1 °/min.

Fourier transform infrared spectra of HAp nanoparticles before and after surface modification with OA, as well as the samples of pure HDPE and HDPE/HAp nanocomposites, were recorded using a Cary 630 FTIR instrument in the range of 4000-650 cm⁻¹ at resolution of 2 cm⁻¹ and averaged after 32 scans.

Scanning electron microscopy was used to observe and prove the effect of deagglomeration of HAp nanoparticles caused by the OA modifier, and to study the morphology of the fracture surface of nanocomposites. Scanning electron microscopes Selmi REM-106I were used for this purpose.

Thermomechanical studies of nanocomposites were carried out on a TIRA Vicat tester FVW R7/90. For testing, a specimen of the tested material was placed on a horizontal stand and pressed on top with a steel needle, having a flat end with an area of 1 mm², loaded with a weight of 5.0 kg (49 N), that corresponds the pressure of 49 Pa. A specimen was heated at the rate of 50 K/h. As the temperature raised, the needle under load gradually dipped into the specimen because of its softening, the deviation of the needle from the initial position was recorded every 1 minute using a clock-type indicator.

Evaluation of mechanical performance of nanocomposites

Tensile testing was performed in accordance with ISO 527 1:2019 standard exploiting a Universal Testing Machines Tira Test 2000 at room temperature with the crosshead speed 10 mm/min. At least five the type II dumbbell-shaped specimens of each nanocomposite were tested. The averaged values of tensile strength and maximum elongation at break were reported in the results, the deviation did not exceed 7% in all trials.

Impact strength was determined on a TIRA Charpy pendulum impact tester in accordance with ISO 8256:2004 standard. The mean values obtained for at least five specimens of each nanocomposite were reported.

The surface hardness of the obtained nanocomposites was determined on a König Pendulum Hardness Tester M-3 according to ISO 1522:2022 standard. The surface hardness was calculated using the formula (1):

$$T = \tau_p / \tau_g \text{ (relative units)} \quad (1)$$

where τ_p is the oscillation time of the pendulum on the nanocomposite surface, sec; τ_g is the oscillation time of the pendulum on a glass plate, sec.

The oscillation time was measured in three parallel experiments. If the difference in the results did not exceed 2 sec, these results were averaged. If the difference exceeded 2 sec, two more tests were performed; and the results were averaged omitting maximum and minimum values.

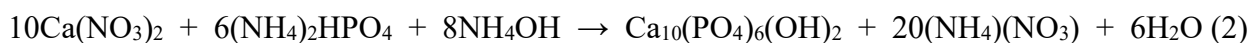
Results and discussion

Obtaining of nanocomposites filled with the surface-modified HAp, supposed to be used as materials for manufacture of artificial bones, is a two-step process.

The first step includes obtaining and a surface-modification of nano-HAp. In our case, OA has been used as a modifier. OA has an amphiphilic structure with highly polar and reactive carboxyl group and lipophilic tail. The presence of carboxyl group in molecule of OA provides its interaction with the superficial hydroxylic (base) groups of HAp, i.e. provides chemisorption of OA. The chemisorption of OA provides bonding with the HAp surface of the OA lipophilic tails, which should promote better affinity of the filler nanoparticles towards the polymer matrix, and in turn lead to improvements of the nanocomposite performance.

Obtaining of the final nanocomposite is the second stage. Nanocomposites have been obtained on the base of thermoplastic polymer (HDPE) by fusing the mixes of powdered polymer with nano-HAp. For comparison both unmodified and surface-modified HAp nanoparticles have been used as fillers to reveal the effect of the surface modifier OA on performance of the final nanocomposites.

The pure hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ nanoparticles have been synthesized in aqueous solution as described above via the interaction of two precursors salts, namely CaNO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, in accordance with following reaction:



Freshly synthesized HAp nanoparticles have been subjected to surface modification with OA as a surface modifier to improve a compatibility of hydrophilic highly polar HAp nanoparticles towards the non-polar polymer matrix (polyethylene). The procedure used is described above. It was supposed that the surface modification ought to be realized via the interaction of carboxylic group of OA with the superficial base centers of HAp according to the scheme shown in Fig. 1. In our view, well consisting with other authors [14], turning of a highly polar surface of HAp nanoparticles into a non-polar one should cardinaly enhance its affinity towards the polyethylene matrix, thus improving the wettability and compatibility of HAp nanoparticles as well as their dispensability in the polymer matrix. Finally, this should lead to an improvement in the mechanical performance of the obtained nanocomposites as compared with nanocomposites obtained using unmodified HAp nanoparticles, which was the main target of this study.

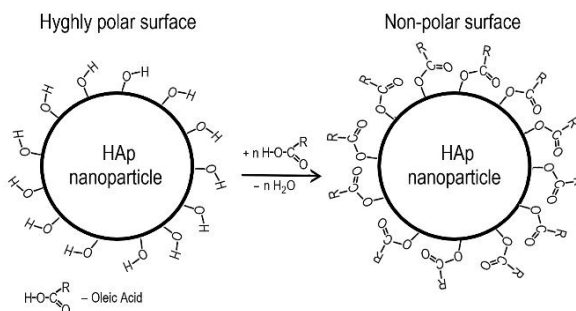


Fig. 1. Schematic representation of OA chemisorption at the surface of HAp nanoparticles.

The choice of OA as a surface modifier, among other fat acids, is explained by the fact that the OA molecule occupies the largest surface area (at the interface compared to that of other fat acids with the same number of Carbon atoms in the carbon tail [15]). This effect is explained by the 'unique molecular shape' of OA, which has a kink at the middle of its molecule, unlike its analogues, e.g. elaidic and stearic acids (Fig. 2).

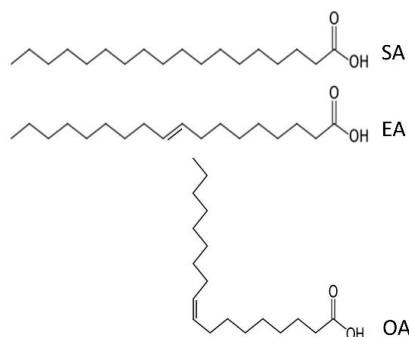


Fig. 2. Structure of stearic (SA), elaidic (EA) and oleic (OA) acids.

Comprehensibly, the larger area occupied by the one modifier molecules the lower surface concentration of this modifier required to completely cover the modified surface; i.e. one needs lower amount for modification of the nanoparticle's surface turning it from hydrophilicity to lipophilicity. Thus OA has an advantage in this sense compared with other its analogues. Additionally, OA is quite cheap and easy available reagents.

To reveal effect of OA chemisorption on the properties of HAp nanoparticles, a comparative investigation was carried out by X-ray diffractometry, FTIR spectroscopy and SEM of HAp samples, both as synthesized and after surface-modification.

1. Characterization of HAp nanoparticles

The results of X-ray diffraction analysis of the synthesized HAp sample are shown in Fig. 3.

It clearly indicates that the obtained sample is composed by pure hydroxyapatite with the hexagonal structure, since all its diffraction peaks correspond to the peaks of the reference XRD pattern (JCPDS file number 9-0432) of standard HAp [16]; there are no any other peaks in XRD pattern of synthesized HAp. However, there is a difference between these two XRD patterns, one can note appreciable broadening of all peaks in the previous XRD pattern, which can be explained by nanosize of the synthesized HAp nanoparticles [17]. Moreover, the relationship between the crystallite size and full-width at half-maximum of the XRD peak allows to estimate an average particle size (L) using Debye-Scherrer equation 3 [18]:

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

where λ is the wavelength of X-ray (0.154 nm), β is the full width at half maximum (FWHM), θ is the angle of diffraction and L is the crystallite size.

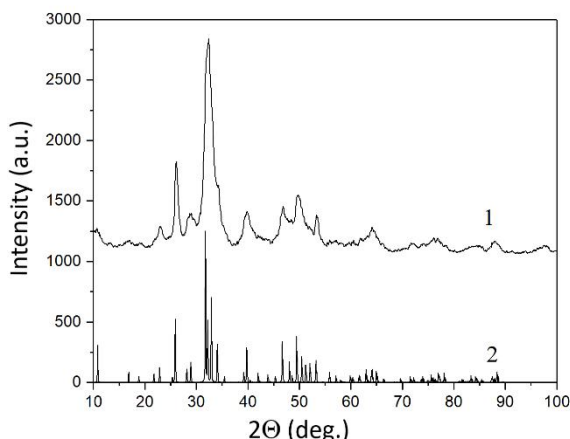


Fig. 3. XRD patterns of the synthesized HAp samples (1) and standard HAp (JCPDS file number 9-0432) given for reference (2).

The average sizes of HAp crystallites, calculated using equation 3 and data obtained for several diffraction peaks in Fig. 3, are summarized in Table. 1, which shows that the synthesized nanocrystals of hydroxyapatite have a rather elongated shape with dimensions of about 9×18nm.

Table 1

Crystallographic data of the obtained HAp

2θ (degree)	d (Å)	I _{int.} (a. u.)	(hkl)	B (degree)	b (degree)	β (degree)	L (nm)
26.12	3.4110	603	(002)	0.693	0.138	0.555	18.0
31.83	2.8110	849	(211)	0.740	0.154	0.586	15.4
32.33	2.7686	746	(112)	0.730	0.158	0.572	17.2
32.89	2.7231	1555	(300)	1.431	0.159	1.272	9.4
34.27	2.6169	262	(202)	0.821	0.159	0.662	13.9

To confirm the chemisorption of OA at the surface of HAp, FTIR spectra have been recorded for samples of unmodified and surface modified HAp powders. Fig. 4 shows the FTIR spectra of HAp nanoparticles prior and after surface modification with 2% OA; the FTIR spectrum ID G6i44b42hBS for HAp (Fig. 4, c), taken from SpectraBase [19], is also given there for reference.

It is clearly seen that the FTIR spectrum (Fig. 4, b) of the pure HAp nanoparticles synthesized corresponds well to the reference spectrum (Fig. 4, c). The peaks in the range of 800-1200 cm⁻¹ are present in both spectra. Particularly, the peaks around 1020 cm⁻¹ to 1090 cm⁻¹ correlate with asymmetrical P-O bonds stretching vibrations [20].

Compared to the previous spectra, new peaks appear in the FTIR spectrum of the surface-modified HAp nanoparticles (Fig. 4, a) in the range of 2800-3000 cm⁻¹, which can be especially well recognized in the inset to this figure. Indeed, absorption bands at 2926 cm⁻¹ and 2853 cm⁻¹ correspond to asymmetric stretching $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ and symmetric stretching $\nu_s(\text{CH}_2)$ of methylene groups, respectively. Obviously, these groups belong to carbon chain of oleic acid, thus confirming the presence of its molecules at the surface of modified HAp nanoparticles, i.e.

successful modification. Dynamic light scattering (DLS) was applied for an analysis of particle size distribution of the HAp powder prior and after surface modification with 2% OA (Fig. 5).

As can be seen from results shown in Fig. 5, the unmodified HAp particles have an average size of 254 nm and are characterized by a unimodal size distribution with a rather narrow polydispersity, polydispersity index value = 0.09. Appreciably large average size of HAp particles determined by DLS analysis, compared with that estimated when using XRD data, can be explained by high tendency of HA nanoparticles to agglomerate.

The surface modification of HAp nanoparticles with 2% OA brings about their partial deagglomeration, which is reflected in dropping down an average size up to 135 nm, the polydispersity remains unimodal, although it becomes somewhat larger, after surface modification polydispersity index value = 0.25. A deagglomeration under the OA modification is reflected in an increase in the specific surface area of HAp nanoparticles. The specific surface area, determined by the standard N₂ adsorption technique, increases from 180 m²/g for unmodified HAp up to 290 m²/g after its modification with 2% OA.

An agglomeration of HAp nanoparticles is also confirmed by SEM. Images of unmodified and surface modified HAp powders are shown in Fig. 6.

Comparing the left and right images, the effect of partial deagglomeration caused by chemisorption of OA at the surface of HAp nanoparticles is clearly seen. In the second case, the particles are not so densely packed as in the case of unmodified HAp.

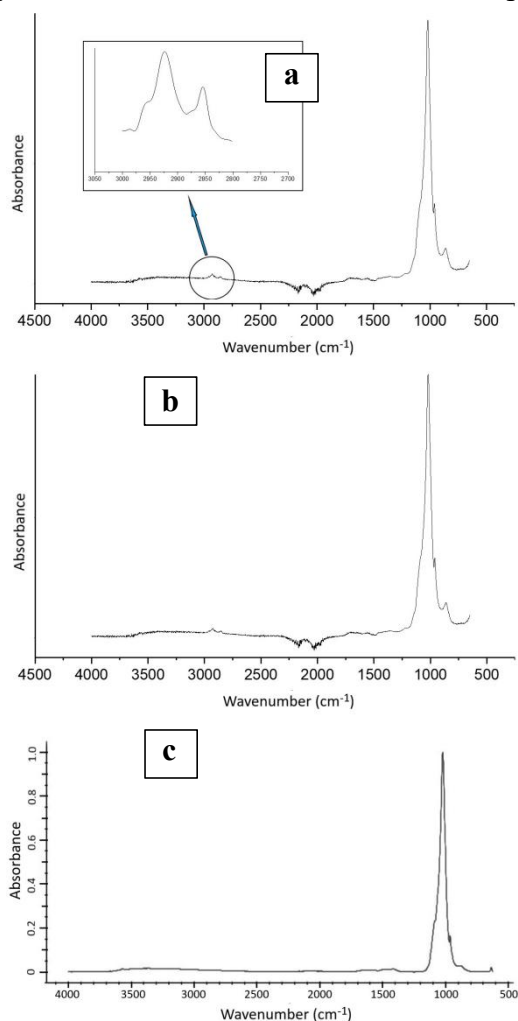


Fig. 4. FTIR spectra of HAp: a) HAp nanoparticles modified with 2% OA; b) pure HAp nanoparticles as synthesized; c) reference Spectrum of HAp Wiley ID SIAL_ATR-IR_011624 SpectraBase <https://spectrabase.com/spectrum/G6i44b42hBS>

Probably, this phenomenon can be explained by diminishing the hydrogen bonds after surface modification caused by the substitution of hydroxyl groups at the surface of HAp particles with salt bonds, as shown in Fig. 2. Obtaining the final nanocomposite is the second stage. Nanocomposites have been obtained on the base of thermoplastic polymer (HDPE) by fusing polymer granules with filler. A modified HAp was used as a filler.

To confirm that the HAp modification is effective in improving the physical and mechanical properties of the nanocomposites, they were compared with nanocomposites filled with unmodified HAp, which was OK. A sample with unmodified HAp was also obtained to compare the effect of the modifier on the properties of the final nanocomposite.

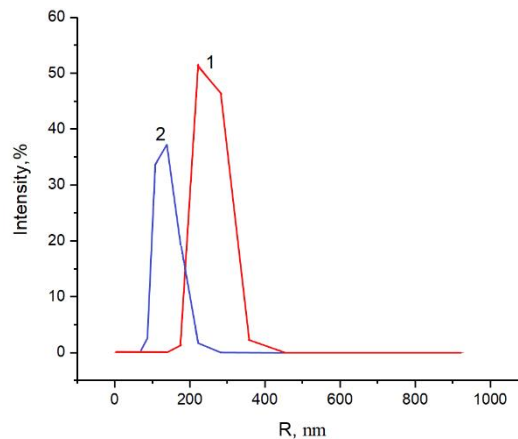


Fig. 5. Particle size distribution of the HA powder: (1) - unmodified HAp, HAp modified with 2 wt.% OA (2).

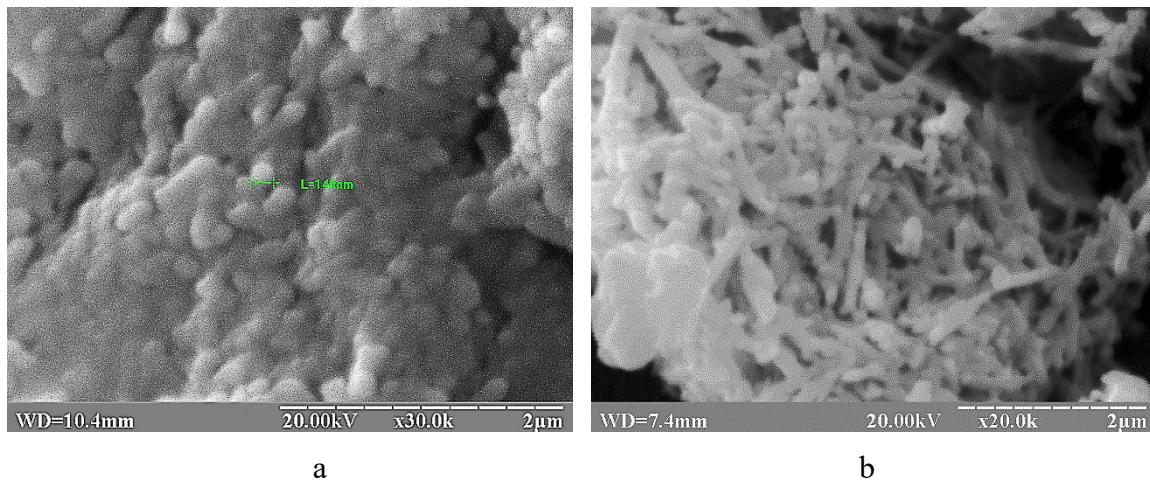


Fig. 6. SEM image of HAp powder (a), modified with 2 wt.% OA (b)

2. Characterization of HDPE/HAp nanocomposites

The HDPE-based nanocomposites have been obtained using both unmodified and surface-modified HAp nanoparticles for the comparison.

The following formulation of nanocomposites were used: 80 wt.% of HDPE and 20 wt.% of HAp. There was no sense to obtain nanocomposites with a HAp content of more than 20% because of their very high brittleness. Both unmodified and modified HAp nanoparticles were used as fillers to reveal the effect of the surface modifier OA on performance of the final nanocomposites. In the case of modified HAp filler, the amount of OA was varied: nano-HAp modified with 1, 2 and 5 wt.% (relatively to the taken HAp amount) were obtained and composed with HDPE.

The procedure of obtaining the specimens of nanocomposites is described in Experimental techniques.

Figure 7 shows the FTIR spectra of pure HDPE and nanocomposite of HDPE with HAp modified with 2 wt.% of OA.

The following characteristic absorption peaks are observed on the FTIR spectrum of pure HDPE: 2913 cm^{-1} and 2846 cm^{-1} correspond to asymmetric stretching and symmetric stretching of methylene groups $-\text{CH}_2-$, respectively; 1471 cm^{-1} the bending of the HDPE structure; 1364 cm^{-1} corresponds to $-\text{CH}_3$ symmetric deformation; 717 cm^{-1} corresponds to rocking deformation [21]. In the FTIR spectrum of nanocomposite of HDPE with the surface-modified nano-HAp, besides the aforementioned peaks, new very strong absorption peaks are observed in the region of $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, especially at 1020 cm^{-1} , which are obviously attributed to HAp nanoparticles (compare with Fig. 4). Thus, the FTIR spectra gives strong evidence for formation of nanocomposites.

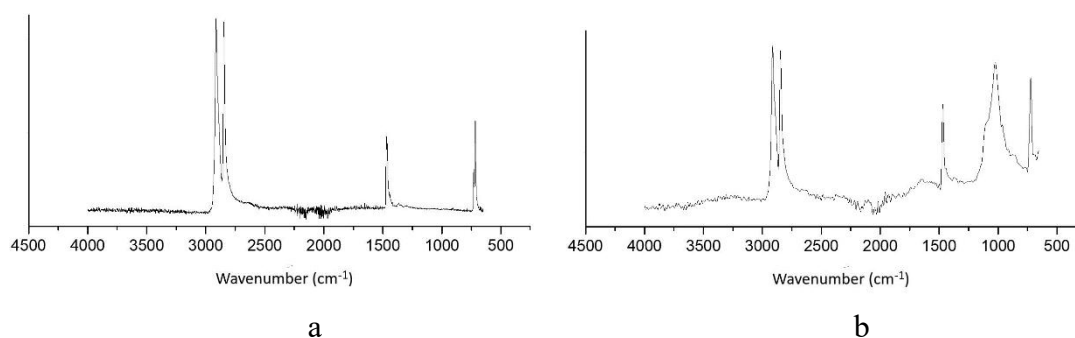


Fig. 7. FTIR spectra of pure HDPE (a) and nanocomposite of HDPE with nano-HAp modified with 2 wt.% OA (b)

Studies of the thermomechanical properties of HDPE nanocomposites with unmodified and modified HAp nanoparticles (Fig. 8) do not show difference in their Vicat softening temperature. The reason of such behaviour can be explained by the fact that the Vicat softening temperature is determined predominately by properties attributed to the polymer matrix which is a continuous phase. A notable increase in the softening temperature can be observed only in the case of strong bonding the matrix polymer to the filler; but this is not our case. However, less deformation of the specimen under load after its softening in the case of nanocomposites with surface-modified HAp nanoparticles evidences about a stronger interaction of the matrix polymer with the OA-modified surface of HAp nanoparticles that with the bare surface of unmodified HAp.

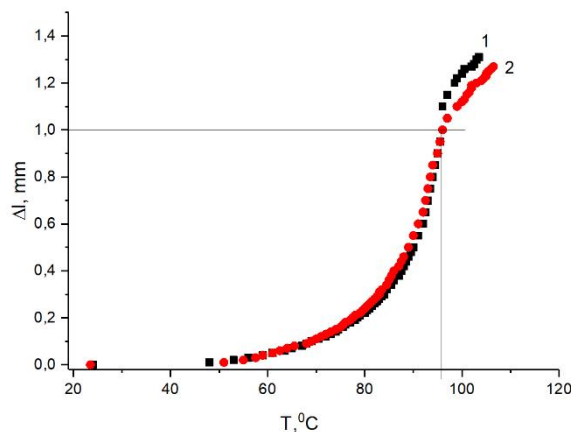


Fig. 8. Thermomechanical properties of HDPE nanocomposites with: unmodified HAp (1); HAp modified with 2 wt.% OA (2).

The comparative investigation of the physico-mechanical properties of HDPE/HAp nanocomposites has been performed.

The results of the tensile strength and impact strength testing of nanocomposites are shown in Table 2. One can notes a significant increase in both the tensile strength and impact strength of nanocomposites caused by application of 2 wt. % of OA for a surface modification of HAp nanoparticles. Indeed, the tensile strength of nanocomposites with 2%-modified HAp increases by 66% and the impact strength increases by 10% (Table 2, line 4) as compared to those of nanocomposites with unmodified HAp (Table 2, line 2). It worth be noticed, that at the same time, when the content of OA was increased to 5 wt. %, the properties of the nanocomposite obtained sharply deteriorated, its fragility sharply increases, so it was not possible to obtain specimens for testing. Thus, 2 wt. % of modifier is seemed to be an optimum amount.

Table 2

Tensile strength and impact strength for the resulting nanocomposites

#	Ratio of HDPE/HAp (%)	Content of modifier (%)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile strength gain (%)	Impact strength (kJ/m ²)	Impact strength gain (%)
1	100/0	–	85,25	27,6	–	35,0	–
2	80/20	0	1.42	17,1	–	28,4	–
3	80/20	1	1.71	22,4	+30	29,3	+3,0
4	80/20	2	1.78	28,6	+66	31,5	+10

Fig. 9 shows the fracture surface of the HDPE/HAp nanocomposite, in which the size of the HAp agglomerates is in the same range as for HAp in powder (Fig. 10). Additionally, to reveal HAp nanoparticles, the samples of HDPE/HAp nanocomposites were subjected to concentrated nitric acid for 15 minutes at 60°C. Under these conditions the entire HAp was washed away, while the polyethylene matrix remains with the fingerprints appeared after removing HAp nanoparticles (Fig. 10). These SEM images confirm the presence of nanoscale HAp in the nanocomposite. Comparing the SEM images in Fig. 10, the conclusion can be drawn that in the case of the surface-modified HAp, its agglomerates are smaller and distributed more evenly throughout the polymer matrix (the cavities remained are much smaller and well distributed) as compared with the nanocomposite containing unmodified HAp.

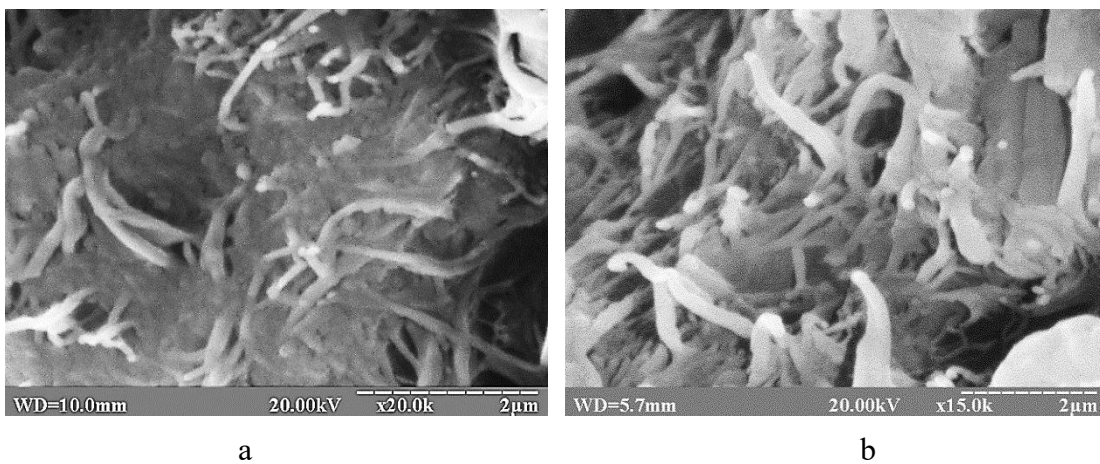


Fig. 9. SEM images of the fracture surface of HDPE nanocomposites with: unmodified HAp (a); HAp modified with 2 wt.% OA (b)

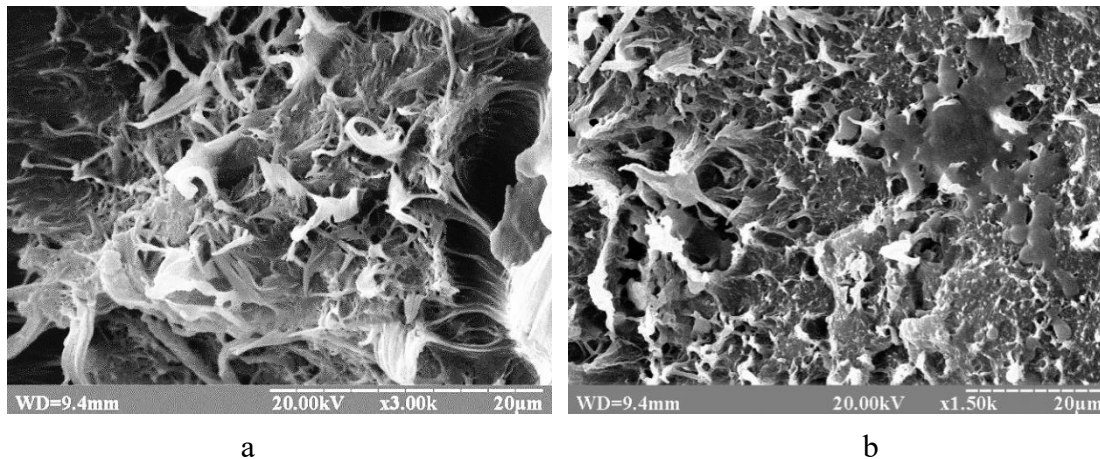


Fig. 10. SEM images of the fracture surface after exposure to nitric acid of HDPE nanocomposites with: unmodified HAp (a); HAp modified with 2 wt.% OA (b).

To confirm the stability of the obtained nanocomposites in the human body, the obtained specimens were soaked in water and saline for five days and then tested for the impact strength (Fig. 11) and surface hardness.

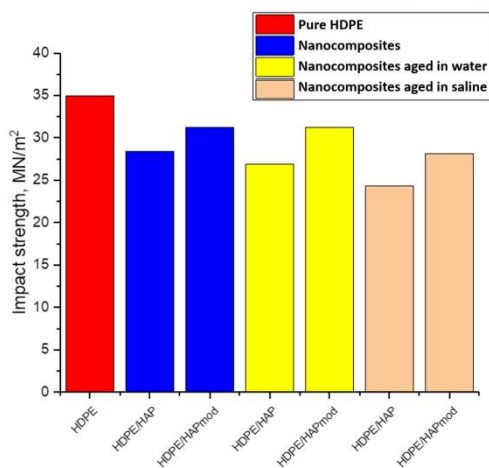


Fig. 11. The impact strength of nanocomposites filled with unmodified HAp and HAp with 2 wt.% OA.

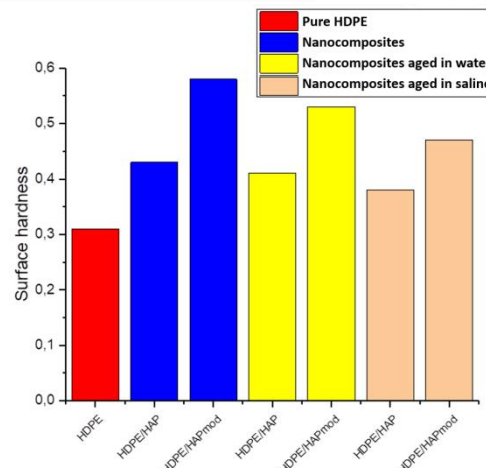


Fig. 12. Relative values of surface hardness of nanocomposites filled with unmodified HAp and HAp with 2 wt.% OA.

Analyzing these data, it can be concluded that the surface modification of HAp with 2 wt.% OA in all cases provides better nanocomposites performance compared with nanocomposites containing unmodified HAp, the impact strength increases by about 10%, and the surface hardness – by about 25-30%. There is no drastic deterioration in the nanocomposite properties after their exposure to water and saline.

Another important characteristic of a bone substitute material is its water wettability. Highly hydrophobic surfaces, as a rule, provide low adhesion of living cells, including osteoblasts, thus their proliferation is poor [22]. HDPE is highly hydrophobic polymers. Incorporation of mineral nanoparticles into HDPE leads to an increase in the water wettability of the resulting nanocomposite. The improved surface wettability with water of the obtained HDPE/HAp nanocomposites in comparison with the surface wettability of pure HDPE has been proved by measuring the static water contact angle.

Indeed, the nanocomposite of HDPE filled with 20% of HAp modified has the water contact angle $\Theta = 79 \pm 2^\circ$, which is much less than that of pure HDPE $\Theta = 100 \pm 2^\circ$. The latter value is well consistent with the values of the water contact angle published elsewhere for HDPE

[23, 24] and indicates that the material is hydrophobic, since the contact angle exceeds 90° . For HDPE/HAp nanocomposites the water contact angle is $<90^\circ$, which indicates a change in surface behavior towards hydrophilicity. Moreover, hydrophilicity of the HDPE/HAp nanocomposite can be improved by immersing a nanocomposite sample into hot xylene for a very short time. After such treatment, the water contact angle decreases up to $62\pm 5^\circ$. The reason for this phenomenon is removing of a hydrophobic superficial layer of the HDPE matrix; this leads to the expose of mineral nanoparticles [25] and, accordingly, an increase of the area occupied by mineral nanoparticles on the sample surface.

Conclusions

HAp nanoparticles have been synthesized and surface-modified using OA. Chemisorption of OA brings about deagglomeration and lipophilisation of nanoparticles. The latter facilitates an even distribution of the HAp filler in the polymer matrix. HDPE-based nanocomposites have been obtained using both unmodified and surface-modified HAp nanoparticles for comparison. An increase in the performance of nanocomposites filled with HAp, modified by OA, compared with unmodified HAp, is shown. A significant increase in tensile strength and surface hardness is achieved by applying a small amount of modifier. 2 wt.% of OA chemisorbed at the surface of HAp nanoparticles brings about an increase in tensile strength by 66% and surface hardness by 31%. The obtained nanocomposites are quite stable when subjected to aqueous media with only a slight loss in the physico-mechanical properties. This makes them a good candidate to apply as bone substitute materials.

Declaration of Conflicting Interests

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship and/or publication of this article.

References

- [1] Jaggi, H.S., Kumar, S., Das, D., Satapathy, B.K.R., & Ray, A.R. (2015). Morphological correlations to mechanical performance of hydroxyapatite-filled HDPE/UHMWPE composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41251>
- [2] Sloten, J. V., Labey, L., & Van Audekercke, R. (1998). Materials selection and design for orthopaedic implants with improved long-term performance, *Biomaterials*, 19 (16), 1455–1459. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00058-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00058-1)
- [3] Shi, C., Yuan, Z., Han, F., Zhu, C., & Li, B. (2016). Polymeric biomaterials for bone regeneration. *Annals of Joint*, 1 (9), 27. <https://doi.org/10.21037/aoj.2016.11.02>
- [4] Oladele, I. O., & Agbabiaka, O. G. (2019). Structural performance of poultry eggshell derived hydroxyapatite based high density polyethylene bio-composites. *Heliyon*, 5 (10), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02552>
- [5] Šupová, M. (2009). Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: A review. *J. Mater. Sci: Materials in Medicine*, 20 (6), 1201–1213. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3696-2>
- [6] Herman, V., González, G., Noris-Suárez, K., Albano, C., Karam, A., Romero, K., Yndriago, L., Marquez, A., & Lozada L. (2009). Biocompatibility studies of HDPE–HA composites with different HA content. *Polymer Bulletin*, 62 (1), 45-55. <https://doi.org/10.1007/s00289-008-1011-x>

- [7] Jaafar, C. N. A., Zainol, I., Khairani, M. I. I., & Dele-Afolabi, T. T. (2022). Physical and Mechanical Properties of Tilapia Scale Hydroxyapatite-Filled High-Density Polyethylene Composites. *Polymers*, 14 (2), 251. <https://doi.org/10.3390/polym14020251>
- [8] Yi, Z., Yubao, L., Jidong, L., & Xiangn Z. (2007). Novel bio-composite of hydroxyapatite reinforced polyamide and polyethylene: Composition and properties. *Materials Science and Engineering: A*, 452 (3), 512–517. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.138>
- [9] Wang, Z.-P., Huang, Y.-F., & Xu, J.-Z. (2015). Injection-molded hydroxyapatite/polyethylene bone-analogue biocomposites via structure manipulation. *J. Mater. Chem.: B* 3 (38), 1–9. <https://doi.org/10.1039/C5TB00643K>
- [10] Wilson, O. C. (2009). Surface Modification of Hydroxyapatite: A Review. In R.J. Narayan, P.N. Kumta, W.R. Wagner (eds.). *Advances in Biomedical and Biomimetic Materials*. Publisher: WILEY. <https://doi.org/10.1002/9780470538357.ch17>
- [11] Nabipour, H., Batool, S., & Hu, Y. (2023). Chemical surface modification of hydroxyapatite for biomedical application: A review. *Emergent Mater.* 6, 31–44. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00322-2>
- [12] Zhang, J., Feng, Y., Zhou, X., Shi Y., & Wang, Li. (2021). Research status of artificial bone materials. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 70 (1), 37-53. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1685518>
- [13] Pu'ad, N. M., Haq, R. A., Noh, H. M., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., & Lee, T. C. (2020). Synthesis method of hydroxyapatite: A review. *Materials Today: Proceedings*, 29, 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>
- [14] Wang, M., & Bonfield, W. (2001). Chemically Coupled Hydroxyapatite-Polyethylene Composites: Structure and Properties. *Biomaterials*, 22 (11), 1311-1320. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00283-0](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00283-0)
- [15] Langmuir, I. (1917). The shapes of group molecules forming the surfaces of liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 3 (4), 251-257. <https://www.jstor.org/stable/83667>
- [16] Rafique, M. A. (2018). Hydrothermal Processing of Phase Pure and Doped Hydroxyapatite and its Characterization. *J. Encapsulation and Adsorption Sciences*, 8 (1), 18-37. <https://doi.org/10.4236/jeas.2018.81002>
- [17] Ingham, B. (2015). X-ray scattering characterisation of nanoparticles. *Crystallography Reviews*, 21 (4), 229-303. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2015.1024114>
- [18] Winterer, M. (2002). *Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*, Publisher. Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3-540-43433-X
- [19] HYDROXYLAPATITE "HIGH RESOLUTION" - Optional[ATR-IR] - Spectrum SpectraBase. <https://spectrabase.com/spectrum/G6i44b42hBS>
- [20] Khan, H. M., Iqbal T., Ali C. H., Yasin S., & Jamil F. (2020) Waste quail beaks as renewable source for synthesizing novel catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy*, 154 (11), 1035-1043. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.079>
- [21] Liu, T., Huang, K., Li, L., Gu, Z., Liu, X., Peng, X., & Kuang, T. (2019). High performance high-density polyethylene/hydroxyapatite nanocomposites for load-bearing bone substitute: Fabrication, in vitro and in vivo biocompatibility evaluation. *Composites Science and Technology*, 175, 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.03.012>

- [22] Chang, E. (2004). Low proliferation and high apoptosis of osteoblastic cells on hydrophobic surface are associated with defective Ras Signaling. *Experimental Cell Research*. <https://doi.org/10.1016/j.yexcr.2004.09.024>
- [23] Koffi, A., Mijiyawa, F., Koffi, D., Erchiqui, F., & Toubal, L. (2021). Mechanical Properties, Wettability and Thermal Degradation of HDPE/Birch Fiber Composite. *Polymers*, 13 (9), 1459. DOI: 10.3390/polym13091459
- [24] Siraj, S., Al-Marzouqi, A. H., & Iqbal, M. Z. (2022). Development and Mechano-Chemical Characterization of Polymer Composite Sheets Filled with Silica Microparticles with Potential in Printing Industry. *Polymers*, 14(16), 3351. <https://doi.org/10.3390/polym14163351>
- [25] Voronov, S., Tokarev, V., Datsyuk, V., Seredyuk, V., Bednarska, O., Oduola, K., Adler, H., Puschke, C., Pich, A., & Wagenknecht, U. (2000). Polyperoxidic surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. II. Design of compatibilizing layers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (8), 1228-1239. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000523\)76:8<1228::AID-APP3>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000523)76:8<1228::AID-APP3>3.0.CO;2-8)

Fermentation of kvass wort by thermotolerant strains of microorganisms

Lesia Sandig-Predzymirska¹, Oksana Orobchuk², Liliya Shevchuk³, Khrystyna Frys⁴

1. Institute of Nonferrous Metallurgy and High-Purity Materials, TU Bergakademie Freiberg, GERMANY, Freiberg, Leipziger Str. 34, 09599, E-mail: lesichkaplm@gmail.com
2. Department, of Technology of Organic Products, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: oksana.m.orobchuk@lpnu.ua
3. Department, of Technology of Organic Products, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: liliia.i.shevchuk@lpnu.ua
4. Department, of Technology of Organic Products, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: khrystyna.frys.khr.2021@lpnu.ua

Abstract – For effective fermentation of kvass wort, a culture of yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Safale HA-18*, *MP-10* and complexes of lactic acid bacteria in the form of starters "Kefir," "Yogurt," "Symbiotic," "Bifivit" were used. The dynamics of changes in the concentration of dry substances content and the acidity of fermented wort were studied. The optimal amount of yeast and lactic acid bacteria was established (4.0 % suspension of yeast and lactic acid bacteria with a mass ratio of yeast : lactic acid bacteria - 4:1).

Keywords – kvass, kvass wort, thermotolerant yeast, lactic acid bacteria, bacterial leavens.

Introduction

Kvass is a popular drink, sweet and sour, with a characteristic aroma of rye bread. High taste qualities and beneficial properties for the human body position it as a drink that perfectly quenches thirst and refreshes [1]. Kvass has a good balanced chemical composition. The nutritional value of kvass is since it is made from grain raw materials, from which soluble substances pass into the wort: carbohydrates (mainly maltose, maltotriose, glucose, fructose), vitamins, dietary fibers, mineral components, proteins [2, 3]. Carbohydrates of the wort are fermented by yeast and lactic acid bacteria (lactic acid bacteria), during the vital activity of which biologically active compounds accumulate: amino acids, vitamins, and aromatic substances [1, 2].

The microflora of bread kvass - yeast and lactic acid bacteria enrich the drink with vitamins B1, B2, PP, D, and lactic acid. Kvass suppresses and disinfects the pathogenic microflora of the intestine, regulates its acidity, promotes better metabolism, and redox processes, and has a health-improving effect [1, 4]. The popularity of kvass is promoted by the tendency to consume natural products and maintain a healthy lifestyle. The volume of kvass production is increasing, at the same time, the consumer demand for certain types of kvass with health-prophylactic effects, rich and diverse taste, and aroma is growing [5].

The search for effective causative agents of sour wort fermentation (strains of brewer's yeast and lactic acid bacteria) and optimal conditions will allow to achievement of various organoleptic indicators and therapeutic and preventive properties of the drink. At the same time, using available commercial strains of microorganisms - agents of fermentation- will make it possible to easily organize the production of kvass, a seasonal drink, at the available facilities, particularly craft breweries [2, 6, 7].

For the production of kvass, pure yeast cultures of races 131-K, C-2, and race M baker's yeast with an optimal fermentation temperature of 26-30 °C, pH 4.5-5.5 are used [7]. Races ferment glucose, and sucrose well, maltose and raffinose are worse, so the use of thermotolerant strains of brewing yeast will allow to increase the temperature range of fermentation.

Because of maintaining high physiological activity, it is proposed to use thermotolerant yeast strains with an optimal fermentation temperature of 30 to 40 °C Safale HA-18 and MP-10 race [8 - 10]. In addition, they can provide excellent taste and aroma properties of kvass, while maintaining a neutral taste with subtle citrus notes.

Lactic acid bacteria are heterofermentative, that is, during fermentation, in addition to lactic acid, they produce acetic acid, ethanol, and aromatic compounds [5, 11]. The optimal breeding temperature is 30 °C, they also ferment glucose, sucrose, and maltose.

During joint cultivation, two types of microorganisms are in symbiosis: lactic acid bacteria create the acidity of the environment, optimal for yeast, and yeasts secrete into the environment amino acids, vitamins necessary for bacteria [12]. At the same time, with unregulated reproduction, bacteria compete for nutrients. With a decrease in the concentration of dry substances (DS content) and an increase in acidity, better conditions are created for lactic acid bacteria, too high acidity also suppresses yeast, and ICD, while developing foreign microorganisms is also possible [7]. In the production of kvass, lactic acid bacteria *Betabacterium* [11], which have low fermentation activity, and individual strains of *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* [11, 12] are used. For research, it is proposed to use dry preparations of lactic acid bacteria in the form of starters, which are easier to use in the conditions of craft productions, which will allow to improve the quality of kvass, to obtain drinks with various taste and aroma profiles.

The tasks of the research are the justification of the use of microorganisms for the fermentation of sour wort based on dry concentrate; creation of optimal conditions for wort fermentation using thermotolerant strains of microorganisms.

Results

The following were used for research: dry kvass semi-finished product (rye bread crumbs, fermented rye malt, barley malt). The moisture content of dry kvass is not more than 10%, the extractability in terms of DS content is more than 49 %, the acidity is not more than 60 cm³ of a 1 N NaOH/100 g of extract, the color is not less than 10 cm³ of a 0.1 N I₂/100 g.

Drinking water is used for the preparation of kvass wort by infusion. DSTU 7525:2014 Drinking water. Requirements and methods of quality control.

Ready commercial leavens based on lactic acid bacteria were used as lactic acid fermentation agents: "Yogurt" (*Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus thermophilus*), "Bifivit" (*Bifidobacterium lactis*, *Bifidobacterium infantis*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus paracasei*), "Symbiotic" (*Bifidobacterium bifidum*, *Bifidobacterium infantis*, *Bifidobacterium longum*, *Bifidobacterium breve*, *Bifidobacterium adolescentis*, *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus plantarum*, *Propionibacterium freudenreichii*), "Kefir" (*Leuconostoc mesenteroides*, *Lactococcus lactis cremoris*, *Lactococcus lactis*, *Lactococcus lactis diacetylactis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*).

Dry yeast was used as the causative agents of alcoholic fermentation:

- dry baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*;
- Safale HA-18 dry yeast - top fermentation yeast, composition: *Saccharomyces cerevisiae*, maltodextrin, glucoamylase from *Aspergillus niger*, emulsifier E491 (sorbitan monostearate), fermentation temperature is 25-35°C;
- dry yeast of the MP-10 race - top-fermenting yeast of the *Saccharomyces cerevisiae* species (Meyen ex Hansen 1883), fermentation temperature is 25-39°C.

Sour wort was prepared by the infusion method, filtered, and sugar syrup was added.

The wort was analyzed by determining the content of dry substances, DS content (refractometry), titrated (titrimetry, using an automatic titrator Easy Pro Mettler Toledo), and active acidity (potentiometrically, using an automatic pH meter Mettler Toledo SevenCompact S220-Kit). Fermentation was carried out at a temperature of 35 °C and with different proportions of yeast and lactic acid bacteria. The total mass of the dry starter remained unchanged and was 0.05% of the mass of wort. The initial acidity of the wort is 0.143 ml of 0.1 N NaOH/100 ml of wort, the DS content is 3.2%, and the pH is 4.83.

Selection of yeast races for the production of kvass

A study of several yeast races as causative agents of alcoholic fermentation was carried out. Dry baker's yeast, Safale HA-18 and MP-10 strains were used for the fermentation process of kvass wort.

Fermentation was carried out at a temperature of 30 °C until the DS content decreased by 0.8-1.0 g /100 g of wort and the total acidity of 2.0 cm³ of 0.1 N NaOH/100 ml of wort was reached. The fermentation process was stopped by cooling the wort to a temperature of 2-7 °C and holding it for 30-60 minutes at the same temperature.

According to the results of determining the content of dry substances in the fermentation process, it was established that as a result of fermentation of kvass wort by the studied yeast cultures for 30 hours, the content of dry substances changed when using dry baker's yeast and to a lesser extent - when using thermotolerant strains (Table 1). At a temperature of 35 °C, better results were obtained using thermotolerant strains, in particular the MP-10 race.

Table 1

Change in the content of dry substances during the fermentation of wort

Time of fermentation, hours	DS content, %		
	dry baker's yeast	Safale HA-18	MP-10
0	3,2	3,2	3,2
10	3,1	3,0	3,1
20	2,8	2,9	2,9
30	2,5	2,8	2,8

The change in the acidity of the wort during fermentation is shown in fig. 1.

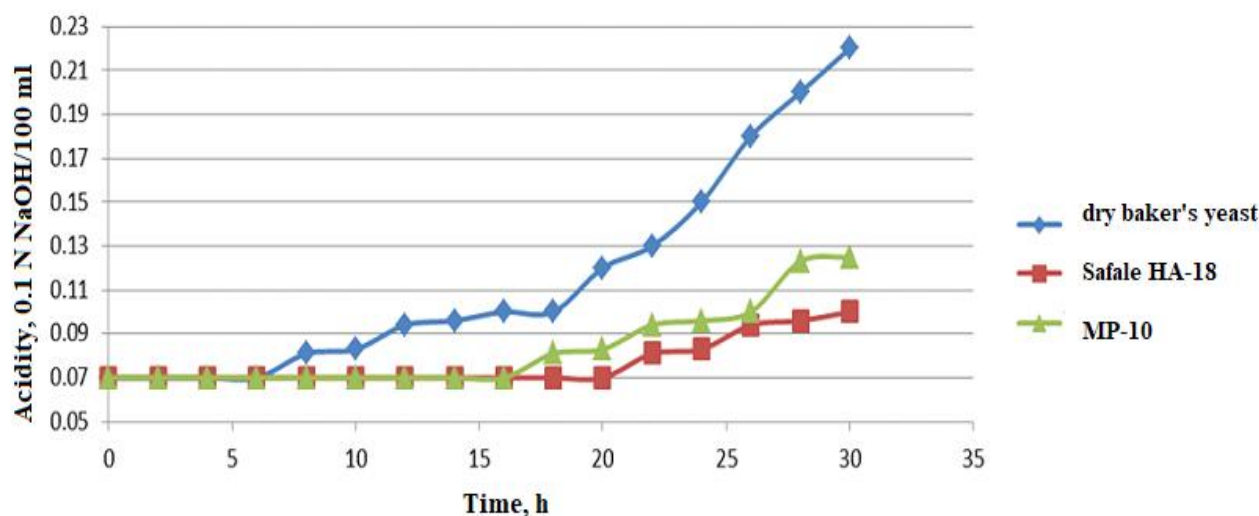


Fig. 1. Acidity of wort using different strains of yeast.

The increase in acidity in kvass wort as a result of fermentation caused by yeast *S. cerevisiae*, MP-10 race and Safale HA-18 is practically absent. The sufficiently long duration of the fermentation process is explained by the fact that it is impossible to achieve the necessary acidity of the environment, since yeast without lactic acid bacteria was introduced into the kvass wort. In kvass wort with dry baker's yeast, starting from 15 hours, the acidity increased slightly, which is explained by the presence of uncontrolled extraneous microflora.

As a result of studying the effect of temperature and determining the optimal composition of bacterial starter, strain MP-10 was used for further experimental studies.

Optimum temperature and composition of sourdough starter for fermentation of kvass wort

Four samples of starter cultures with different microbiological compositions and thermotolerant yeast MP-10 were used for the study.

Sample 1 – MP-10 + "Kefir"

Sample 2 – MP-10 + "Yogurt"

Sample 3 – MP-10 + "Symbiotic"

Sample 4 – MP-10 + "Bifivit"

Fermentation of wort from dry concentrate was carried out at a temperature of 30°C, 35°C.

At a temperature of 30 °C, with a MP-10 yeast content of 33 % of the mass of the entire sourdough during a day and a half of fermentation, the acidity of the fermented wort increases slightly in the presence of "Yogurt", "Symbiotic", "Bifivit" starters and is slightly higher in the sample with "Kefir". However, in general, the insufficient increase in the acidity of the wort is caused by the low concentration of yeast and insufficient temperature for full-fledged lactic acid fermentation.

With an increase in the proportion of yeast in the starter, there is a uniform gradual increase in the acidity of the wort and, accordingly, a decrease in the DS content. The fermentation process of wort is long enough and the reduction of the DS content to one percent, as well as the increase in acidity of only about 1 ml of NaOH solution with a concentration of 0.1 N NaOH/100 ml of wort is insufficient.

For further research, the fermentation temperature of the wort was increased to 35 °C, and the yeast content in the initial starter was also increased to 75 and 80 % (fig. 2).

The percentage of yeast and LAB is 75% yeast and 25% LAB; 80% yeast and 20% LAB.

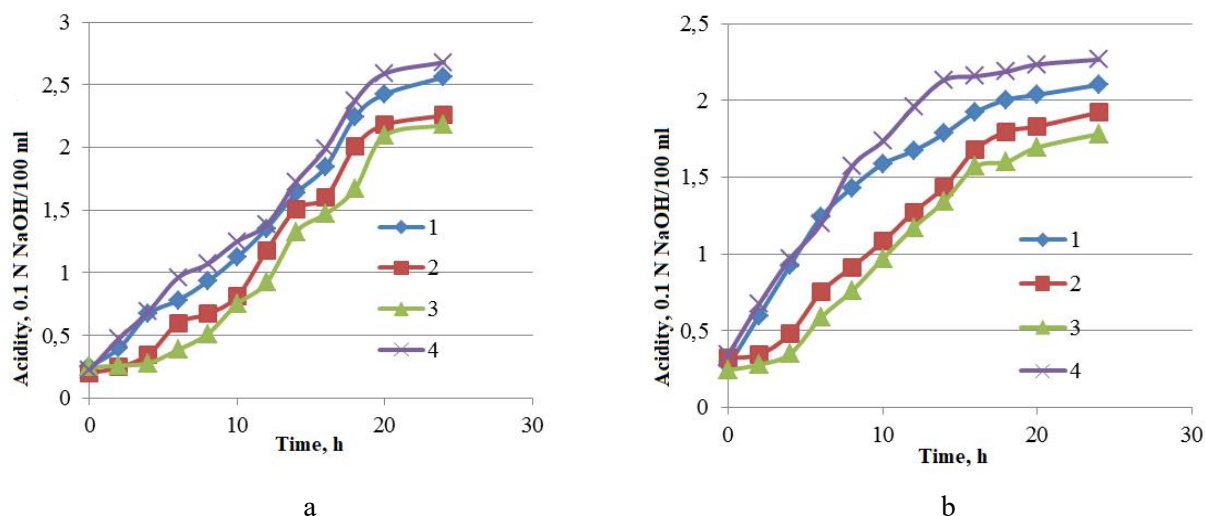


Fig. 2. The dynamics of changes in the titrated acidity of the wort during the fermentation process (temperature 35 °C) with the percentage of yeast and LAB in the starter: a – 75% and 25%, respectively; b – 80% and 20%, respectively.

After analyzing the graphs (Fig. 2), we can see that the wort reached the required level of acidity in 17-19 hours (when using 75% yeast) and 12-18 hours (when using 80% yeast). At a lower concentration of yeast, the increase in acidity occurred gradually, at a higher concentration - it was faster. The fastest process occurred during the fermentation of sample No. 4 using the "Symbiotic" complex of lactic acid bacteria.

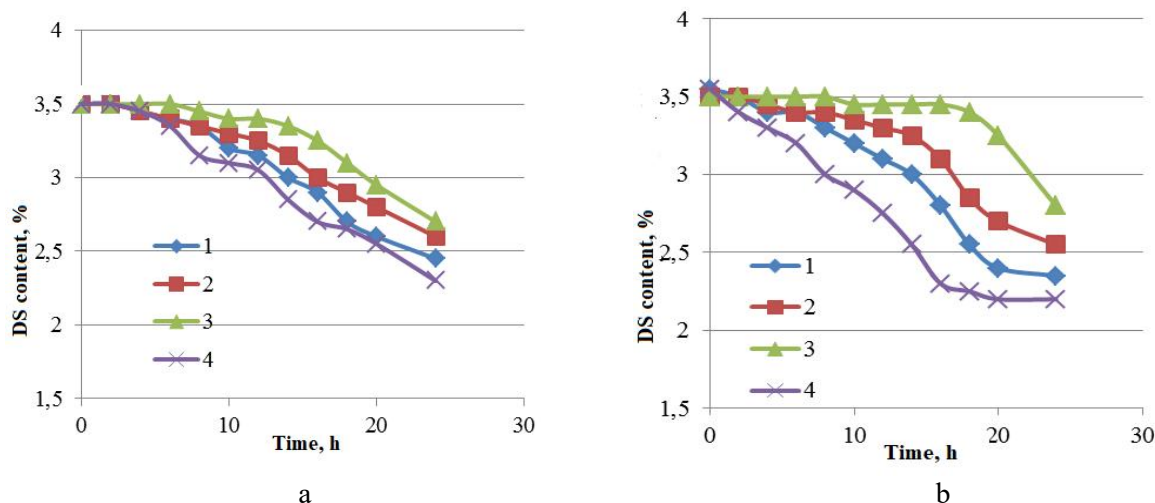


Fig. 3. The dynamics of changes in the content of dry substances in the wort during the fermentation process (temperature 35 °C) with the percentage of yeast and LAB in the starter: a – 75% and 25%, respectively; b – 80% and 20%, respectively.

The change in the content of dry substances occurred similarly to the change in acidity (at a lower concentration - gradually, at a higher concentration - faster). The fastest process occurred in the 4th (14 h), and 2nd (18 h) samples, provided 80% of yeast was used (Fig. 3).

The best results are also observed when using 80% yeast and 20% lactic acid bacteria. Therefore, a temperature of 35°C and the use of yeast and lactic acid bacteria in a ratio of 4:1 are optimal conditions for the fermentation of wort from dry concentrate.

Conclusions

The composition of yeast and lactic acid bacteria, fermentation temperature of kvass wort was established. From the obtained results, it can be concluded that such factors as the fermentation temperature and the composition of microorganisms in the sourdough affect the course of fermentation of kvass. At 35 °C, fermentation occurs more intensively than at 30 °C, which can be explained by the content of cultures with greater temperature tolerance. The optimal amounts of yeast and lactic acid bacteria were established, namely, a 4.0% suspension of MP-10 yeast (80%) and LAB "Symbiotic" (20%). The kvass wort fermentation process can be optimized by using thermotolerant strains of microorganisms and increasing the fermentation temperature to 35 °C.

References

- [1] Mukoid, R.M., Ivanov, Ye.I., & Vasylyv, V.P. (2018). Vyhotovlennia kvasu z netradytsiinoi syrovyny. *Biresursy i pryrodo vykorystannia*, 10 (3), 235–240.
- [2] Domaretskyi, V.A., Prybyl'skyi, V.L. ta in. (2012). Innovatsiini tekhnolohii produktiv brodinnia i vynorobstva: pidruchnyk/ za red. S.V.Ivanova. Kyiv, NUKhT.

- [3] Polanowska, K., Varghese, R., Kuligowski, M., & Majcher, M. (2021). Carob kibbles as an alternative raw material for production of kvass with probiotic potential. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101 (13), 5487-5497. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11197>.
- [4] Marsh, A. J., Hill, C., Ross, R. P., & Cotter, P. D. (2014). Fermented beverages with health-promoting potential: Past and future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*, 38 (2), 113-124. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.05.002>
- [5] Wang, P., Wu, J., Wang, T., Zhang, Yu., Yao, X., Li, Ji., Wang, X., & Lü, X., (2022). Fermentation process optimization, chemical analysis, and storage stability evaluation of a probiotic barley malt kvass. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 45 (7), 1175-1188. <https://doi.org/10.1007/s00449-022-02734-8>.
- [6] Sukhina, D., & Oreshyna O. (2017) Aspekty modeliuvannia bezalkoholnykh napoiv [Aspects of modeling of satellite drinks]. *Abstracts of the IV International Scientific and Technical Conference "State and Prospects of Food Science and Industry"*. Ukraine, Ternopil.
- [7] Sahaidak, M. Ye., Blishch, R. O., & Prybyl'skyi, V. L. (2018). Vykorystannia sukhykh preparativ molochnokyslykh bakterii dlia zbrodzhuvannia kvasnoho susla. *Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V. I. Vernad'skoho. Seriya: Tekhnichni nauky*, 29(68), 3(2), 150-153.
- [8] *Kontsentraty kvasiv*. (2020). <https://starch.in.ua/g91405008-kontsentrati-kvasiv>.
- [9] Dulka, O. S. (2019). Udoskonalennia tekhnolohii khlibnoho kvasu z vykorystanniam pidhotovlenoi vody ta novoho shtamu drizhdzhiv. *Nats. un-t kharch. Tekhnolohii*, Kyiv.
- [10] Dulka, O. S., Sharyko, O. O., Hrabovska, O. V., & Prybyl'skyi, V. L. (2019). Udoskonalennia tekhnolohii pidhotovky vody dlia vyrobnytstva khlibnoho kvasu vykorystanniam pryrodnykh mineraliv. *Voda v kharchovii promyslovosti. Vseukr. nauk.-prakt. konf. molodykh uchenykh, aspirantiv i studentiv*. Ukraine, Odesa.
- [11] Lidums, I., Karklina, D. (2014). Microbiological composition assessment of bread kvass. *Research for Rural Development*, 1, 138-141.
- [12] Ashaolu, T. J., Reale, A. A. (2020). Holistic Review on Euro-Asian Lactic Acid Bacteria Fermented Cereals and Vegetables. *Microorganisms*, 8, 1176. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8081176>

Гідрогелеві композити полівінілпіролідону, одержані у присутності феромагнітних частинок

Галина Дудок¹, Володимир Скорохода², Наталія Семенюк³, Наталія Чопик⁴

1. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, м. Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: galyna_lukan@ukr.net
2. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, м. Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: vskorohoda@yahoo.com
3. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, м. Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: nataliia.b.semeniuk@lpnu.ua
4. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, м. Львів, вул. Бандери, 12, E-mail: nataliia.v.chopyk@lpnu.ua

Анотація – Досліджено закономірності одержання гідрогелевих композиційних матеріалів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у присутності феромагнітних наповнювачів різної природи. Визначено ініціюючу здатність феромагнітних, у т.ч. біметалевих частинок, у реакції полімеризації та визначено вплив складу на кінетику полімеризації. Синтезовано гідрогелеві композити на основі 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем, наповнених дрібнодисперсними феромагнітними частинками і досліджено їхні фізико-механічні властивості. Досліджено вплив природи наповнювача, складу вихідної композиції на властивості композиційних матеріалів. Встановлено, що (бі)металеві частинки виконують функцію (феро)магніточутливого наповнювача та ініціатора полімеризації.

Ключові слова – полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, кополімеризація, гідрогель, біметалеві частинки, феромагнітний наповнювач.

Вступ

Серед великої кількості полімерних матеріалів значна увага приділяється полімерним, зокрема гідрогелевим, композитам з власною електронною провідністю та магнітною чутливістю. Перспективним є застосування таких матеріалів в електро- та радіотехнічній, електронній, медичній та в інших галузях для отримання струмопровідних адгезивів, герметиків, заливних композицій та антистатичних покриттів на металічних і неметалічних поверхнях. Об'єктом багатьох досліджень є синтез матеріалів з розмірами частинок від мікро- до нанометрів, які завдяки малим розмірам наповнювача мають значно кращі електричні, магнітні та інші експлуатаційні властивості. Представниками нового типу таких композиційних матеріалів є полімерні композити на основі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонем (ПВП), у яких як магніточутливі та струмопровідні компоненти використовуються наповнювачі різної дисперсності, зокрема метали та тонкодисперсний колоїд Fe_3O_4 [1,2]. Встановлення закономірностей у ланцюгу синтез–структура–властивості дає можливість вирішення проблем направленою синтезу наповнених полімерів із заданими характеристиками.

Серед великої кількості наповнювачів для полімерних композицій практично нічого не відомо про (бі)метали, які завдяки своїм унікальним властивостям можуть значно розширювати діапазон застосування наповнених полімерних систем. Введення таких наповнювачів сприяє не тільки зміні електропровідності, теплопровідності і магнітних властивостей полімерних матеріалів, але й зміні інших фізико-механічних характеристик. Пошук нових методів одержання та модифікації полімерів з використанням наповнювачів

з активною поверхнею, які могли б бути одночасно ініціювальним і модифікувальним агентом, є актуальним завданням хімії та технології полімерів.

Відомо, що кополімеризація композицій ГЕМА з ПВП під дією традиційних ініціаторів радикальної полімеризації є порівняно тривалою (6–10 год) [3]. Попередніми дослідженнями, виконаними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, встановлена можливість ефективного ініціювання матричної полімеризації ПВП-метакрилатних композицій солями металів змінного ступеня окиснення [3]. Однак одержані таким способом кополімери забруднені залишками солей металів і не мають феромагнітних властивостей, оскільки не містять у своїй структурі металів з магнітною проникністю, що істотно обмежує їхнє практичне застосування. Подальшими дослідженнями авторів [4] виявлена ініціювальна здатність (бі)металевих дрібнодисперсних частинок в матричній полімеризації композицій ГЕМА з ПВП та встановлено вплив природи та кількості феромагнітного наповнювача на кінетику полімеризації.

Введення наповнювача у полімерні матеріали зумовлює появу різних видів хімічних і фізичних взаємодій, які виникають на межі фаз полімер-наповнювач. Природа цих явищ залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі його поверхні, співвідношення інгредієнтів і істотно впливає на структуру та властивості одержаних композитів під час експлуатації. Тому дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів є важливим з наукового і прикладного погляду.

Мета роботи - встановити можливість одержання наповнених гідрогелевих композитів на основі (ко)полімерів ГЕМА з ПВП, використовуючи для ініціювання полімеризації феромагнітні частинки, та вивчити вплив природи і кількості феромагнітного наповнювача на кінетику полімеризації та властивості композитів.

Експериментальна частина

Для досліджень використовували ПВП ($M 28 \cdot 10^3$) медичний високої очистки та очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА (залишковий тиск $130 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, $T 351 \text{ К}$). Блокову (ко)полімеризацію здійснювали за попередньо описаною методикою [4] за температури $338 - 358 \text{ К}$. Як активні наповнювачі використовували дрібнодисперсні металеві частинки, зокрема (бі)металеві частинки та магнітні (нано)частинки нікелю, феруму, кобальту та слабوماгнітного купруму.

(Бі)металеві частинки одержували осадженням металів з водних розчинів їх солей з концентрацією $0,05 - 1 \text{ мас. \%}$ на частинках іншого металу діаметром $0,1 - 0,8 \text{ мм}$; тривалість осадження $\tau_{\text{осад}} = 5 - 10 \text{ хв}$. Для підтвердження осадження металів виконували мікроскопічні дослідження з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO-40XVP із системою кількісного мікроаналізу INCA Energy 350. Концентрацію наповнювача у композиції змінювали в межах $0,1 - 1 \text{ \%}$.

Магнітні наночастинки на основі тонкодисперсного колоїду Fe_3O_4 одержували хімічним осадженням солей феруму Fe(III) та Fe(II) з їх водного розчину амонію гідроксидом за молярного співвідношення солей $\text{Fe(III):Fe(II)} = 2:1 \text{ мас.ч}$. [5].

З метою запобігання агломерації (бі)металевих частинок і магнітного колоїду їх гомогенізували в розчині ПВП ультразвуковим гомогенізатором «Ultrasonic disintegrator UD-20 automatic» протягом 10 хв . ПВП у цьому випадку, окрім як активний реагент в реакції прищепленої кополімеризації, виконував функцію стабілізатора частинок.

Одержані композити аналізували на питому електропровідність (γ_v), яку визначали за вимірюванням питомого поверхневого опору композитів (ρ_v). Питомий поверхневий електричний опір (Ом·м) розраховували за формулою:

$$\rho_v = \frac{S}{h} R_v \quad (1)$$

Граничне водопоглинання (W) визначали ваговим методом за зміною маси зразка полімеру після витримування у дистильованій воді до рівноважного набрякання:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_2} 100\%, \quad (2)$$

де m_1 - маса набряклого зразка; m_2 - маса сухого зразка.

Поверхневу твердість (F) оцінювали за кінчною точкою текучості на консистометрі Хеплера вдавленням у зразок сталювого конуса з кутом вістря 580° під навантаженням 50 Н протягом 60 с.

Кінчну точку текучості в МПа розраховували за формулою:

$$F = \frac{4G}{S^2 \pi} 10^{-6}, \quad (3)$$

де G - навантаження, Н; S - глибина проникнення, м.

Результати досліджень та їх обговорення

Рентгеноспектроскопічним мікроаналізом (спектр біметалу на прикладі Fe – Cu, отриманого за концентрації купрум сульфату в розчині 0,1 мас.%, $\tau_{\text{осад}}=10$ хв (рис.1)) виявлено на поверхні біметалу окрім Fe (58,4 мас. %) та Cu (17,9 мас.%) такі елементи як C (3,3 мас. %) та O (20,4 мас. %), що вказує на те, що частинки містять також оксиди та карбонати металів. Після тривалішого витримування залізних частинок в 1 % водному розчині CuSO_4 ($\tau_{\text{осад}}=24$ год) мідь практично повністю покриває їхню поверхню (99 %).

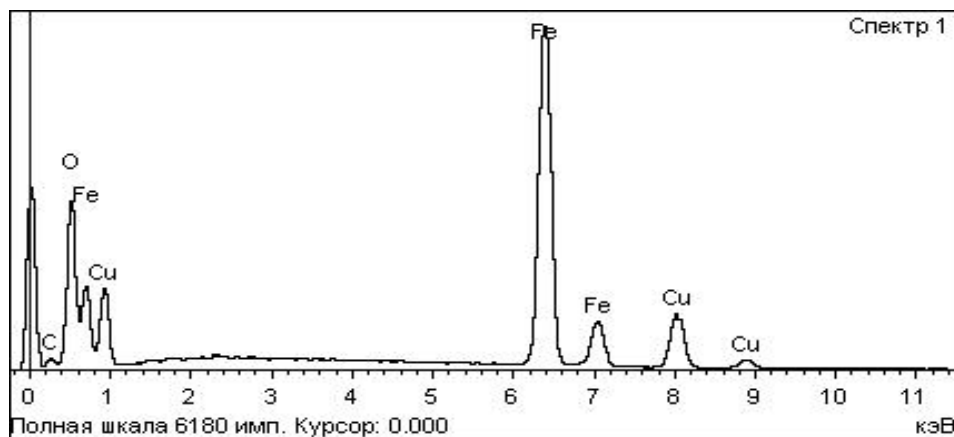


Рис.1. Спектр біметалу Fe-Cu.

Оскільки і (бі)металеві частинки, і магнітний колоїд після одержання утворювали агломерати (рис.2), то з метою запобігання агломерації частинки гомогенізували в розчині ПВП ультразвуковим гомогенізатором «Ultrasonic disintegrator UD-20 automatic» протягом 10 хв. Фотографії стабілізованих частинок після ультразвукової обробки подані на рис.2 г.

Нерівномірності поверхні біметалевих частинок (рис.2 б) є причиною того, що між поверхнями з різних металів у електропровідному середовищі виникають мікропотенціали,

які можуть ініціювати електрохімічну полімеризацію. У зв'язку з цим, нами досліджена кінетика полімеризації композицій ГЕМА–ПВП у присутності наповнювачів біметалів та тонкодисперсного колоїду Fe_3O_4 . Вивчали вплив температури, концентрації і природи наповнювача, співвідношення полімер:мономерна фаза на кінетику полімеризації досліджуваних композицій.

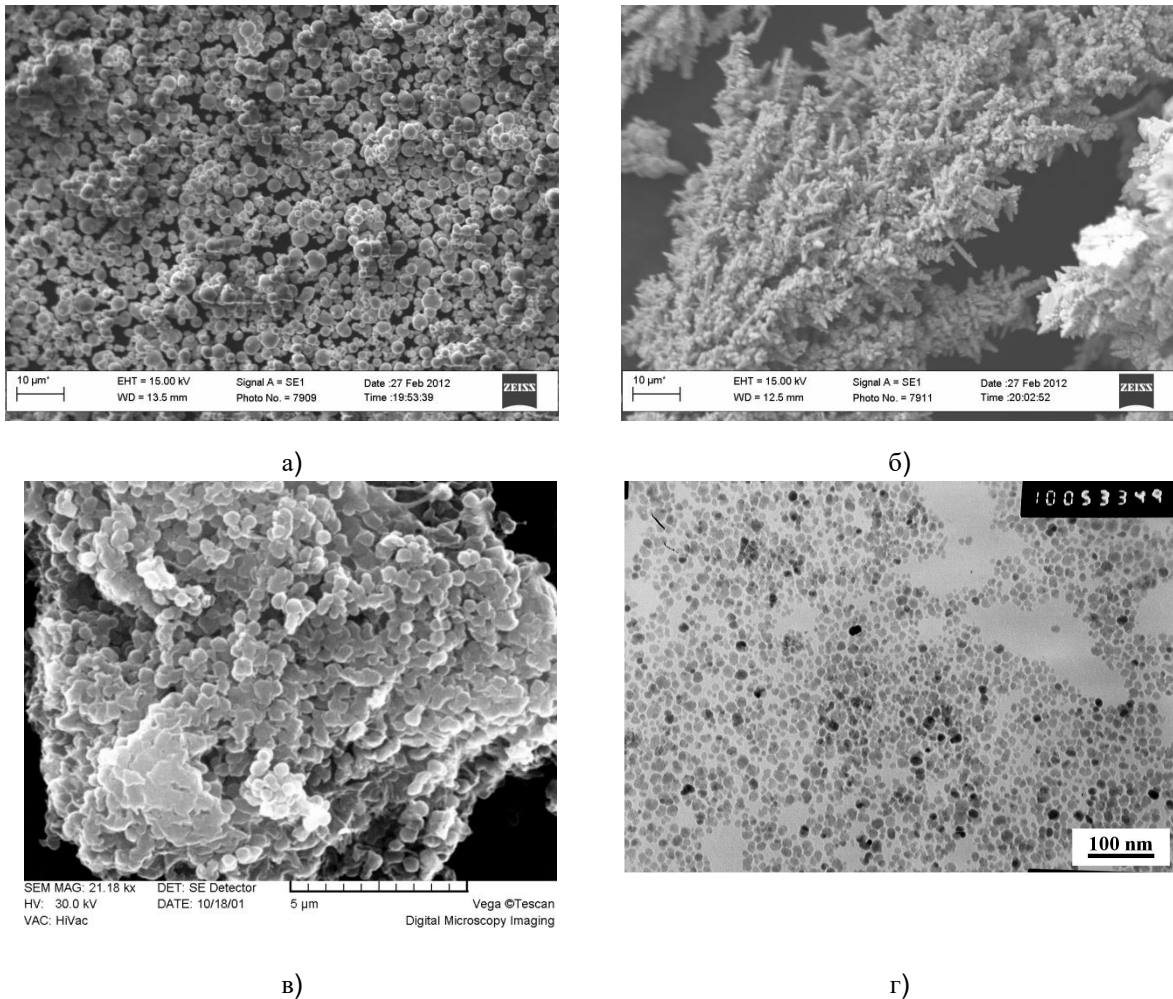


Рис.2. Знімок трансмісійного електронного мікроскопу біметалевих частинок Fe – Cu (а,б) і колоїду Fe_3O_4 не стабілізованого (в) та стабілізованого (г).

Встановлено (рис.3), що на швидкість полімеризації суттєво впливає природа феромагнітного наповнювача. У випадку досліджуваних композицій, ініційованих пероксидом бензоїлу (ПБ), у присутності тонкодисперсного колоїду Fe_3O_4 за температури 348 К можна досягнути граничних перетворень мономера у межах 85...90 % уже через 1 год.

Полімеризація цих же композицій без ПБ відзначається яскраво вираженим індукційним періодом, після якого полімеризація відбувається зі співрозмірною для першого випадку швидкістю.

На перебіг полімеризації значний вплив має і розчин натрію хлориду, який створює електропровідне середовище. При полімеризації в його присутності спостерігається зростання швидкості полімеризації і досягається вища ступінь перетворення мономера. Композиція з біметалом, вміст міді на поверхні якого складав 99%, в умовах експерименту не полімеризувалась (рис.3, кр.6). Очевидно, що мідь у даному випадку інгібує полімеризацію.

Дослідженнями впливу природи наповнювача виявлено, що композиції, наповнені тонкодисперсним Fe_3O_4 , полімеризуються з меншою швидкістю, однак зі значно меншим індукційним періодом (рис.3, кр.5) порівняно з біметалом Fe – Cu.

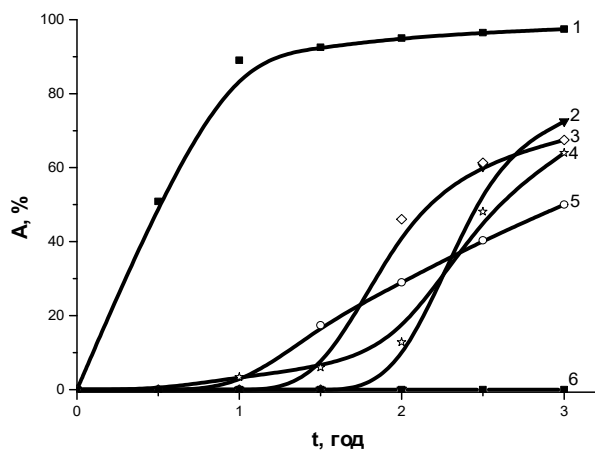


Рис. 3. Кінетичні криві матричної полімеризації у присутності феромагнітного наповнювача.

ГЕМА:ПВП, мас.ч.: 1,3,4,5,6 – 80:20; 2 – 100:0;
 $T=348$ К. Вміст наповнювача – 5 мас. %;
 Наповнювач: 1,5 – Fe_3O_4 ;
 2,3,4 – Fe-Cu ($[\text{CuSO}_4] = 0,1$ мас.%,
 $\tau_{\text{осад}} = 10$ хв.);
 6 – Fe-Cu ($[\text{CuSO}_4] = 1$ мас.%, $\tau_{\text{осад}} = 24$ год);
 $[2\% \text{ NaCl}]$, мас.%.: 1,2,4,5 – 0; 3,6 – 5;
 $[\text{ПБ}]$, мас.ч.: 1 – 0,3; 2,3,4,5,6 – 0.

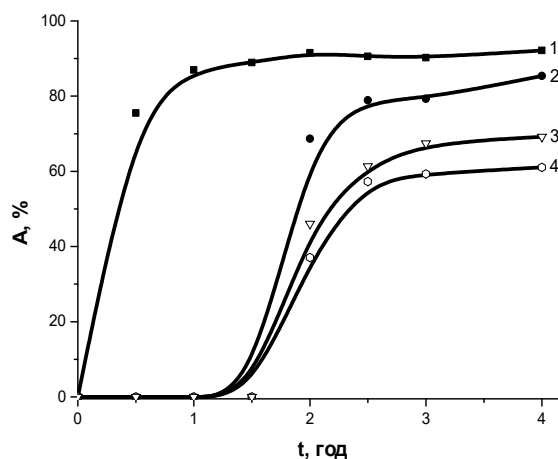


Рис. 4. Вплив концентрації ПВП на кінетику полімеризації.

$[\text{Fe-Cu}] = 5$ мас.%;
 $[2\% \text{ NaCl}] = 5$ мас. %; $T= 348$ К;
 ГЕМА:ПВП, мас.ч.: 1 – 100:0; 2 – 90:10;
 3 – 80:20; 4 – 70:30.

З метою визначення впливу ПВП на полімеризацію досліджували кінетику процесу за різного співвідношення ГЕМА:ПВП (100:0...70:30 мас.ч.). Залежності виходу полімеру від часу полімеризації для композицій різного складу у присутності біметалу Fe–Cu однакової концентрації подані на рис.4. На відміну від полімеризації цих же композицій без наповнювача, ініційованої пероксидними чи азоініціаторами, а також комплексами ПВП із йонами металів змінного ступеню окиснення [6], із збільшенням кількості ПВП початкова швидкість полімеризації зменшується.

Для створення нових полімерних матеріалів із заданими властивостями дуже важливими є технологічні режими. Регулюючи склад композиції, температуру і тривалість полімеризації, забезпечують необхідні властивості матеріалу. Експериментально встановлений такий температурно-часовий режим полімеризації композицій на основі ГЕМА-ПВП: $T = 348$ К, тривалість 5 год. Гомополімеризація ГЕМА (без ПВП) за наявності біметалевих частин в досліджуваних умовах не спостерігається.

Можливість використання синтезованих полімерів і композитів на їхній основі значною мірою визначається їхніми експлуатаційними властивостями: твердістю, електричною проникністю, пружністю, значення яких подано в табл. 1. Із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції з 0,1 до 30 мас. % за однакового вмісту наповнювача Fe - Cu твердість композитів зменшується з 360 МПа до 154 МПа. Це, очевидно, викликано змінами як у складі, так і у структурі кополімерів. У разі збільшення кількості ПВП у композиції зростає водопоглинання кополімерів (з 40 % до 80 %), що спричинено як гідрофілізацією сітки введенням до її складу хімічно зв'язаних гідрофільних ланцюгів з пептидними групами, так і

збільшенням міжмакромолекулярного вільного об'єму в кополімері внаслідок вимивання частини ПВП, який не вступив у реакцію прищеплення [7].

Дослідження впливу кількості наповнювача дало можливість стверджувати, що зміна механічних властивостей пропорційна зміні його вмісту.

Таблиця 1.

Фізико-механічні властивості композитів

№ з/п	Склад композиції ГЕМА:ПВП, мас.%	(Бі)металеві частинки	Вміст (бі)металевих частинок, мас. % від ГЕМА:ПВП	$\rho_v \cdot 3 \cdot 10^{10}$, Ом·м	$\gamma_v \cdot 3 \cdot 10^{10}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	F, МПа	W, %
1	80:20	Fe - Cu	0,1	0,68	1,47	303	74
2			0,3	0,73	1,36	304	71
3			0,7	0,44	2,27	315	71
4			1,0	0,46	2,17	349	73
5		Fe - Cu	0,5	1,06	0,94	285	74
6		Fe - Mg		0,57	1,75	317	72
7		Fe - Zn		0,71	1,41	235	70
8		Fe - Co		0,88	1,14	274	71
9		Fe - Ni		1,53	0,65	323	72
10		Fe		1,18	0,85	323	65
11		Ni		0,46	2,17	332	84
12		Плазмохімічний Fe		0,35	2,86	281	77
13	70:30	Fe - Cu		3,46	0,29	154	80
14	99,9:0,1			3,69	0,27	360	40

Висновок

Досліджено закономірності та встановлено вплив природи та кількості феромагнітного наповнювача на швидкість полімеризації ГЕМА у присутності ПВП. Виявлена ініціювальна здатність (бі)металів в реакції матричної полімеризації цих композицій. Досліджено вплив природи наповнювача, складу вихідної композиції на властивості композиційних матеріалів і встановлено, що (бі)металеві частинки виконують функцію (феро)магнітного наповнювача та ініціатора полімеризації.

Література

- [1] Suberlyak, O., & Skorokhoda, V. (2018). Hydrogels Based on PVP Copolymers, *Hydrogels*. (IntechOpen, London, UK., pp. 23-44). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72082>
- [2] Levytskyi, V., Khromiak, U., Skorokhoda, V., Levytska, K., & Melnyk, Y. (2018). Technological and design aspects of the processing of composites and nanocomposites. P.2. Technological aspects of obtaining and properties of PVP copolymers and composites. (Košice, Slovakia: Technical University of Košice, Slovakia, 196 p.).
- [3] Скорохода, В.Й., Суберляк, О.В., Семенюк, Н.Б., & Мельник, Ю.Я. (2015). Матеріали біомедичного призначення на основі (ко)полімерів полівінілпіролідону. (Львів. В-во «ЛП», 244с.).
- [4] Дудок, Г.Д., Семенюк, Н.Б., Жура, А.В., & Скорохода, В.Й. (2012). Дослідження полімеризації композицій 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем у

- присутності феромагнітного наповнювача. Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”, 726, с. 409–412.
- [5] Семенюк, Н.Б. (2008). Особливості одержання феромагнітного колоїда як наповнювача для поліметакрилатних дисперсій. Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”, 609, с. 374-377.
- [6] Suberlyak, O., Skorokhoda, V, & Grytsenko, O. (2004). Complex PVP-Meⁿ⁺ - active catalyst of vinyl monomers polymerization. *Materialy polimerowe i ich przetworstwo*, 140-145.
- [7] Suberlyak, O., Semenyuk, N., & Skorokhoda, V. (2007). The structure and immobilization activity of PVP cross-linked copolymers// *Engineering of Biomaterials.*, 10(63–64), 14–15.

Particles micro- and nanosize distribution and spectroscopic study of humic acid solution

N. Kriklya (Kamneva)¹, M. Popirny², A. Malyshev³, A. Roshal⁴

1. School of Chemistry of V. N. Karazin Kharkiv National University, UKRAINE, Kharkiv, 4 Svobody Sq., 61022, E-mail: nkamneva@gmail.com

2. Laboratory of organic fertilizers and humus of National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute for Soil Science and Agrochemistry Research», UKRAINE, Kharkiv, 4 Chaikovska St., 61024, E-mail: popirny@gmail.com

3. Laboratory of organic fertilizers and humus of National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute for Soil Science and Agrochemistry Research», UKRAINE, Kharkiv, 4 Chaikovska St., 61024, E-mail: kamneva@chemist.com

4. School of Chemistry of V. N. Karazin Kharkiv National University, UKRAINE, Kharkiv, 4 Svobody Sq., 61022, E-mail: alexandre.d.rochal@karazin.ua

Abstract – *The aqueous humic solution is polydispersity, heterogeneous, dynamic bio-colloid system with a dissipative non-equilibrium state. Moreover, particle size organization of humic material in solutions as well as its content are ill-defined. To analyze this material SEC chromatography, dynamic light scattering, UV-visible, and fluorescent spectrometry have been used.*

Keywords – humic acid, size organization, particles, aggregation, chromatography, fraction, spectra, fluorescence, self-quenching.

Introduction

The humic acids (HA), as well as their complex effect on living organisms and the state of the environment, confirm that they are not just a random product of the biosynthetic cycle of biomass utilization, but a necessary link in the evolution of the biosphere, necessary for the stable functioning and development of living processes with minimal energy expenditure [1-3]. The HA is a fraction of humic substances solubilized in alkali media. Due to the (poly)functionality and beneficial properties, humic solutions are used in various industries along with nanomaterials (from bio-medicine to agriculture) [4]. The main beneficial properties of HA solutions are the ability for hydrophilic-hydrophobic interactions, complexation (carboxyl and hydroxyl groups), anti-radical, antimutagenic, antioxidant (active groups such as quinones, phenols), and radioprotective activity, enzymatic activity, as well as membranotropic properties, and many others [1, 4, 5]. All these beneficial properties of humic materials are controlled by the colloid or secondary structural humic organization that is very complex, heterogeneous, polydisperse, dynamic, and requires detailed investigations involving the fractionation and spectral methods.

The structural organization of humic substances has been a central question of earth soil sciences [1-30]. Humic solutions contain co-existing multilevel heterogeneous micro- and nano-structures– individual molecules, oligomers, stable macromolecules, supramolecules, which aggregate via intermolecular association into big-size micellar-like particles with a higher structural organization level. Due to the clustering, these latter turn at high HA concentrations into large-scale space-time superstructures (having the fractal organization), which, stabilized by hydrogel, generate new colloid objects having a set of individual properties (optical, etc.) [1, 2, 6-12]. Flocculation corresponds to bio-macromolecules linked by covalent strong bonds of polyphenols and lignin-like oligomer structures - the result of enzymatic de-polymerization and oxidation of plant biopolymers, as well as secondary synthesis (metabolic products of soil flora and fauna) [3]; that emerged very stable molecular aggregates [6, 7]. The self-organization in solutions of supramolecular aggregates with an internal 3-D network with patterns alternation of

polar and non-polar regions is due to the self-association of many various heterogeneous small bio-molecules, stabilized by weak interactions such as Van der Waals, π - π , and CH- π interactions, H-bonds, as well as through complexation with metals ions and hydration [1, 11, 12]. Depending on the concentration of the HA in solutions macromolecular and supramolecular aggregates can change their size (hydrodynamic radius), ζ -potential, optic, and other physicochemical properties. When the HA concentration reaches a critical value, large micellar agglomerates, which are able to precipitate, appear [2, 10, 13].

The relationships between HA concentrations and aggregates structure and properties have been previously studied. At low HA concentrations, predominantly low-weight single molecules and macromolecules, as well as small-sized associates are present in solutions. With an increase in HA concentration, humic low-weight molecules spontaneously form supramolecular structures, and at concentrations higher than 8 mg/dm³, these clusters form big micelle-like aggregates of high structural complexity [10, 13].

By studying the formation and growth of particles of humic material at concentrations in the range of about 15-30 mg/dm³, Palmer and von Wandruszka [14, 15] found that the intermolecular aggregation process is accompanied by changes in absorption and emission spectra of humic solutions. It was also shown that a successive change in the physicochemical state of the system through micellization [10, 13] and dynamic intermolecular aggregation [15] leads to the non-linear dependence of fluorescence intensity on the HA concentrations [2, 10].

The fluorescence of the HA aqueous solutions has excitation maxima at 230-240 and 290-310 nm, the emission band is centered in the range of 400-460 nm [16]. According to Bagori et al. [6, 7], the position of fluorescence band maxima strongly depends on the aggregation-disaggregation level of HA; it was shown that the disaggregation of large humic associates leads to the short-wavelength shift of the fluorescence band. It was supposed that shifts of the fluorescence band are associated with local conformational effects in the HA.

The emission intensity first increases with the growth of HA concentration, and then, with the progress of the aggregation processes, it decreases down to zero. As it was reported in [15, 16], in concentrated humic solutions, the bigger aggregates do not fluoresce due to the effects of self-quenching of fluorophores, which arise due to the inner-filter effect, the inter-fragmental energy transfer, and an increase in non-radiative desactivation processes. It was found that fluorescence quenching depends on the local environment of the humic fluorophores, namely on the local polarity, which in turn depends on the relative positions of other aggregated molecules, the hydration level, etc. The energy transfer depends also on the distance between fluorophores and light-withdrawing fragments of HA molecules [17-19].

The relationship between the association level of the HA and fluorescence intensity can be used for fraction analysis, for example for the size-exclusion chromatography (SEC) [17, 18, 20], and allows to distinguish fractions of higher aggregation level (weak fluorescence) and fractions with lower aggregation level (intense fluorescence).

During filtration through membranes or gel pores, the HA aggregates dissociate going from big molecular humic ensembles to smaller homogeneous and low-weight associates [20]. The destruction of the mentioned aggregates can be estimated by fluorescence rise.

The strong ability of the HA to aggregate in solutions affects their mobility and interactions with other components of the medium, and, in turn, influences the interaction of HA with the environment [21]. Micro-organization of humic acids in aqueous solutions, particularly, HA particle size distribution and structure, is very dynamic and changes all the time, by aggregation/disaggregation processes [17, 18-23]. Such a continuous reorganization plays a

crucial role in functioning the HA in the environment and their dynamic effect on living organisms [1, 2, 21]. Since, the aggregation of humic particles results in a loss of their mobility and sedimentation, this should lead to a decrease in accessibility of active sites and, correspondingly, to a decrease in the bioactivity of humic solutions. Thus, the HA aggregation should be studied in more detail from that perspective.

Moreover, understanding the molecular superstructure of the HA and the behavior of their solutions give a new insight into the interaction of the HA with nanomaterials, which is improving the technology of creating a bio-hybrid functional composite synthetic and natural organic (humic) material [4, 22, 23].

The aim of our research is to investigate the colloidal particle size distribution and its correlation with spectroscopic characteristics in fractions of humic acid solutions after a secondary fractionation procedure. This procedure involves double size-exclusion chromatography under standard alkali conditions.

Material and methods

Preparing of humic solution and size-exclusion chromatography preceding

The HA solution was prepared by dissolving 10 mg of solid HA powder from black (chernozem) soils (extracted by standard methods) in 0.1M alkali solution in a 100 ml flask, making up to the mark and stirring until complete dissolution. Then obtained HA solution was diluted with distilled water a hundred times.

Two consequent low-pressure exclusion chromatography procedures were performed using Sephadex G-150 as adsorbent; and 0.1M alkali solution was used as the eluent. The detection of fractions was carried out at a wavelength of 270 nm on a Hitachi U2000 spectrophotometer. The volumes of all the fractions were 3 ml. For each fraction, the value of the summary retention volume was calculated.

For the first separation, 50 ml of the HA and chromatographic column with an effective volume of 500 ml were used. After particle distribution analysis, the fractions containing low-molecular-weight HA oligomers and aggregates were combined and underwent the second chromatographic separation. The separation of low-molecular-weight fractions was performed using chromatographic column with a working volume of 100 ml.

Fractions collected after the second separation were used for further particle distribution analysis.

PSD and surface charge

To measure the particle size distribution (PSD), the zeta potential (charge) of HA solutions, and the polydispersity index, the dynamic light scattering (DLS) method was applied using a Zetasizer MAL1151890 instrument.

Spectroscopic measurements

Absorption spectra in the range from 200 nm to 600 nm were recorded at room temperature using a UV-vis spectrometer Hitachi U-2000. 0.1 M alkali solution used as a reference sample. Fluorescent spectroscopy was performed using a Hitachi 850 fluorimeter.

Results

Particle size micro-distribution and absorption spectra of humic solutions

Results of DLS measurements of the particle size distribution (PSD) by the scattering intensity, particle volumes, and particle number in the initial and diluted humic solutions are shown in Fig 1, 2. DLS analyses indicate humic solutions at given concentrations as a very polydisperse bio-colloid system with negative charge consisting of a set of sized-fractions –

nano- (about 100 nm), sub- (about 1000 nm) and macrofraction (from about 2000 to 7000 nm). In distribution by number of particles, one nanofraction was observed that can be explained by the influence of alkali media. High basicity of the solutions promotes open or “un-folded” conformations of humic molecules that leads to the formation of nano-sized particles having large volumes [21, 24]. The more informative parameters are obtained with PSD by volume and scattering intensity. Fig. 1 shows PSD for an initial humic solution that has very well-defined sub- and macro-fractions with zeta-potential -25,1 mV and polydispersity index (PDI) 0.669.

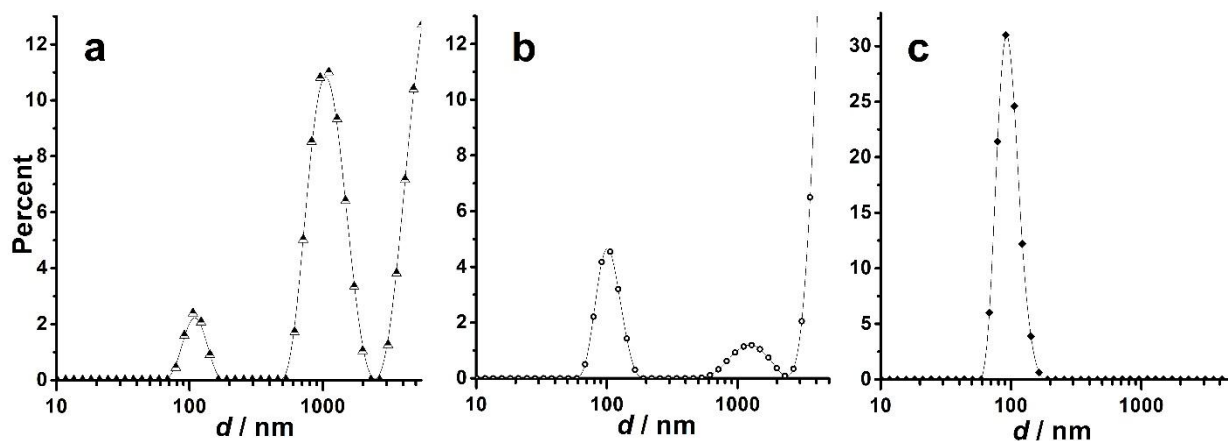


Fig 1. Particle size distributions for the initial HA solution. a) by scattering intensity, b) by particle volume, c) by number of particles.

After dilution of the initial humic solution with distilled water, a significant re-distribution of particle size takes place (Fig. 2). In diluted humic solution, a significant decrease of macrofraction and an increase in sub- and some nanofractions is found that was also accompanied by a change of zeta-potential from -25.1 to -39.2 mV and PDI from 0.669 to 0.570. Also, some shift of nanofraction spectra to particles of bigger size was observed (Fig. 2).

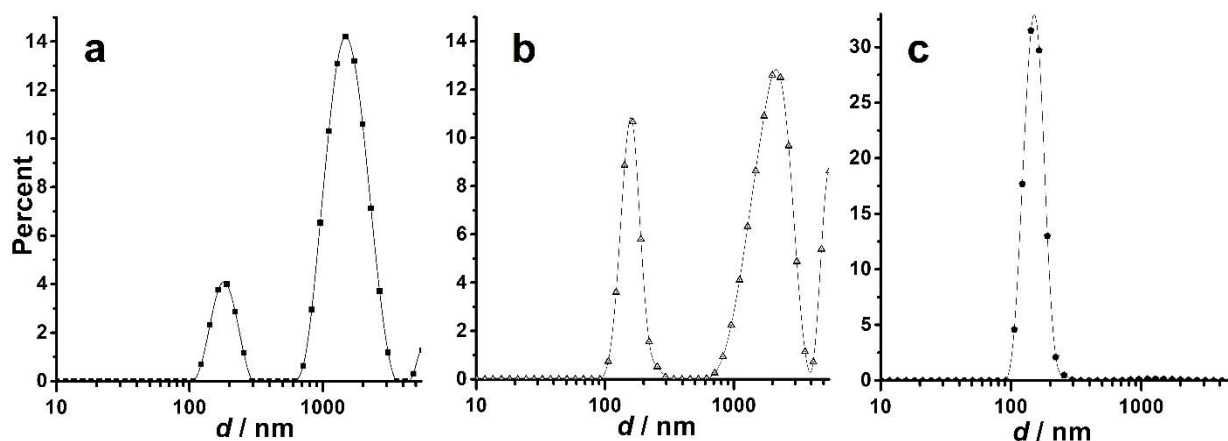


Fig 2. Particle size distributions for the diluted HA solution: a) by scattering intensity, b) by particle volume, c) by number of particles.

The absorption spectrum of the diluted humic solution is depicted in Fig.3. It can be seen that the obtained spectrum is typical to a class of humic-like substances and demonstrates an intensive absorption in the UV range that decreases with increasing wavelength. The mentioned absorption corresponds to aromatic condensed structures and (poly-) phenols [12, 14, 15].

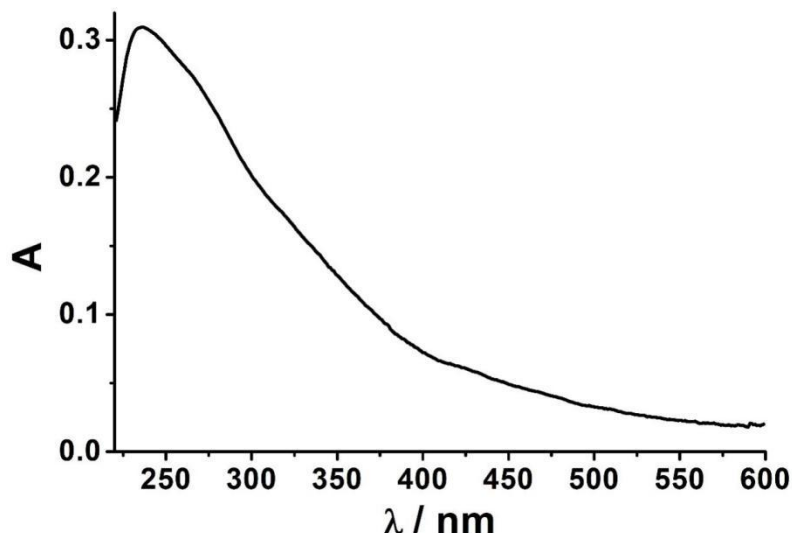


Fig 3. Absorption spectra of diluted humic solution

Fractionation, particle size distribution, and electronic spectroscopy of humic solutions after double SEC

Figs. 4(a) and (b) shows the chromatographic profiles of the humic solution obtained via SEC. The profiles indicate that the humic solution is a very heterogeneous molecular system with a wide range of molecular weights of HA. The obtained fractions are characterized by an intense optical absorption at 270 nm that corresponds to (poly)phenol and other relative compounds [12].

It can be seen, the presented chromatographic profiles of the HA solution are characterized by a gradual increase in the optical absorption with an increase in the used retention volume of the fractions, which is typical for humic material separation [12, 17, 18]. Under the SEC conditions, particles that have size larger than the gel pores, pass through the column with the eluent phase and exit with a smaller retention volume, while HA particles of a smaller size penetrate into the pores, concentrate there, and exit the column with a greater retention volume [25-27]. It was found that fractions with smaller retention volume were characterized by lower optical density values than low-weight fractions with great retention volume.

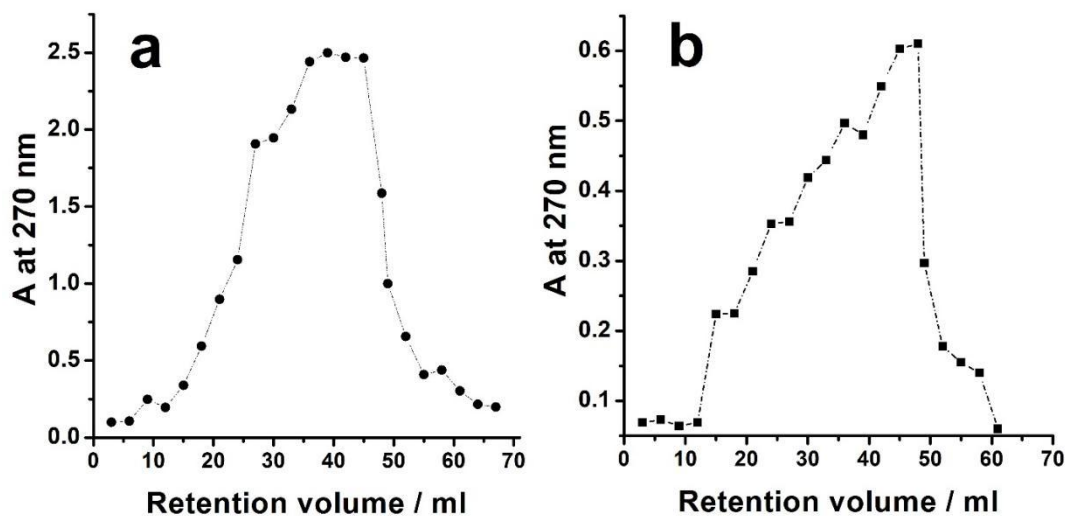


Fig 4. Chromatographic profiles of humic solution after the first (a) and second chromatography separation (b). A plot shows dependence of optical density of HA fractions on retention volume.

It has been recently found that the short retention time (small retention volume) fractions obtained by the SEC chromatography of humic materials contain weakly associated macromolecules and oligomers (aliphatic and bio-polymer chains) with a weak optical absorption [12, 18, 25-28]. The fractions with a long retention time (great retention volume) contain various small and low-weight amphiphilic and aromatic molecules, which demonstrate a pronounced tendency for the association and formation of complex molecular associates. The latter process leads to the accumulation of “phenolic” chromophore fragments, which explains higher optical densities of great retention volume fractions at 270 nm.

The chromatographic profile of the humic solution after the second separation is depicted in Fig 4,b. Here, it can be seen an increase in the contribution of high-molecular-weight fractions with lower retention volumes in comparison with low-molecular-weight HA fractions. Since the second separation procedure was performed for the sum of low-molecular-weight fractions, the appearance of a significant quantity of high-molecular-weight components evidences an additional self-association of low-molecular-weight ones.

Table 1 shows results of studying the particle size distribution by DLS for humic fractions with various retention volumes. It has been found that all humic fractions obtained by the second SEC separation contain two species of particles: nano-sized particles (20–80 nm) and sub-sized ones (200–400) nm.

Table 1

Particle size organization by volume and PDI of some HA fraction collected after double-size chromatograph of humic solution

Fractions according to retention volumes, ml	PDI	Average particle sizes	
		Nanosize particles, nm	Sub-sizes particles, nm
10	0.431	62.89	370.1
15	0.445	32.47	223.6
25	0.519	77.07	302.7
30	0.567	20.72	243.6
35	0.613	21.99	297.3

Fig. 5a shows the absorption spectra of some humic fractions collected after the second chromatography procedure. For fractions with retention volume in the range from 15 to 33 ml, the values of optical density demonstrate a linear dependence on the eluent volume not only at the band centered at 270 nm but also at any wavelength in the measuring range. An increase in optical density was detected in fractions with a retention volume of more than 25 ml, which reflects an increase in the concentration of small-sized aromatic humic molecules and their associates that is in accordance with chromatographic profiles depicted in Fig. 4a.

The fluorescence spectra of some low-molecular-weight fractions obtained by second chromatographic procedure are depicted in Fig 5b. The fraction with retention volume 15 ml has two-band fluorescence spectra. The emission band positions – 320-330 and 375-400 nm approximately, are typical for polyphenolic fluorophores. The relative changing intensities of these bands is due to fluorescence re-absorption, and consequently depends on aggregate size and concentration.

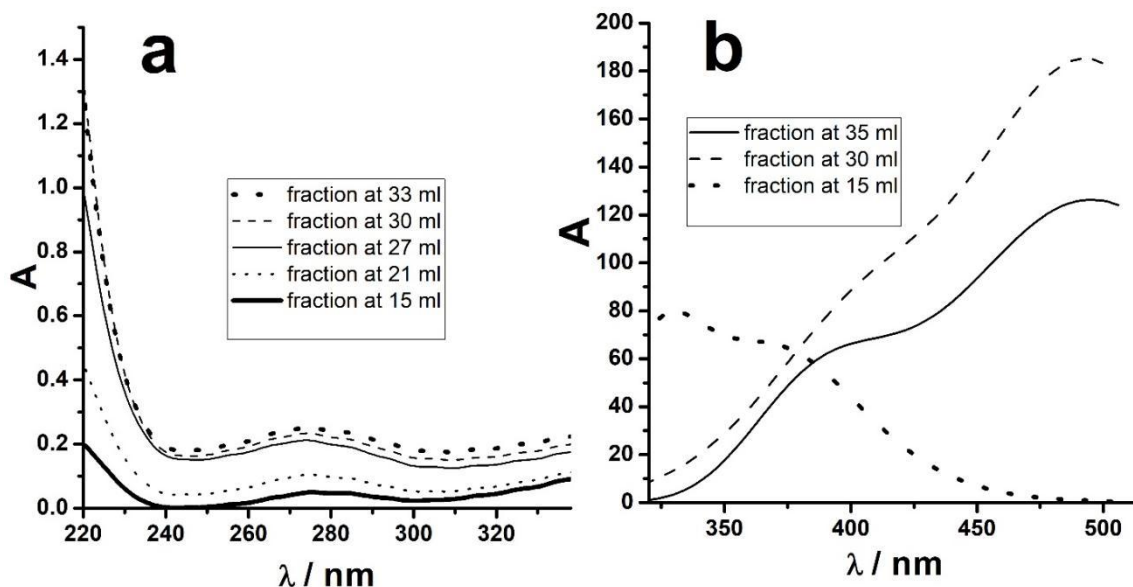


Fig 5. UV (a) and fluorescence (b) spectra of some humic fractions collected after a double chromatograph of the initial humic solution

The fractions with highest values of retention volume (30–35 ml) contain particles and isolated molecules of the lowest molecular weight. The fluorescence spectra of these fractions also contain an intense polyphenolic emission band at about 400 nm, but a new long-wavelength band centered at 470–500 nm is also present. We suppose that this latter band is not of HA nature, and rather refer to destruction products of porphyrine derivatives being important components of soil organic matter.

Conclusion

The fractional analysis carried out in this work allowed us to study the processes of intermolecular aggregation of HA in solutions, which is an important aspect of the transformation of soil organic matter.

Analysis of SEC chromatograms of HA low-molecular-weight fractions showed the appearance of a large number of high-molecular-weight components, thus demonstrating the ability of low-molecular-weight associates to self-aggregate and form various new aggregates of a more complex structure and larger size. The obtained results allow us to conclude the existence of a complex equilibrium between aggregates of different levels of complexity and different sizes. Removing high-molecular-weight fractions from HA solutions and, thus, increasing the concentration of low-molecular-weight fractions leads to a shift in equilibrium towards the formation of more complex aggregates. As a result, after some time, the ratio of low- and high-molecular-weight fractions is leveled out and the distribution of particles in solutions approaches those before chromatographic separation.

Secondary separation of HA fractions allowed to isolation of fractions with a low degree of fluorescence re-absorption, which made it possible to obtain fluorescence spectra of HA solutions. It has been shown that HA solutions contain not only humic components but also low-molecular-weight components of a non-humic nature. The analysis of the positions of emission bands in the fluorescence spectra showed that these components most likely belong to the breakdown products of porphyrin pigments, such as chlorophyll.

This work allows us to study the processes of intermolecular aggregation of HA in solutions, which is an important aspect of the transformation of soil organic material.

References

- [1] Vialykh, E., Salahub, D., Achari G., Cook, R., & Langford, C. (2019). Emergent functional behavior of humic substances perceived as complex labile aggregates of small organic molecules and oligomers. *Environmental Chemistry*, 16(7), 505-516. <https://doi.org/10.1071/EN19095>.
- [2] Dolenko, S., Kravchenko, H., & Zlatskiy, I. (2020). Correlation Biological Activity and Physicochemical Properties of Humic Acids in Aqueous Solutions. *Pol. J. Environ. Stud.*, 29(3), 2151-2158. <https://doi.org/10.15244/pjoes/111674>
- [3] Baveye, P. C., & Wander, M. (2019). The (bio)chemistry of soil humus and humic substances: Why is the "new view" still considered novel after more than 80 years? *Frontiers in Environmental Science*, 7(MAR), Article 27. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00027>.
- [4] Bruna, A., Motta, F., & Santana H. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering*, 62, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- [5] Bruna, A., Motta, F., & Santana H. (2015). The interactions between humic acids and Pluronic F127 produce nanoparticles useful for pharmaceutical applications. *J. Nanoparticle Res.*, 17 (10), 400. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- [6] Baigorria, R., Fuentes, M., González-Gaitano, G., & Ma García-Mina, J. (2007). Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, 301–306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.048>
- [7] Baigorria, R., Fuentes, M., González-Gaitano, G., & Ma García-Mina, J. (2007). Simultaneous Presence of Diverse Molecular Patterns in Humic Substances in Solution. *J. Phys. Chem. B*, 111, 10577-10582. <https://doi.org/10.1021/jp0738154>.
- [8] Wells M., & Stretz H. (2019). Supramolecular architectures of natural organic matter. *Science of the Total Environment*, 671, 1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.406>.
- [9] Chilom, G., Baglieri, A., Johnson-Edler, C.A., & Rice, J.A. (2013). Hierarchical self-assembling properties of natural organic matter's components. *Org. Geochem.* 57, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.02.008>
- [10] Dolenko, S., Trifonova, Y. & Tarasevich, Y. (2017). Aqueous solutions of humic acids as self-organizing dissipative systems. *J. Water Chem. Technol.*, 39, 360–367. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17060091>
- [11] Angelico, R., Colombo, C., Di Iorio, E., Brtnický, M., Fojt, J., & Conte, P. (2023). Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation—Is There Time for a New Paradigm? *Appl. Sci.*, 13, 2236. <https://doi.org/10.3390/app13042236>.
- [12] Schaumann, G. (2006). Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 169, 145–156. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521785>.
- [13] Tarasevich Y., Dolenko, S., Trifonova, M., & Alekseenko, Yu. (2013). Association and Colloid-Chemical Properties of Humic Acids in Aqueous Solutions. *Colloid Journal*, 75, 207–213. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020166>

- [14] Engebretson, R., & von Wandruszka, R. (1997). The effect of molecular size on humic acid associations. *Org. Geochem.* 26, 759–767. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00057-0)
- [15] Engebretson, R., & von Wandruszka, R. (1999). Effects of humic acid purification on interactions with hydrophobic organic matter: Evidence from fluorescence behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4299–4303. <https://doi.org/10.1021/es990386h>
- [16] Coelho, C., Guyot, A., Cavani L., & Richard, C. (2010). Photoreactivity of humic substances: relationship between fluorescence and singlet oxygen production. *Environ. Chem. Lett.* 2010, 1–5. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0301-3>
- [17] Jug, T., & Franko, M. (2013). Fluorescence quenching as an indicator of the conformational change of humic acids. *Emir. J. Food Agric.* 25, 994–1001. <https://doi.org/10.9755/ejfa.v25i12.16737>.
- [18] Romera-Castillo, C., Chen, M., Yamashita, Y., & Jaffe', R. (2014). Fluorescence characteristics of size-fractionated dissolved organic matter: Implications for a molecular assembly-based structure? *Water research*, 55, 40–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.017>.
- [19] Maie, N., Scully, N., Pisani, O., & Jaffe', R., (2007). Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems. *Water Res.*, 41, 563–570. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.006>
- [20] Richard, C., Coelho, C., Guyot, G., Shaloiko, L., Trubetskoj, O. & Trubetskaya, O. (2011). Fluorescence properties of the b5 kDa molecular size fractions of a soil humic acid. *Geoderma*, 163, 24–29.
- [21] Klucakova, M. (2018). Size and charge evaluation of standard humic and fulvic acids as crucial factors to determine their environmental behavior and impact. *Frontiers in Chemistry*, 6, 235. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00235>.
- [22] Wang, H. (2015). Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids. *Adv Colloid Interface Sci*, 226, 24–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.002>.
- [23] Philippe, A., & Schaumann, G. (2014). Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 8946–8962. <https://doi.org/10.1021/es502342r>.
- [24] Klucakova, M., & Veznikova, K., (2017). Micro-organization of humic acids in aqueous solutions. *J. Mol. Struct.* 1144, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.012>.
- [25] Cozzolino, A., Conte, P., & Piccolo, A. (2001). Conformational changes of soil humic substances induced by some hydroxy-, cheto-, and sulphonic acids. *Soil Biol. Biochem.* 33, 563–571. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00196-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00196-6).
- [26] Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., & Yoon, Y. (2003). Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Res.* 37, 4295–4303. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00317-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00317-8).
- [27] Conte, P., & Piccolo, A. (1999). High-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances. Molecular sizes, analytical parameters, and column performance. *Chemosphere*, 38, 517–528.
- [28] Piccolo, A., Conte, P., Trivellone, E., Van Lagen, B., & Buurman, P. (2002). Reduced heterogeneity of a lignite humic acid by preparative HPSEC following interaction with an organic acid. Characterization of size-separates by PYR-GC-MS and 1H-NMR

- spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 36, 76–84. <https://doi.org/10.1021/es010981v>.
- [29] Esfahani, M., Stretz, H., & Wells, M. (2015). Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation. 537, 81-92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.001>.
- [30] Halim, M., Spaccini, E., Amezghal, A., & Piccolo, A. (2013). Differences in fluorescence properties between humic acid and its size fractions separated by preparative HPSEC. *Journal of Geochemical Exploration*. 129, 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.006>.
- [31] Trubetskaya, O., Trubetskoj, O., Guyot, G., Andreux, F., & Richard, C. (2002). Fluorescence of soil humic acids and their fractions obtained by tandem size exclusion chromatography. *Organic Geochemistry*, 33, 213–220. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00153-X).

Creation of cosmeceutical hydrogel mask with plant extract

Ya.I. Holubovska¹, R.O. Petrina², I.R. Buchkevych³, M.S. Kurka⁴

1. Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandera Str., 12, E-mail: yana.holubovska.mnbtm.2022@lpnu.ua
2. Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandera Str., 12, E-mail: romanna.o.petrina@lpnu.ua
3. Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandera Str., 12, E-mail: iryna.r.buchkevych@lpnu.ua
4. Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandera Str., 12, E-mail: mariia.s.kurka@lpnu.ua

Abstract – *The current topic of the XXI century is the design of cosmetic hydrogel masks, as these products cover a wide range of opportunities, both basic skin care and in solving skin problems and diseases, due to this mask market grows annually. Due to hydrogel's properties, there is an interesting possibility to saturate the hydrogel with plant extract. As a result we can create cosmetic mask which can be used for irritation, inflammation or certain skin diseases. The features of hydrogel complexes creation based on synthetic HEMA:PVP hydrogel and natural hydrogel with hyaluronic acid and Calendula officinalis extract were studied. The sorption properties of hydrogel carriers were studied and it was established that the created complexes contain flavonoids, exhibit antioxidant and antimicrobial effects. As a result, after conducting a number of necessary studies, there are high prospects for the use of these hydrogel complexes for the creation of cosmetic masks.*

Keywords – hydrogel, extract, polyvinylpyrrolidone (PVP), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), hyaluronic acid (HA), *Calendula officinalis*.

Introduction

The skin is the largest organ of the human body, it accounts for about 16% of its total weight, so it is important to emphasize various aspects of its functions. Skin plays a major role in maintaining homeostasis; regulating the body temperature and the body fluid content, and representing the principal barrier to the external environment, for example, it protects against pathogenic agents, toxins and UV radiations. Skin appearance and texture are highly influenced by the water content of the epidermis and the dermis, defined as skin hydration. Decreased hydration of the skin leads to various dermatological problems, such as a dry and scaly skin surface and it may cause skin irritation and inflammation. Reduced moisture will also lead to loss of skin radiance and skin elasticity. The reduction in elasticity decreases skin's ability to retain its shape and this causes the formation of fine lines and wrinkles. Skin hydration can be affected by endogenous factors, such as genetic components, hormonal changes and intrinsic ageing. Notably, the natural ageing process results in the loss of hyaluronic acid (HA), one of the most important components of the extracellular matrix together with collagen and elastin. Skin hydration can also be influenced by the diet and lifestyle factors: poor diet, alcohol, caffeine and cigarette consumption, each of reducing skin moisturisation. Lastly, environmental factors, such as air dryness and air conditioning, wind, cold weather and ultraviolet (UV) radiations, can also disrupt the water balance in the skin [1].

The growing demand for biocompatible, biodegradable, non-allergenic, and non-toxic cosmetic products reflects the current trends in the beauty and skincare industry, as well as the heightened focus on health and the environment. Consumers are increasingly educated about the ingredients used in cosmetic products. They want transparency from brands about what goes into

their products, and they favor formulations with non-toxic and non-allergenic ingredients. They are looking for formulations that are kind to their skin and health. Advances in biotechnology and material science have made it possible to develop biocompatible and biodegradable carriers that can enhance the delivery of active ingredients in cosmetic products. Ethical and sustainable manufacturing practices are increasingly valued by consumers. The cosmetics industry recognizes the importance of addressing environmental concerns and is actively working to reduce its environmental impact. The shift towards biodegradable and eco-friendly packaging and ingredients is a significant step in the right direction to minimize the long-term environmental consequences of cosmetic product. The use of innovative technologies to create customized skincare products is a growing trend in the cosmetics and skincare industry. The cosmetics industry is investing in research and development to create innovative and sustainable products. This includes the development of carriers and delivery systems that meet the criteria of being biocompatible, biodegradable, non-allergenic, and non-toxic [2,3].

The growing cosmetics market and the increasing variety of products due to the pursuit of beauty doubled the demand for natural products. Among the products, «the mask» is the more used family of skincare treatments, that is a vehicle to deliver «actives» to the skin with the main scope to quickly improve its appearance and quality. Facial mask represents an important and increasing segment of the prestige beauty care market. The interesting growth is due to the specific characteristics of the adopted formulations, able to influence the skin well-being. Consumers are curating the facial mask routines, according to skin type, life style and product offering. The sheet mask is another primary segment introduced in the market, having the main function to hydrate and calm the skin quickly and easily. They are produced using a variety of fabric types. Being a key target category, sheet masks gained popularity due to packagings, innovative positioning claims, ingredients and ease of use, as well as no need to make any effort, such as: preparation, long-term application, washing off. Such characteristics promote the income growth of face masks manufacturers. In addition, manufacturers are also making additional efforts in research and development in order to increase the reach of products among consumers of different age groups, nationalities and genders. A wide price range for sheet masks increases their affordability among consumers with different income levels. This market, in fact, has to match different facial mask formats and formulations, able to deliver maximum efficacy [4].

In cosmetic preparation, various raw materials are used. Among them, synthetic polymers and biopolymers are extensively used. Based on biopolymers and synthetic polymers, a range of hydrogels can be formed for potential cosmetic and biomedical applications. Hydrogels have existed for more than half century, providing one of the earliest records of crosslinked hydroxyethyl methacrylate (HEMA) hydrogels. Today, hydrogels still fascinate material scientists and biomedical researchers and great strides have been made in terms of their formulations and applications. They are used in contact lens production, cartilage reconstruction and regeneration, artificial organs, wound dressings providing the humid environment beneficial for wound healing, as materials for tissue engineering purposes, in plastic and reconstructive surgery as soft tissue fillers, and as augmentation materials. Due to their unique properties, hydrogels can also be used for drug release systems (DDS) [5,6]. The first developed hydrogels were mainly static implants, after which dynamic scaffolds appeared that could react to various biological stimuli. Subsequently, hydrogels began to be seen as potential carriers of biologically active substances, which was confirmed in many scientific reports, until they became platforms enabling cell proliferation and differentiation. To date, various types of hydrogels have been

developed that may find potential use in skin care and treatment of skin conditions. Hydrogels have gained significant attention due to its unique properties. Mainly, hydrogels are excellent biomaterials due to elasticity, shape stability, unique pore structure, they can mimic the biphasic (water and polymer) natural environment in biological system; the capability to synthesize, modify, or blend with natural or synthetic components to mimic extracellular matrix, biocompatibility, and biodegradability; the stimuli responsiveness, excellent transportation properties [7].

Hydrogel mask is a type of sheet mask that has a gel-like texture that feels pleasing and soothing on the skin. This soft texture also allows the mask to adhere to the skin comfortably. Compared to cotton sheet masks, it also provides a more cooling and refreshing feeling on your face. Most Hydrogel masks tend to be infused with skin-loving ingredients and nutrients like hyaluronic acid and collagen, plants extracts. These masks come in a split structure design for better adherence to any face shape. The essences infused in the face masks melt at body temperature to release concentrated active ingredients directly into your skin, deeply nourishing it [8].

Experimental part

We have evaluated the relevance of the topic, according to it, the purpose of the study is to obtain hydrogel materials and create hydrogel-extract *Calendula officinalis* complexes for the development of hydrogel cosmeceutical masks.

Hydrogels are three-dimensional polymer networks known to have effective moisturising properties due to their high water content. Hydrogels have many features that give them a significant advantage over other forms of preparations used in cosmetology and dermatology. These biomaterials, due to their high swelling potential, have a similar degree of flexibility to natural tissues and may undergo gel-sol phase changes in response to various types of stimuli, both physical and chemical. The release of biological active substances from hydrogel structures can be activated at any time by changes in temperature, local pH, physical stimuli, as well as by the presence of various types of enzymes. There are also many possibilities to manipulate both the pore size and the surface properties of hydrogels to ensure adequate and controlled kinetics of active substance release as well as to obtain a hydrogel with the mechanical properties desired for the application. Hydrogels as porous structures give the opportunity to incorporate into their structures a wide range of different types of plant extracts, differing in size or charge. The possibility of sustained release of substances by hydrogels allows for delivering a high concentration of active substance to the target site for a long period of time. The big advantage of these biomaterials is also the ability to store and protect biologically active substances against the adverse effects of the external environment. What is more, the possibility of designing hydrogels with high bioavailability and no immune response is also a great advantage of these biomaterials. In addition, due to the fact that many skin diseases as well as cosmetological or dermatological procedures are accompanied by the formation of many different types of wounds, maintaining a moist wound healing environment thanks to the use of hydrogels is extremely helpful in obtaining the desired results of treatment. Thus, the multitude of advantages that the use of hydrogel structures in the treatment of various dermatological diseases brings, makes them excellent biomaterials for versatile use [9-11].

Hydrogels for cosmeceutical masks must meet a number of requirements, including: high strength, elasticity and shape stability, the ability to swell in alcohol solutions and water, and the material must be non-toxic and non-allergenic.

Based on previous studies, it was established that such a synthetic material is a composition based on polyvinylpyrrolidone (PVP) copolymers with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), which is formed by free-radical polymerization under the action of the initiator - potassium persulfate. This hydrogel base of pHEMA-pr-PVP is formed by two monomeric blocks of HEMA and PVP and contains functional groups: hydroxyl and carbonyl (HEMA) and amide (PVP). The sorption capacity depends on the amount of these groups and also on the porosity of hydrogel. Sorption capacity is very important because it determines the amount of extract with which we saturate the hydrogel. The features of saturation the hydrogel with extracts are related to the technology of hydrogel production and the composition of the material. For further application of the HEMA:PVP composition, the following characteristics are investigated: hardness, elasticity, plasticity, water content, swelling coefficient and porosity. The received results showed that the synthesized hydrogels exhibit high sorption capacity, elasticity, shape stability in water/solvents and biotolerance. Such characteristics provide the possibility to saturate the copolymers of HEMA & PVP (pHEMA-pr-PVP) with medicinal herbs extracts and receive materials, which can be used for prolonged enrichment of the skin with biologically active components. Physical and chemical properties of the received hydrogels are as follows: water content 48–69%, the degree of swelling 1.19–1.35, conditional porosity 53–84%, elasticity coefficient 82–89%, and plasticity coefficient 11–18%. The obtained material meets the given requirements and on its basis it is possible to create hydrogel-extract complexes that would increase the elasticity of the skin, provide hydration and have anti-inflammatory properties.

The key factor of the research is the sorption properties of the hydrogel mask and the environmental friendliness of the complex, due to the choice of active ingredients and materials. Therefore, *Calendula officinalis* extract was chosen. Among the various species of the genus *Calendula officinalis* is the only one, which is extensively used clinically throughout the world. The plant is listed in World Health Organization monographs for wound healing and anti-inflammatory actions. *Calendula officinalis* preparations are used in various complementary and alternative medicine systems mainly for burns, cuts, rashes, dermatitis and varicosis. It is also included as part of treatment for dry skin, bee stings and foot ulcers. The essential oil of the plant is used for soothing central nervous system and as a wound healer. Bioactive compounds are present in different plants extracts and exhibit biological activity. For example, the leaves of *Calendula officinalis* contain triterpenoid esters, flavoxanthin, auroxanthin, carotenoids (lutein, zeaxanthin, and beta-carotene). The flowers of *Calendula officinalis* contain flavonol glycosides, triterpene oligoglycosides, oleanane-type triterpene glycosides, saponins, and a sesquiterpene glucoside. Plant extracts are also widely used in cosmetics, presumably due to the presence of such compounds as flavonoids, saponins, resins, and essential oils. Plant pharmacological studies have suggested that calendula extracts may have antiviral, anti-genotoxic, and anti-inflammatory, antibacterial and fungicidal properties. That is why there is a possibility to saturate the hydrogels with *Calendula officinalis* extracts and to receive biologically active materials, which can be used in cosmeceutical to design cosmetic masks with moisturizing, anti-inflammatory and healing properties [12-14].

Due to the high demand for the development of new hydrogel biomaterials with increasingly better mechanical and therapeutic properties, various polymers, both synthetic and natural, are sought. A noteworthy starting material for the production of hydrogels that can be used in cosmetology and dermatology are natural polymers which, in addition to playing an

important physiological and biological role in the human body, can also serve as substrates for the design of hydrogels.

Natural polymers are particularly valuable due to their high biocompatibility, non-toxicity, similarity of their physical properties to natural tissues, numerous sites for modification with reactive groups, biofunctionality, and biodegradability. A very important feature is their relatively low immunogenicity which allows their use in some biomedical applications. Although these biopolymers are not always able to form a gel on their own, efficient cross-linking methods have already been developed, such as various chemical modifications, covalent cross-linking, and the use of gelling agents. Various chemical and physical design strategies for hydrogels have been developed to obtain hydrogels with desired properties. Recently, the efforts of researchers have focused primarily on the development of hydrogel biomaterials that, depending on the needs, would be versatile platforms with static or smart properties and responsive to stimuli. Due to numerous skin conditions that both cosmetologists and dermatologists struggle with, hydrogel materials are widely tested for their application in these areas.

Among natural hydrogels, hydrogel based on hyaluronic acid is promising. Hyaluronic acid (HA) has gained significant widespread usage by the cosmetic industry. HA is a natural, dense and transparent component, highly abundant in all living organisms, the human body included. The body's hyaluronic acid levels decrease with age and around 80 years of age it completely disappears. Hyaluronic acid is also critical to maintain structural integrity of the dermal collagen matrix. The properties of this compound strongly depend on its molecular weight. If the molecular mass of HA is higher than 100 kDa, the ability to penetrate epidermis is limited. The use of this active compound brings also other beneficial effects. Hyaluronic acid gives immediate smoothness to rough surfaces and forms a protective layer which provides a barrier preventing transdermal water loss (TEWL). Hyaluronic acid and its sodium and potassium salts are the active ingredients of many moisturizing, protective and anti-age products. In cosmetic formulations HA functions as humectant which means it draws water to the skin and increases the water content of the epidermis and prevents the cosmetic formulation from becoming dry. HA has favourable properties due to its biocompatibility, non-immunogenicity, and biodegradability. Hyaluronic acid (HA) hydrogels, obtained by cross-linking HA molecules with cross-linking agents based on a simple, reproducible, and safe process that does not employ any organic solvents, were developed [15]. These hydrogels show excellent properties suitable for hydrogel-extract complexes creation that would increase the elasticity of the skin, provide hydration and have anti-inflammatory properties.

Results and discussion

The saturation features of hydrogels with plant extracts depend on the creation technology and the composition of the hydrogel material. HEMA:PVP films were obtained with different thicknesses (1-4 mm) and composition ratios (60:40, 70:30, 80:20, 90:10). The extract of *Calendula officinalis* was received by infusion at the room temperature for 7 days in a dark place in a ratio of 1:10. The obtained extracts were filtered through a folded filter to exclude parts of plants. The hydrogels in the form of square (1 cmx1 cm) were weighed and saturated with the obtained extracts in the ratio of hydrogel film:extract - 1:5. The degree of swelling, elasticity, solidity, plasticity of the samples, we have analyzed for an hour, 5 hours and 1 day.

For masks creation based on hydrogels saturated with *Calendula officinalis* extracts, the following technological parameters are important: kinetics of hydrogels swelling (fig. 1, 3) and

extract desorption (fig. 2,4). The first step of the study is to analyze the degree of hydrogel swelling and desorption.

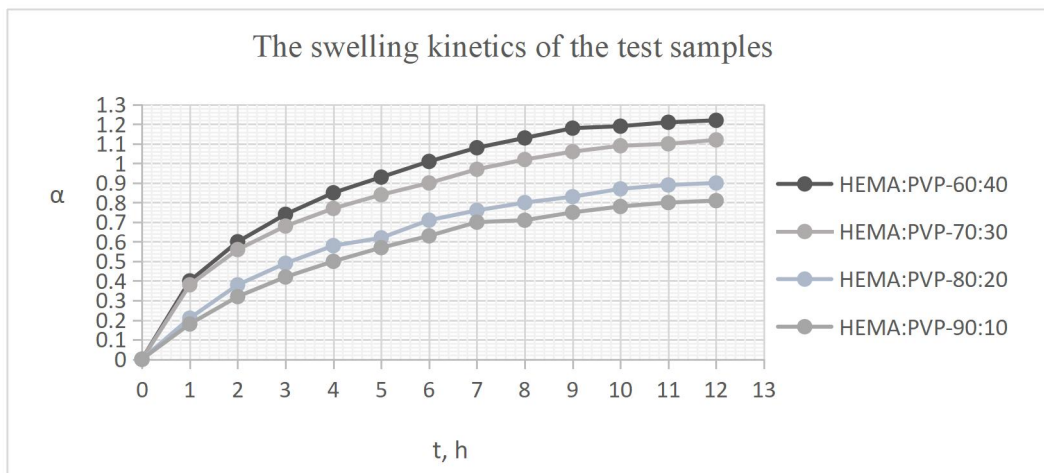


Fig.1. The swelling kinetics of the test samples based on various HEMA:PVP composition ratios.

The swelling kinetics of the test samples show that hydrogels with lower PVP content and, consequently, with higher HEMA content, have a higher degree of swelling. That is why it is possible to control the degree of swelling by changing the polymer composite. The degree of swelling increases with increasing the PVP content in the original composition, when there is a higher quantity of hydrophilic groups. The absolute degree of hydrogel swelling occurs under normal conditions after 24 hours.

An important technological parameter of hydrogel materials is the quickness of the filler release.

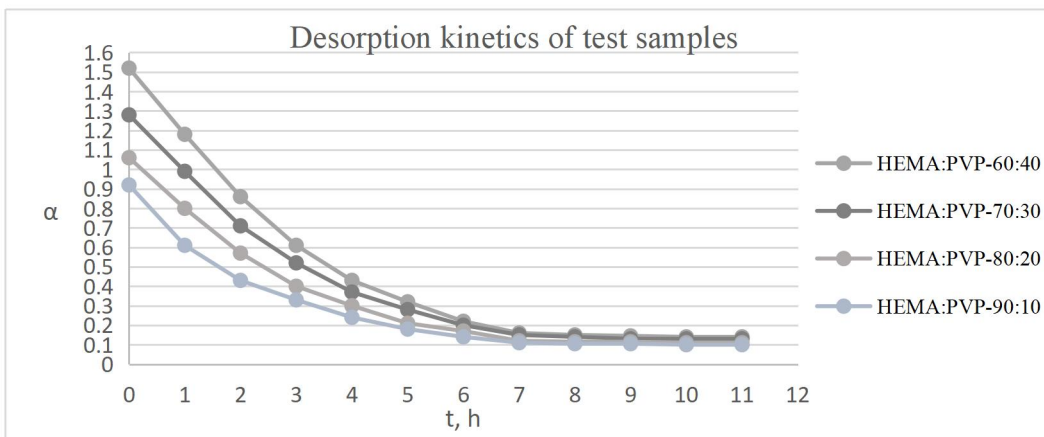


Fig.2. Desorption kinetics of the test samples based on various HEMA:PVP composition ratios.

According to the obtained results, the quickness of the filler release depends on the PVP content in the original composition and the content of pores, which are remained after washing. The extract release time is about 8–10 hours. The hydrogels are light brown, which indicates that not all quantity of the extract is released, the part of it persists in the hydrogel. The hydrogel with the composition HEMA:PVP=80:20 was chosen as the most optimum sample with high sorption and desorption properties, which can be used to create a hydrogel mask.

The hydrogels of such composition was obtained with different thickness (4 mm, 3 mm, 2 mm, and 1 mm), because the quickness of absorption and the extract release also depends on the

thickness of the hydrogel. All samples were used to design a hydrogel complex with ethanol solution of *Calendula officinalis*.

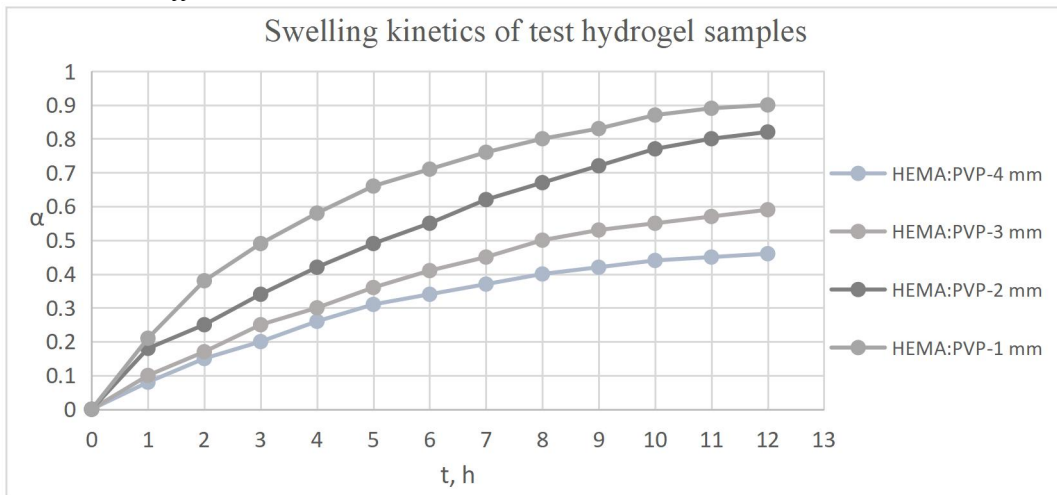


Fig.3. The swelling kinetics of the test samples based on different thicknesses of HEMA:PVP hydrogel.

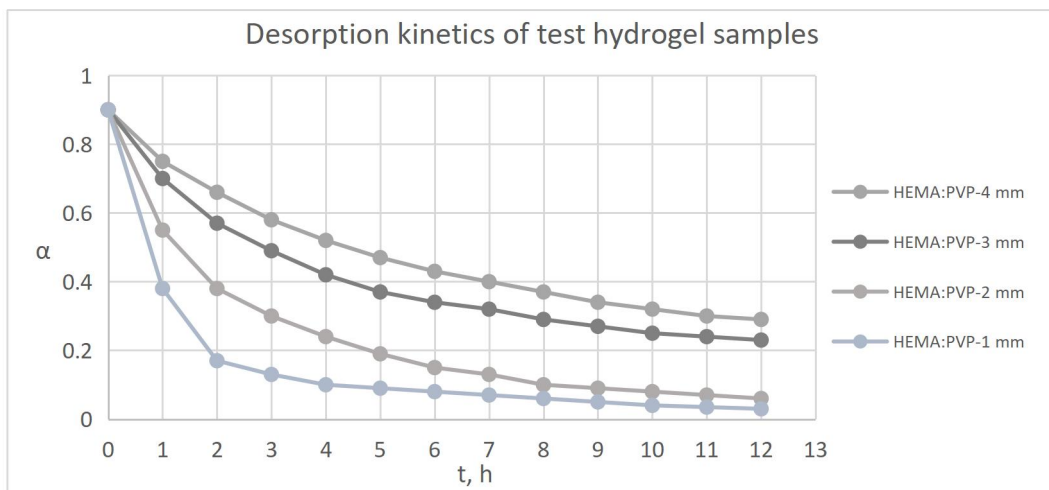


Fig.4. Desorption kinetics of the test samples based on different thicknesses of HEMA:PVP hydrogel.

It is observed that the thinner the hydrogel, the better is the extract sorption, and also the faster is desorption. The thicker the hydrogel, the slower is the sorption, and the longer is desorption. Given these facts, such hydrogels are proposed for designing cosmetics masks. The desorption time up to 24 hours is enough, that is why the hydrogel with the thickness of 1 mm is the most optimal variant for using as a matrix to create a complex of hydrogel-extract *Calendula officinalis*.

As we propose to use these hydrogels to create cosmetic masks, the desorption time of up to 24 hours is sufficient, therefore, the composition of HEMA:PVP - 80:20 and the thickness of 1 mm is the most optimal sample of hydrogel, which can be used as a matrix for hydrogel-extract *Calendula officinalis* complex creation.

The comparison between the received results and the previously published data showed that the selection of copolymers of HEMA, PVP and hydrogel sample thickness allows preparing the hydrogel materials that exhibit improved physical and mechanical properties and can be used as a matrix to create hydrogel-extract complexes [16]. These results showed that the complexes based on HEMA:PVP contain flavonoids that have biological activity and can be used as

cosmetic masks. That's why there is a possibility to saturate the hydrogels with *Calendula officinalis* extracts and to receive biologically active materials, which can be used in cosmeceutical to design cosmetic masks with antibacterial and antioxidant properties for application in irritations, inflammation or certain skin diseases.

Conclusions

Consequently, created hydrogel materials with calendula extract fully meet the requirements for hydrogel carriers in terms of physical and chemical properties and contain biologically active substances. The formation of hydrogel–extract complexes was established and the kinetics of plant extract sorption and desorption was studied. The study of flavonoid content in the received complexes and sorption/desorption processes revealed rapid sorption and desorption within 24 h, which is sufficient for cosmeceutical masks. The results indicate that such complexes can be used for the development of hydrogel cosmetic masks with moisturizing, antibacterial and antioxidant properties for application in irritations, inflammation or certain skin diseases.

References

- [1] Quattrone, A., Czajka, A., & Sibilla, S. (2017). Thermosensitive Hydrogel Mask Significantly Improves Skin Moisture and Skin Tone; Bilateral Clinical Trial. *Cosmetics*, 4(17). <https://doi.org/10.3390/cosmetics4020017>
- [2] Akl, E. M., Hasanin, M. S., & Dacrory, S. (2023). Skin mask hydrogel-based natural sources: Characterization and biological properties evaluations. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 29, 100355. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2023.100355>
- [3] Joshi, Laxmi S., & Pawar. (2015). Herbal cosmetics and Cosmeceuticals: An overview. *Natural Products Chemistry & Research*, 3(2). <https://doi.org/10.4172/2329-6836.1000170>
- [4] Chamkouri, H. (2021). A review of Hydrogels, their properties and applications in medicine. *American Journal of Biomedical Science & Research*, 11(6), 485–493. <https://doi.org/10.34297/ajbsr.2021.11.001682>
- [5] Mitura, S., Sionkowska, A., & Jaiswal, A. (2020). Biopolymers for hydrogels in cosmetics: Review. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 31(6). <https://doi.org/10.1007/s10856-020-06390-w>
- [6] Zagórska-Dziok, M., & Sobczak, M. (2020). Hydrogel-based Active Substance Release Systems for Cosmetology and Dermatology Application: A Review. *Pharmaceutics*, 12(5), 396. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12050396>
- [7] Chamkouri, H. (2021a). A review of Hydrogels, their properties and applications in medicine. *American Journal of Biomedical Science & Research*, 11(6), 485–493. <https://doi.org/10.34297/ajbsr.2021.11.001682>
- [8] Morganti, P, Morganti, G, Chen, HD, & Gagliardini, A. (2019). Beauty Mask: Market and environment. *Journal of Clinical and Cosmetic Dermatology*, 3(2). <https://doi.org/10.16966/2576-2826.141>
- [9] Madduma-Bandarage, U. S., & Madihally, S. V. (2020). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19). <https://doi.org/10.1002/app.50376>
- [10] Reddy, M. S., Ponnamma, D., Choudhary, R., & Sadasivuni, K. K. (2021). A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds. *Polymers*, 13(7), 1105. <https://doi.org/10.3390/polym13071105>

- [11] Akl, E. M., Hasanin, M. S., & Dacrory, S. (2023). Skin mask hydrogel-based natural sources: Characterization and biological properties evaluations. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 29, 100355. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2023.100355>
- [12] Arora, D., Rani, A., & Sharma, A. (2013). A review on phytochemistry and ethnopharmacological aspects of genus calendula. *Pharmacognosy Reviews*, 7(14), 179. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.120520>
- [13] Verma, P. K., Raina, R., Agarwal, S., & Kour, H. (2018). Phytochemical ingredients and pharmacological potential of *Calendula officinalis* Linn. . *Pharmaceutical and Biomedical Research*. <https://doi.org/10.18502/pbr.v4i2.214>
- [14] Andersen, F. A., Bergfeld, W. F., Belsito, D. V., Hill, R. A., Klaassen, C. D., Liebler, D. C., Marks, J. G., Shank, R. C., Slaga, T. J., & Snyder, P. W. (2010). Final report of the Cosmetic Ingredient Review expert panel amended safety assessment of calendula officinalis—derived cosmetic ingredients. *International Journal of Toxicology*, 29(4), 221-243. <https://doi.org/10.1177/1091581810384883>
- [15] Rashid, F., Albayati, M., & Dodou, K. (2022). Novel crosslinked ha hydrogel films for the immediate release of active ingredients. *Cosmetics*, 10(1), 6. <https://doi.org/10.3390/cosmetics10010006>
- [16] Petrina, R. O., Kurka, M. S., Holubovska, Ya. I., Suberlyak, S. A., Fedorova, O. V., & Hrytsenko, O. M. (2022). Research of complex of *Calendula officinalis* extract–Hydrogel for application in Cosmeceuticals. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (3), 53–59. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-53-59>

Полілактидні композитні плівки, що містять наночастинки срібла

Наталія Семенюк¹, Галина Дудок², Володимир Скорохода³

1. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Степана Бандери 12, E-mail: nataliia.b.semeniuk@lpnu.ua

2. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Степана Бандери 12, E-mail: galyna_lukan@ukr.net

3. Кафедра хімічної технології переробки пластмас, Національний університет «Львівська політехніка», УКРАЇНА, Львів, вул. Степана Бандери 12, E-mail: vskorohoda@yahoo.com

Анотація – Досліджено закономірності одержання полілактидних композиційних матеріалів у вигляді плівок з одночасним формуванням у них наночастинок срібла. Встановлено вплив природи полілактиду та його структури (аморфної і аморфно-кристалічної), пластифікатора гліцерину на кінетику випаровування розчинника. Досліджено вплив умов формування плівок, кількості пластифікатора, природи полілактиду на структуру, морфологію поверхні і фізико-механічні властивості модифікованих полілактидних матеріалів. Для надання полілактидним композитам фунгібактерицидних властивостей використано реакцію відновлення срібла взаємодією солей аргентуму з полівінілпіролідом. Утворення наночастинок срібла підтверджено методом енергодисперсійного аналізу композиту. Одержані результати передбачають ефективне практичне використання розроблених композитів як пакувальних матеріалів для харчових продуктів та ліків.

Ключові слова – полілактид, плівка, наночастинки срібла, фунгібактерицидні властивості, полівінілпіролідон.

Вступ

Серед перспективних полімерів полілактид (ПЛА) знайшов широке застосування в багатьох галузях промисловості, особливо у харчовій, пакувальній індустрії та ламінуванні паперу, у сільському господарстві, медицині, біотехнології завдяки своїм експлуатаційним властивостям, у т.ч. здатності до біологічного розкладання, і, наразі, є одним із найефективніших біопластиків.

Однак не завжди ПЛА характеризуються властивостями, які задовольняють усі необхідні технологічні та експлуатаційні вимоги до них. Ефективним способом покращення механічних властивостей, зміни реологічних та теплофізичних показників є створення композитів ПЛА з наповнювачами різної природи (графен [1], нанокристали та нановолокна целюлози [2], монтморилоніт [3], гідроксіпатит [4], біоактивне скло [5] і т.д.), при цьому утворюються (нано)композити з кращими властивостями порівняно зі звичайними полімерними матеріалами.

Для зміни властивостей полілактиду можна використовувати добавки (пластифікатори, модифікатори) [6]. Після введення до ПЛА пластифікаторів (низькомолекулярний поліетиленгліколь [7], лактидний мономер, естери, цитрати, зокрема ацетилтрибутилцитрат та триетилцитрат [8]) відбувається незначне покращення гнучкості та пластичної деформації полілактиду. Змінити та/або покращити властивості полілактиду можна також за допомогою змішування його з іншими полімерами. Таким чином можна змінити технологічні, теплофізичні та реологічні властивості ПЛА.

У цьому контексті наночастинки благородних металів, особливо срібла, знайшли широке застосування як антимікробні засоби у пакувальних матеріалах для харчових продуктів та ліків. Їхні унікальні у багатьох випадках властивості залежать від розміру та форми наночастинок срібла. Наночастинки срібла ефективні проти грибів і широкого спектру грам-негативних та грам-позитивних бактерій.

Метою роботи є дослідити закономірності одержання полілактидних плівкових композиційних матеріалів з одночасним формуванням у них наночастинок срібла для надання композитам фунгібактерицидних властивостей.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували полілактиди марок INGEO 3001D, INGEO 2500HP, Luminy LX175, а також гліцерин і хлороформ марки ХЧ. ПВП високої очистки торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою $28 \cdot 10^3$, аргентуму нітрат марки ч.д.а. використовували без додаткового очищення.

Розчини ПЛА у хлороформі готували у скляних бюксах з пришліфованими кришками під час перемішування до повного розчинення полімеру протягом 2-4 год за кімнатної температури. До одержаних розчинів додавали гліцерин та спиртовий розчин ПВП з аргентуму нітратом і перемішували ще 2-3 хв. Формування плівок на основі ПЛА різної природи, зокрема аморфного полі-D,L-лактиду Luminy LX 175, аморфно-кристалічного полі-L-лактиду INGEO 2500HP та 96 % полі-L-лактиду INGEO 3001 D здійснювали методом поливу з розчину на скляну або фторопластову поверхню з подальшим вирівнюванням за допомогою спеціального аплікатора і випаровуванням розчинника. Випаровування розчинника здійснювали за різних температур (20-110 °C) у повітряних термостатах за різної тривалості процесу. Товщину отриманих плівок регулювали зміною кількості і концентрації формувального розчину. Використання солей аргентуму у поєднанні з полівінілпіролідом внаслідок реакції відновлення між ними під час одержання композиту забезпечує утворення в композиті наночастинок срібла, які проявляють фунгібактерицидні властивості [9]. Утворення наночастинок срібла в композиті підтверджено енергодисперсійним аналізом. Одержані плівки зберігали в ексикаторі до подальшого використання.

Морфологію плівок вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Vega Plus TS 5135.

Термогравіметричний аналіз (TGA) проводили за допомогою аналізатора PerkinElmer TGA7 (Норуолк, США) на повітрі в інтервалі температур від 35°C до 500°C. Швидкість нагрівання 5°C/хв.

Фізико-механічні властивості плівок досліджували на розривній машині RT-602 згідно ГОСТ 14236. Для випробувань готували зразки плівок без дефектів прямокутної форми довжиною 95 мм і шириною 15 мм.

Фунгібактерицидні властивості пористих срібловмісних композитів у вигляді плівок досліджували на тест-культурах бактерій *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*) (кишкова паличка), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) і цвільового гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на твердому поживному середовищі (м'ясо-пептонний агар – для бактерій, сусло-агар – для грибів).

Результати досліджень та їх обговорення

Одним з методів формування плівок є метод поливу з розчину, який полягає у нанесенні розчину на тверду дзеркальну поверхню і випаровуванні з нього основної маси розчинника. Процес включає такі етапи: сольобілізацію, лиття та сушіння. Метод формування плівок на основі ПЛА з розчинів дає змогу сумістити безпосередньо процес формування плівки із подальшим модифікуванням властивостей вихідних полімерів.

У роботі досліджено формування плівок на основі ПЛА різної природи, зокрема Luminy LX 175, INGEO 2500HP та 3001D, які відрізняються природою, зокрема Luminy LX 175 є

аморфним полі-D,L-лактидом, INGEO 2500HP – аморфно-кристалічним полі-L-лактидом, INGEO 3001 D є на 96 % полі-L-лактидом.

Для направленої впливу на властивості полілактидних плівкових матеріалів, їх структуру і морфологію здійснено модифікування ПЛА гліцерином в кількості 5-10 мас. %, а також термообробленням одержаних полілактидних матеріалів.

Для формування композитної плівки з наночастинками срібла був використаний метод лиття з розчину, який був модифікований додаванням етанольного розчину полівінілпіролідону (ПВП) з AgNO_3 та зміни техніки приготування [10]. ПВП, окрім як відновник срібла, використовується як модифікатор композиційних матеріалів медичного призначення [11].

Досліджена кінетика випаровування хлороформу з плівок на основі ПЛА. За температури 50 °C основна маса хлороформу випаровується з розчину вже через 900 с. Випаровування хлороформу з розчинів ПЛА та сумішей ПЛА з гліцерином відбувається майже із однаковою швидкістю. Важливий вплив на випаровування розчинника має і температура (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив температури на кінетику випаровування розчинника з плівок на основі ПЛА (товщина шару композиції 0,35 мм, тривалість випаровування 1800 с)

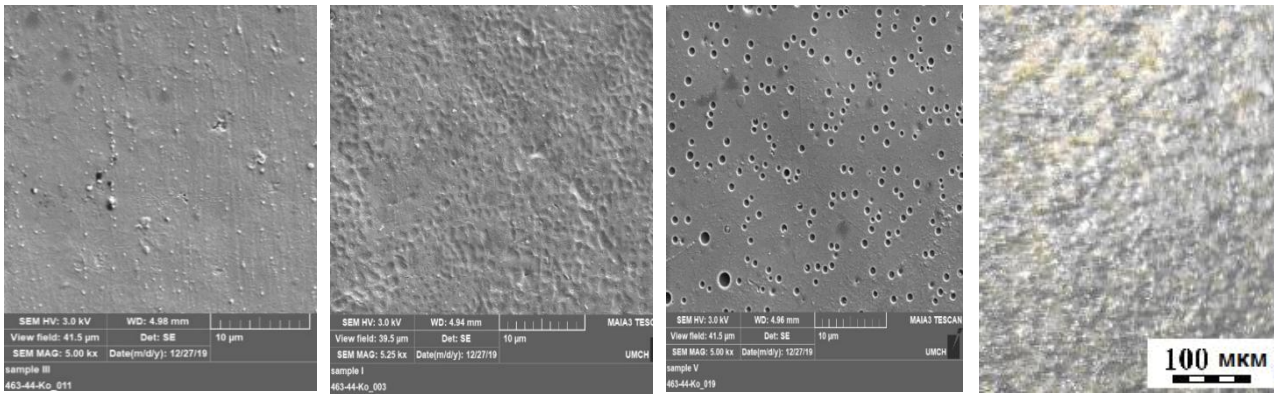
Природа ПЛА	T, °C	Кількість розчинника, що випарувався з одиниці площі плівки, г/см ² ·с
INGEO 2500HP	25	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	30	$5,4 \cdot 10^{-5}$
	40	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	50	$6,3 \cdot 10^{-5}$
INGEO 3001D	50	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Luminy LX175	50	$4,9 \cdot 10^{-5}$

Досліджено вплив складу суміші ПЛА з гліцерином на поверхневу морфологію плівок, отриманих з розчинів ПЛА у хлороформі (рис.1). На мікрофотографії плівки з ПЛА Luminy LX175 (рис. 1, п.1) видно невеликі утворення різної форми, частково сферичної, з паралельною орієнтацією.

Полілактидні плівки, одержані у присутності 10 мас. % гліцерину (рис. 1, п.3), мають пористу структуру із середнім розміром пор 0,5 мкм. Такий характер морфології не є типовим для плівок із полімерних сумішей, в яких одна з фаз є неперервною, а інша утворює дисперсну фазу. Під час випаровування розчинника відбувається кристалізація ПЛА з подальшим утворенням пор у структурі композиту. Якщо зменшувати концентрацію гліцерину в суміші пористість практично не виражена і зосереджується переважно в приповерхневих областях плівки, де кристалізація завершується швидше.

Плівки з наночастинками срібла мають темно-коричневе забарвлення, під час розгляду під мікроскопом видніються білі краплі на поверхні полімеру (рис.1, п.4). Утворення наночастинок срібла підтверджено методом енергодисперсійного аналізу композиту з використанням ДРОН-4-07.

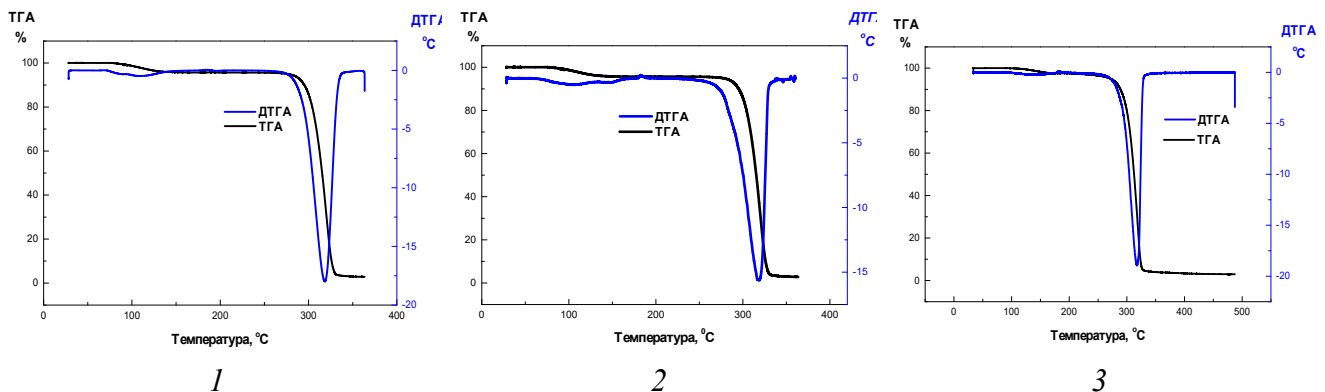
Досліджено теплофізичні властивості плівок на основі ПЛА. Маса аналізованих зразків коливалася від 5 до 10 мг. Визначали температуру, з якої розпочалася термічна деструкції (T_d) і зміну маси як функцію температури. Отримані диференційні термогравіметричні криві (ДТГ) використовували для визначення температури, за якої деструкція була максимальною ($T_{d, \text{макс}}$).



1 2 3 4
Рис.1. СЕМ фотографії зразків плівок ПЛА Luminy LX175 з вмістом гліцерину, мас %: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 10. 4- плівки ПЛА–Ag.

На рис. 2 показано криві ТГА та їх похідні для ПЛА матеріалів. Ці криві показують зміну маси (%) та похідної від втрати маси (ДТГА) як функції температури. Усі криві ТГ, представлені на цих рисунках, показують втрату маси, пов'язану з процесом деструкції.

На першій стадії термолізу відбувається плавлення ПЛА. Цей процес супроводжується появою незначного ендотермічного ефекту на кривій ДТГА з максимумом $T_{пл}$ за температури без втрати маси. На температуру плавлення впливає концентрація гліцерину у сумішах і процес термооброблення плівок.



1 2 3
Рис. 2. ТГА та ДТГА криві плівок на основі суміші ПЛА Ingeo2500 NP з гліцерином (0 мас.%) (1), (5 мас.%) (2,3). 3 –термооброблена плівка

Результати аналізів ТГ для ПЛА плівок представлені в табл. 2. Значення $T_{дп}$ і $T_{дк}$ (температури, за яких втрата маси відповідно починається і закінчується) були отримані із кривих ТГ разом з результатами для $T_{дмак}$ (температура максимальних втрат маси) для кривих ДТГ відповідних полімерних матеріалів.

На другій стадії термолізу в зразках плівок починаються термоокисні та деструктивні процеси. Вони супроводжуються втратою маси зразка та появою екзотермічного ефекту на кривій ДТГА, з максимумом за $T_{дмак}$. Менша втрата маси спостерігається у плівок на основі сумішей ПЛА Luminy LX175 з 5 мас.% гліцерину порівняно з плівками на основі сумішей ПЛА Ingeo 2500 NP. На втрату маси впливає і кількість пластифікатора гліцерину.

Теплофізичні властивості плівкових матеріалів на основі ПЛА та сумішей ПЛА

ПЛА	Гліцерин, мас. %	T _{форм} , °C	Втрата маси, %	T _{пл} , °C	T _{дп} , °C	T _{дмак} , °C	T _{дк} , °C
Luminy LX175	5	18	93	88	279	318	332
Ingeo 2500 HP	5	18	95	92	284	321	334
	0	50	96	105	283	318	332
	5	50	96	105	284	318	332
	5*	50	98	131	268	315	328
	10	50	90	142	262	308	325

* – плівкові матеріали на основі сумішей ПЛА термооброблені за температури 110 °C

На третій стадії термолізу, в температурному інтервалі T_{дп}...T_{дк}, в зразку протікають глибокі деструктивні процеси, які супроводжуються інтенсивною втратою маси зразка (98 %), появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ТГА. Збільшення кількості гліцерину в суміші ПЛА дещо зменшує максимальну температуру деструкції.

Таким чином, за даними термічного аналізу усі досліджені зразки на основі ПЛА та їх сумішей з гліцерином відзначаються високою теплостійкістю та термостійкістю. Початок інтенсивної втрати маси зразків, викликаної глибокими деструктивними та термоокисними процесам, зміщений в область високих температур (265°C і вище).

Фізико-механічні властивості плівок значною мірою залежать від природи ПЛА (табл.3). Найміцніші плівки вдалося сформувати, коли використовували Luminy LX175, який є аморфним полілактидом, найменше значення міцності під час розтягування мали плівки, одержані з INGENO 3001D аморфно-кристалічної структури. Плівки з INGENO 3001D відзначаються найбільшим значенням відносного видовження. Вплив пластифікатора є аналогічним, як у попередніх дослідженнях, а саме додавання до композиції гліцерину в кількості 5 мас. % погіршує міцність плівок, при цьому еластичність плівок дещо зростає.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості плівок на основі ПЛА різної природи

Марка ПЛА	Міцність під час розтягування, МПа	Відносне видовження під час розриву, %
INGEO 2500HP	20,2/17,4	3,1/4,6
INGEO 3001D	10,6/7,5	6,1/9,2
Luminy LX175	26,7/14,3	4,6/4,6

У знаменнику 5 мас. % гліцерину

Розроблені композити складу ПЛА:Ag⁺:ПВП=70:15:15 мас.ч. проявляють бактерицидну активність, про що свідчить поява зони інгібування в межах 10...12 мм (60...100%) для бактерій *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) та 7,5 мм (80%) для гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*). Композити, які не містили наночастинок срібла, не проявили фунгібактерицидні властивості. Таким чином можна прогнозувати, що композити на основі ПЛА з наночастинками срібла забезпечать високу ефективність розроблених композитів в пакуванні харчових продуктів та ліків і збільшать тривалість їх зберігання.

Висновки

Фунгібактерицидні нанокompозитні плівки ПЛА:Ag⁺:ПВП були виготовлені методом поливу з розчину. Виявлено морфологічні особливості полілактидних плівок залежно від наявності пластифікатора та наночастинок срібла. Встановлено, що зразки на основі ПЛА та сумішей ПЛА з гліцерином відзначаються високою теплостійкістю та термостійкістю. Досліджено вплив природи ПЛА на фізико-механічні властивості модифікованих полілактидних матеріалів. Найміцніші плівки вдалося сформувати, якщо використовувати ПЛА Luminy LX175.

Одержані полілактидні композитні матеріали виявили добру фунгіцидну та бактерицидну активність щодо різних груп бактерій і грибів. На підставі досліджень технологічних та фунгібактерицидних характеристик плівок на основі сумішей ПЛА з гліцерином та наночастинками срібла їх можна рекомендувати для використання як матеріалів для пакування харчових продуктів та ліків.

Література

- [1] Caminero, M.Á., Chacón, J.M., García-Plaza, E., Núñez, P.J., Reverte, J.M., & Becar, J.P. (2019). Additive Manufacturing of PLA-Based Composites Using Fused Filament Fabrication, Dimensional Accuracy and Texture. *Polymers*, 11, 799. <https://doi.org/10.3390/polym11050799>.
- [2] Wei, L., Luo, S., McDonald, A. G., Agarwal, U. P., Hirth, K. C. et al. (2017). Preparation and Characterization of the Nanocomposites from Chemically Modified Nanocellulose and Poly(lactic acid). *Journal of Renewable Materials*, 5(5), 410-422. <https://doi.org/10.7569/JRM.2017.634144>.
- [3] Pham, Le T.P., & Opaprakasit, P. (2020). Preparation of Polylactide/Modified Clay Biocomposites Employing Quaternized Chitosan-Modified Montmorillonite Clays for Use as Packaging Films. *Chemical Engineering Transactions*, 78, 115-120. <https://doi.org/10.3303/CET2078020>.
- [4] Pandeale, A.M., Constantinescu, A., Radu, I.C., Miculescu, F., Ioan Voicu, S., & Ciocan, L.T. (2020). Synthesis and Characterization of PLA-Micro-structured Hydroxyapatite Composite Films. *Materials*, 13, 274. <https://doi.org/10.3390/ma13020274>.
- [5] Liu, A., Hong, Z., Zhuang, X., Chen, X., Cui, Y., Liu, Y., & Jing, X. (2008). Surface modification of bioactive glass nanoparticles and the mechanical and biological properties of poly(L-lactide) composites. *Acta Biomater.* 4(4), 1005. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.02.013>.
- [6] Li, D, Jiang, Y, Lv, S, Liu, X, Gu, J, Chen, Q, et al. (2018) Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials. *PLoS ONE*, 13(3), e0193520. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193520>.
- [7] Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Yunus, W.M., & Hussein, M.Z. (2013), Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. *J.Applied Polymer Sci.*, 130(6), 4576-4580. <https://doi.org/10.1002/app.397427>.
- [8] Maiza, M., Benaniba, M. T., Quintard, G., & Massardier-Nageotte, V. (2015). Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polímeros*, 26(5), 581–590. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1986>.
- [9] Zein, R., Alghoraibi, I., Soukkarieh, C., Ismail, M.T., & Alahmad, A. (2022). Influence of Polyvinylpyrrolidone Concentration on Properties and Anti-Bacterial Activity of Green

- Synthesized Silver Nanoparticles. *Micromachines* , 13(5), 777.
<https://doi.org/10.3390/mi13050777>
- [10] Dudok, G., Semenyuk, N., Kysil, K., Ilkiv, I., & Skorokhoda, V. (2021). Regularities of Obtaining Silver Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone. // *IEEE 11th Internat. Conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568511>.
- [11] Skorokhoda, V., Melnyk, Yu., Semenyuk, N., & Suberlyak, O. (2015). Obtaining peculiarities and properties of polyvinylpyrrolidone copolymers with hydrophobic vinyl monomers // *Chemistry and Chemical Technology* . 9(1), 55-59.
<https://doi.org/10.23939/chcht09.01.055>.

Thermomechanical and thermophysical properties of polyamide-6 based nanocomposites

Natalia Chopyk¹, Victoria Zemke², Mykhaylo Bratyshak³

1. Department of Chemical Technology Plastics Processing, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 Bandery str., E-mail: nataliia.v.chopyk@lpnu.ua
2. Department of Chemical Technology Plastics Processing, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 Bandery str., E-mail: viktoriiia.m.zemke@lpnu.ua
3. Department of Chemical Technology Plastics Processing, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, 12 Bandery str., E-mail: mykhailo.my.bratyshak@lpnu.ua

Abstract - Research of the influence of (MPB) montmorillonite-polyvinylpyrrolidone blend content and production conditions on the thermomechanical properties of polyamide-6-containing nanocomposites. Thermomechanical analysis showed that the nature of the curves depends on polyamide mixture composition and modified filler concentration. It was determined that the modification of polyamide 6 can effect the structure and properties of nanocomposites as well as regulate their technological and working properties.

Keywords - polyamide 6, montmorillonite-polyvinylpyrrolidone blend, Vicat softening point, thermomechanical properties, modification.

Introduction

Research and study of polymer composites in recent years has shifted its interest towards nanosized fillers. It proceeds due to their ability to improve the properties of composites at relatively low nanofiller concentrations. Within a relatively short time scientists have accumulated a significant experience in the creation and properties of nanocomposites [1, 2].

In the creation process of polymer nanocomposites which modified via adding of nanoparticles, we can obtain the change in structure of the matrix, which significantly affects the improvement of working properties. The advantage of nanosized fillers is that even at the lowest concentration they considerably improve the characteristics of composites.

A special place holds layered silicates, in particular smectites, a bright representative of which is montmorillonite. The last one is easily broken down into thin, flexible, elastic leaves and plates due to its mica type structure. They also provide nanocomposites with improved physical and mechanical properties, access and low cost which allows them to be widely applied in research.

Many organo-inorganic polymer nanocomposites based on various polymer matrices are known: epoxy [3], polyamide [4], polyurethanes [5], polysiloxanes [6], thermoplastic polymers [7], polyacrylates [8] and interpenetrating polymer grids [9].

Silicate fillers are modified in advance by physical or chemical methods which ensure uniform distribution on the surface and in the volume of the filler [2].

Previously the montmorillonite was modified with polyvinylpyrrolidone in the solution applying an ultrasonic field. Montmorillonite- polyvinylpyrrolidone mixture (MPM) of 1: 5 component ratio in the form of a fine powder [10, 11] have been obtained. Thus, the created nanofiller acquire an advantage over the natural analogue due to good dispersion in polymer matrices and the ability to interact with reactive polar groups of the polymer [12].

Polyamides are one of the promising polymer materials which can be applied for nanocomposites creation. They are characterized by complex of valuable properties but the formation is complicated through the high rate of crystallization of polyamide when they are precipitated from the solution.

Thus, the main direction is the study of interfacial phenomena at the boundary of the polymer matrix - nanofiller which leads to changes in the properties of the blend and as a result the nanocomposites acquire fundamentally new features.

The uniqueness of the nanocomposites properties intended for use in various fields primarily conditioned by their complex and special structure.

Purpose of the research

The aim of the work was to research the influence of montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture (MPM) content as well as the conditions of obtaining on thermomechanical properties of polyamide-6 nanocomposites and determine the thermophysical parameters of obtained mixtures.

Materials and methods of research

Polyamide PA6-210/310 made of (Belarus) with MFI_{230/2.16} = 19 g/10 min, melting point 488 K, density $\rho^{20} = 1.12 \text{ g/cm}^3$, relative viscosity 2.68 was applied in research. Before using the PA-6 was dried in vacuum at 363 K for 2 hours.

As a modifier for polyamide the montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture (MPM) obtained from a solution in the ultrasonic field [4, 5] with a ratio of MMT: PVP = 1: 5 was applied.

Polyvinylpyrrolidone (PVP) with a molecular weight of 12600 ± 2700 , softening point of 140-160 °C and a density at 293 K of 1.19 g/cm^3 was used to obtain the blend. Before mixing, it was dried in vacuum at a temperature of 333-343 K for 2-3 hours.

The montmorillonite (MMT) by SIGMA-ALDRICH Fluka with a surface area of 250 m²/g and pH 4-5 of grey-white color was applied.

Technical acetone (highest grade), C₃H₆O, TM "Khimrezerv" (Ukraine) was made according to TU U 20.3-37168244-002: 2014 "Organic solvents", colorless transparent liquid with a specific odor, flammable.

Benzene, chemically pure C₆H₆, colorless transparent liquid with a characteristic "aromatic" odor; boiling point 353,1 K, melting point 278,5 K, insoluble in water, toxic was used.

Method of obtaining samples from the solution. Previous studies have found that in 85% of concentrated formic acid, optimally dissolves 15% of PA-6. Complete dissolution of PA-6 in formic acid is achieved for 2...3 hours [13]. To the derived polyamide complex was added the MPM in the amount of 5, 10, 20 % of the mass relative to the mass of PA-6. The sedimentation of the resulting blends was carried out using a mixture of solvents, in particular acetone and benzene.

It was found experimentally that for the precipitation of polymer complex, the optimal ratio of solvents is 1: 1 rpm.

At the initial stage of precipitation 200 ml of a solvents mixture was applied. The resulting mixture was allowed to settle for 15 minutes. Then the top layer was removed and continued the precipitation by a mixture of solvents in the amount of 100 ml at temperature 296 K. The formed precipitate was filtered off with a water pump. The obtained polyamide complex was dried in a vacuum dryer at a temperature of 353 K for 8 hours with the subsequent increase in temperature by drying in vacuum to 378K [14, 16].

Subsequently the PA-6 with MPM polymer blend was obtained through the mechanical stirring at the room temperature using mixer of the drum type.

Thermomechanical analysis of the obtained polyamide 6 nanocomposites was conducted applying Hepler consistometer. Samples in the form of tablets of 4-5 mm thick and 11.28 mm in

diameter were prepared for testing. Measurement of deformation was conducted via indicator every 2K. The deformation of the samples ε was calculated according to the formula:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100 = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100$$

where l_0 - indicator readings without load, mm;

l - indicator readings under load, mm;

h - height of the tablet.

Thermophysical properties were studied according to ISO 306: 2004 [15]. Samples for testing are prepared in the same way as for thermomechanical analysis. The softening temperature determination was provide via pressing a cylindrical tip with a standard cross-section to a sample depth of 1 mm under a constant load (5.0 kg) while ensuring constant heating in a thermostat at 323 K for 1 hour. The temperature the tip pressing into the sample by 1 mm is an indicator of the Vick softening point.

Research results and discussion

In obtaining of nanocomposites the physical and mechanical properties are decisive in the study of changes in supramolecular structure. Morphological changes in polymer blends are closely related to the flexibility of macromolecules and the nature of the polymer matrix. Mentioned can be studied applying the method of thermomechanical analysis. In terms of our research, it allows us to determine the effect of modified montmorillonite on the manufacturability of the obtained nanocomposites from a solution based on polyamide 6.

Thermomechanical curves of nanocomposites based on PA-6 are presented in Figure 1.

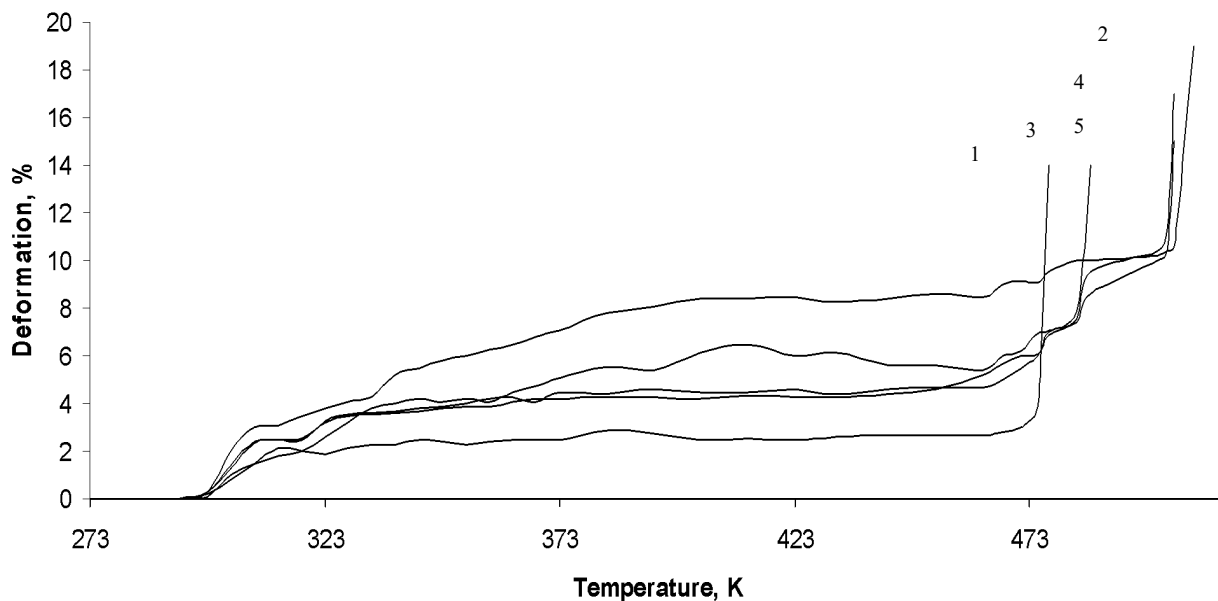


Fig 1. Thermomechanical curves of PA- 6 and its nanocomposites.

1 – PA- 6; 2 – PA- 6 + MPM 5% wt. (m.m.)^{*}; 3 – PA- 6 + MPM 5% wt. (s.)^{*};

4 – PA- 6 + MPM 10% wt. (s.)^{*}; 5 – PA- 6 + MPM 20% wt. (s.)^{*}.

(m.m.)^{*} – composite which obtained by mechanical mixing;

(s.)^{*} – composite which obtained from solution.

As you can see (Fig. 1), the nature of thermomechanical curves significantly depends on the component composition of polymer based on PA-6, primarily on the content of the modified filler. The montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture (MPM) obtained from the solution in

the ultrasonic field with the ratio of MMT: PVP components = 1: 5 was used as a modifier for polyamide [16]. It was found that with increasing filler content, the deformation of the samples becomes extreme in the temperature range of 303-343 K. Above mentioned being explained by the similarity of supramolecular structures in the systems as well as the presence of microheterogeneity and the transition layer at the interface of PA-6 - MPM. When heating polymer mixtures over 343 K a mesophase probably being formed. The last one contains hexagonal cylindrical packing in some areas.

It should be noted that during thermomechanical studies at a heating rate of 2 K/min additional transverse structuring can occur, which leads to the formation of new bridges of different lengths between molecules and linear structuring which increases the size of macrochains. At the same time, physical processes can affect the nature of thermomechanical dependencies.

Also, it can be noted that the nature of thermomechanical curves is conditioned both by the method of obtaining nanocomposites based on PA-6 and the temperature at which it occurs.

For modified PA-6 based polymer compositions the transition layer is most likely due to a change in the free volume of the system. In this case, the macromolecules of two polymers in contact with each other cannot occupy the conformations that macromolecules occupy in the volume. But at the same time, there is a possibility of macromolecules transition of one polymer in a layer of another. This, in turn, leads to a fluctuation network formed by the involvement of heterogeneous macromolecules. The fluctuation grid significantly affects the properties of the polymer mixture and depends on the flexibility of the macromolecules of these polymers. This can be explained by the fact that only a small number of segments of any macromolecule can be fixed to a certain volume, the whole macromolecule fixation has been immediately occurred. The mobility of all segments of macromolecules becomes limited. It has a significant effect on the nature of thermomechanical curves in the range of glass transition temperatures. Such behavior of the polymer, in our case, is also facilitated by the presence of the dispersed phase and the interfacial region formed between the macromolecules of polyamide 6 and MPM.

Thus, modification of polyamides in the viscous state by MPM macromolecules can, by influencing the structure of supramolecular formations in PA-MPM mixtures, regulate their technological and working properties, including thermomechanical and temperature intervals of physical transitions. Morphological features of the studied mixtures and, of course, their properties are mostly determined by the nature of polyamide and the MPM content.

Research of thermomechanical properties of polymer materials based on modified PA-6 (thermomechanical curves - Fig. 1; Vick softening point - Fig. 2 and Fig. 3), on the one hand, make it possible to determine the maximum working temperature of products and justify the technological interval of material processing as well as evaluate the working properties in a wide range of temperatures. All mentioned above give an idea regarding their supramolecular structure.

Thermomechanical studies also confirm the diversity of physical processes occurring in multicomponent systems. The thermomechanical dependences of the modified materials will be influenced by such physical processes as the modification of the filler and the derivation conditions. The Vick softening point index is one of the important characteristics of the polymer composition showing the change in properties under temperature. The influence of the composition on the thermophysical parameters of mixtures based on PA-6 are presented in Figure 2.

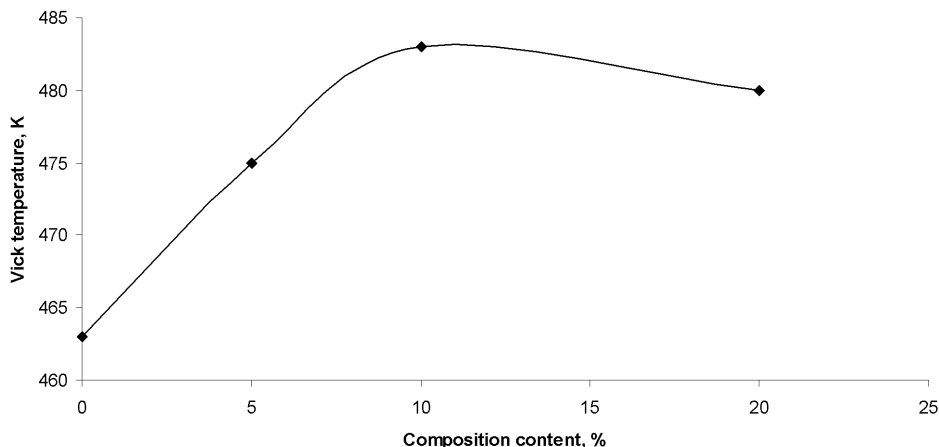


Fig.2. Influence of MPM content on thermophysical properties of compositions based on PA-6 obtained from the solution.

The adding of modified montmorillonite into the polymer composition significantly affected the Vick softening point and the temperature difference reached more than 293 K. The nanocomposite with the content of modified MPM of 10% wt. has the greatest heat resistance. Further increase in the content did not significantly affect the thermophysical indexes of polymer compositions based on PA-6. This is obviously due to the compaction of the composite structure.

Such features of the properties of modified materials, first of all, can be explained by the influence of the polymer modifier on the morphology of polymer compositions and the different nature of the interaction. This, in turn, causes significant changes in the supramolecular structure of the polymer matrix, and as a result, there are changes in the properties of polymer compositions.

Given below the diagram demonstrate the influence of derivation conditions on thermophysical properties of PA-6 modified polymer compositions Figure 3.

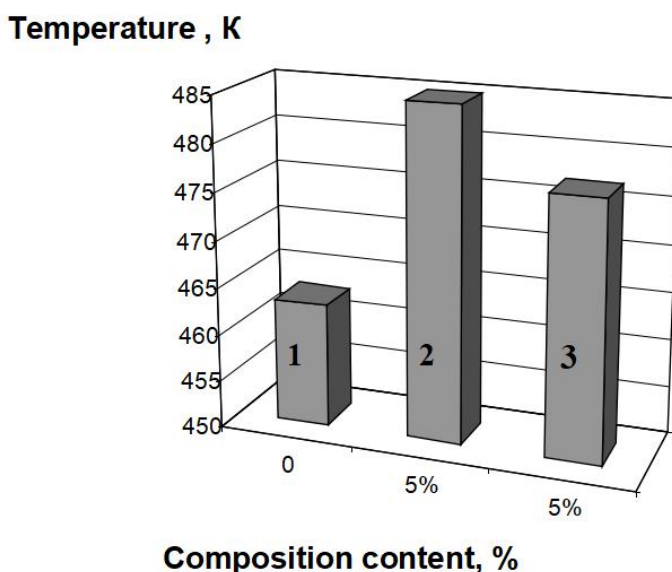


Fig.3. Vick softening point in dependence on the derivation conditions of compositions.
 1 – PA-6; 2 – PA-6+5% MPM(m.m.)*; 3 – PA-6+5% MPB (s.)*
 (m. m.)* – composite which obtained by mechanical mixing;
 (s.)* – composite which obtained from solution.

Fig. 3 illustrates that the samples obtained by the method of precipitation from solution also showed high values of Vick softening point in comparison with the initial polyamide. Thus, the value of Vick softening point was influenced by the conditions of obtaining the studied samples. Mechanically mixed composites possess the highest characteristics. It can be explained by the ordering of the supramolecular structure (reducing the size of supramolecular formations) of the polymer composite and increasing its crystallinity degree.

The obtained results can be applied to create new polyamide materials of improved thermophysical features and a complex of valuable specific properties of the material or product.

Conclusions

It was found that increasing the concentration of modified filler in PA-6 composites leads to significant change of the deformation of the samples within the temperature range of 303-343 K.

Has been studied that the nature of thermomechanical curves is determined both by the method of obtaining nanocomposites based on PA-6 and the temperature at which it occurs.

It was determined that the thermophysical parameters of nanocomposites are significantly influenced by the derivation conditions. PA-6 composites obtained by the mechanical mixing are characterized by significantly higher values.

It was found that modification of MPM with polyamide can affect the structure and properties of nanocomposites based on polyamide 6, regulate their technological and working (thermomechanical) properties, as well as temperature intervals of physical transitions, largely determined by the nature of polyamide 6 and the montmorillonite-pyrrolidone blend.

References

- [1] Gavryliuk, N.A., Prychodiko, G.P., & Kartel, M.T. (2014). "Obtaining and properties of nanocomposites based on thermoplastic polymers filled with carbon nanotubes", *Surface*, 16(21), 206 – 240. <http://dspace.nbuiv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/148056/19-Gavrylyuk.pdf?sequence=1>
- [2] Suhyi, K.M. (2013). "Technology of obtaining nanocomposites based on polyamide and organomodified montmorillonite", *Questions of chemistry and chemical technology*, vol. 5, pp. 81-88. <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2013/5/Sukhyy%202.pdf>
- [3] Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. (1998). Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chemistry of Materials*, 10(12), 3769–3771. <https://doi.org/10.1021/cm980448n>
- [4] García-López, D., Gobernado-Mitre, I., Fernández, J., Merino, J., & Pastor J. (2009). "Properties of polyamide 6/clay nanocomposites processed by low cost bentonite and different organic modifiers", *Polymer Bulletin*, 62, 791–800. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0051-1>
- [5] Burnside, S.D. & Giannelis, E.P. (1995). "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", *Chem. Materials*, 7(9), 1597-1600. <https://doi.org/10.1021/cm00057a001>
- [6] Vaia, R.A. & Giannelis, E.P. (1997). "Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment", *Macromolecules*, 30(25), 8000-8009. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9603488>
- [7] Chang, K.C., Chen, S.T., Lin, H.F., Lin, C.Y., Huang, H.H., Yeh, J.M. & Yu, Y.H. (2008). "The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes", *European Polymer Journal*, 44(1), 13-23. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/JM/C2JM16855C>

- [8] Jia, Q., Zheng, M., Shen, R., & Chen, H. (2006). "Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks", *Chinese Sci. Bulletin*, 51(3), 293-298. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001430570600365X>
- [9] Krasinskyi, V., Suberlyak, O., & Klym, Y. (2016). "Operational properties of nanocomposites based on polycaproamide and modified montmorillonite", *Acta Mechanica Slovaca*, 20(1), 52-55. <https://www.actamechanica.sk/artkey/ams-201601-0008>
- [10] Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Zemke, V., Chekailo, M. & Pankiv, M. (2021). "Obtaining of nanocomposites based on montmorillonite and polyamide in solution", *Chemistry, Technology and Application of Substances, Bulletin of the Lviv Polytechnic National University*, 4(1), 172-178. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.172>
- [11] Mishurov, D.O., Avramenko, V.L., & Brovko, O.O. (2013). "Nanocomposites based on polymers and layered silicates", *Polymer Journal*, 35(3), 217-230. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2013_35_3_4
- [12] Suberlyak, O., Baran, N., & Yatsulchak, G. (2017). "Physical and mechanical properties of films based on mixtures of polyamide and polyvinylpyrrolidone", *Physicochemical Mechanics of Materials*, 3, 93-97. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/PHKhMM_2017_53_3_15%20\(1\).pdf](http://nbuv.gov.ua/UJRN/PHKhMM_2017_53_3_15%20(1).pdf)
- [13] Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Kochubei, V., Jachowicz, T., Dulebova, L. & Zemke, V. (2020). "Nanocomposites based on polyamide and montmorillonite obtained from a solution", *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, 14(3), 192-198. <https://doi.org/10.12913/22998624/122297>
- [14] Plastics. (2004). *Thermoplastic materials determination of Vicat softening temperature (VST)* (ISO 306:2004). <https://www.iso.org/standard/33317.html>
- [15] Krasinskyi, V., Suberlyak, O., Sikora, J., & Zemke, V. (2021), "Nanocomposites based on polyamide-6 and montmorillonite intercalated with polyvinylpyrrolidone", *Polymer-Plastics Technology and Materials*, available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25740881.2021.1924201> (accessed May 31, 2021)
- [16] Levytskyi, V., Masyuk, A., Katruk, D., Kuzioła, R., Bratychak, M. jr., Chopyk, N. & Khromyak, U. (2020). "Influence of polymer-silicate nucleator on the structure and properties of polyamide 6", *Chemistry & Chemical Technology*, 14(4), 496-503. <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.496>

Increasing the energy efficiency of a rotor-pulsed cavitation heat generator using the electrohydraulic effect

Valeriy Nikolsky¹, Vadim Yaris², Andriy Palagnyuk³

1. Department of power engineering, Ukrainian State University of Chemical Technology, UKRAINE, Dnipro, Gagarin Avenue 8, E-mail: vnikols1@gmail.com

2. Department of power engineering, Ukrainian State University of Chemical Technology, UKRAINE, Dnipro, Gagarin Avenue 8, E-mail: doc.jarisva@gmail.com

3. Department of power engineering, Ukrainian State University of Chemical Technology, UKRAINE, Dnipro, Gagarin Avenue 8, E-mail: andreipalagnyuk96@gmail.com

Abstract – *The current stage of energy development is characterized by the desire to increase energy efficiency and reduce losses during energy transmission. In this regard, it is necessary to single out a stable trend - the use of energy systems as close as possible to energy consumers. A promising topic is a combined heat generation system based on the principle of rotary-pulse or vortex cavitation using the Yutkin electrohydraulic effect.*

Keywords – cavitation, Yutkin effect, heat, discharge, pressure, temperature.

Introduction

Historically, the first energy systems were centralized and typically consisted of a power generating plant and an energy transmission system including transmission lines, distribution substations, transformers and associated equipment.

The principles of centralized generation and distribution of thermal energy were also used to create centralized heating and hot water systems.

The main disadvantage of centralized systems is significant losses in energy transmission, as well as significant costs of maintenance, operation and repair of energy transmission and distribution systems.

The current stage of energy development is characterized by the desire to improve energy efficiency and reduce losses in energy transmission. In this regard, several sustainable trends can be identified:

Active use of combined, cogeneration systems of simultaneous generation of electricity and heat, along with the use of renewable energy sources and energy accumulators, contribute to increasing the efficiency of energy equipment given the reduced losses in energy transmission.

Innovative solutions for systems of decentralized heat supply and power supply of industrial and residential buildings, allow to satisfy a significant share of consumer demand.

The method of heat exchange intensification by rotation of the working medium, contributing to the effect of flow cavitation, attracts close interest. This is explained by the fact that the properties of vortex currents have a wide range of technical applications in heat power, oil refining, chemical and other equipment.

Cavitation (from Latin «cavitas» - void) is a physical process of bubble formation (cavities or voids) in liquid media with their subsequent collapse and release of a large amount of energy, which is accompanied by noise and hydraulic shocks.

One of the first researchers of cavitation processes in liquids was an Irish engineer-physicist Osborne Reynolds (1842-1912), who was engaged in scientific and technical developments in the field of hydrodynamics and hydraulics. The phenomenon of cavitation has a local character and occurs only where special conditions are created for it. Such conditions

represent an abrupt transition of a liquid from a high-pressure state to a low-pressure state, for example, passing through a Laval nozzle (Fig. 1).

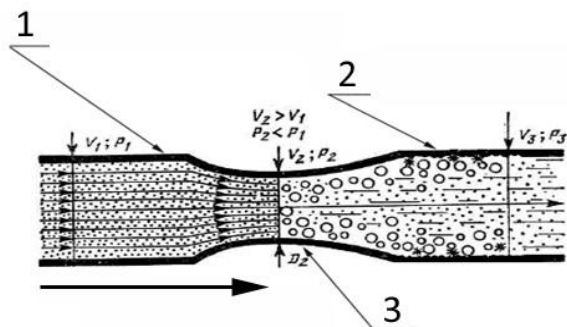


Fig. 1. The process of cavitation occurrence.

Cavitation bubbles formed in the liquid during the passage of the Laval nozzle 3 from the high-pressure region 1 to the low-pressure region 2 collapse, emit a shock wave and release a large amount of thermal energy. When a bubble up to $R = 1$ mkm collapses, up to 12 kW of energy is released at a point.

On the basis of analytical studies previously performed by the authors using mathematical modeling methods, a rotary pulse heat generator (RPHG) was created, industrially tested, and widely used in industry, which uses the effect of cavitation for decentralized heating of industrial enterprises. The energy efficiency of the device operating in industrial conditions according to the direct heat balance was 0.84.

On Fig. 2 shows a block diagram of a rotary pulse heat generator [1].

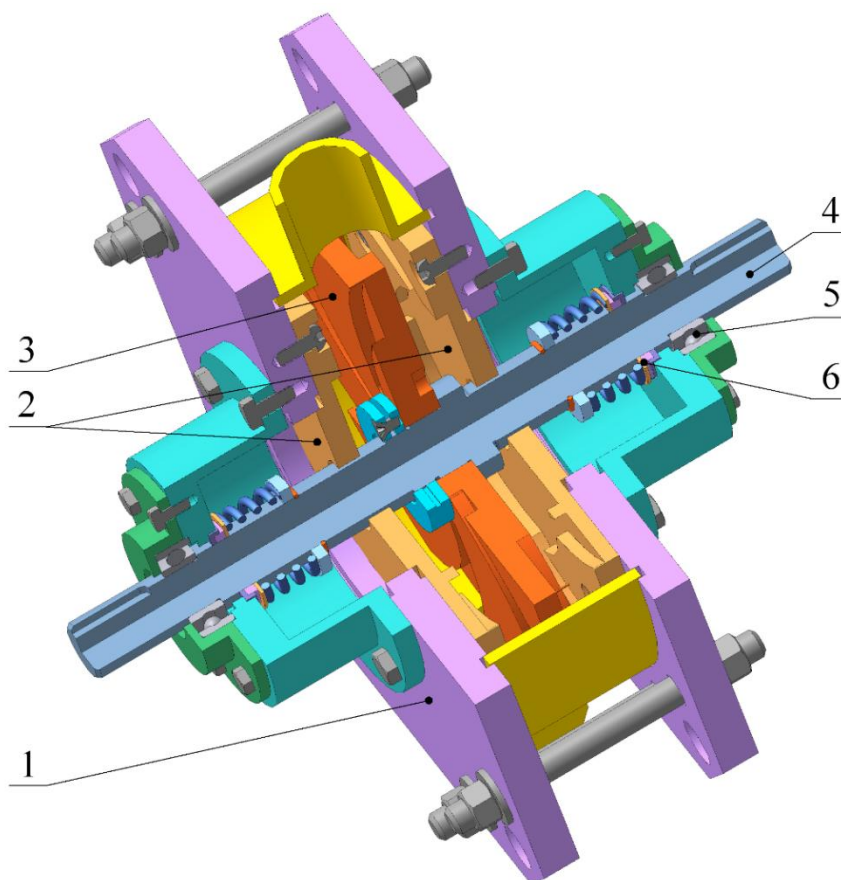


Fig. 2. Structure diagram of a rotary pulse heat generator:
 1 – rotor housing; 2 – stator disks; 3 – working disk (rotor stage); 4 – rotor shaft;
 5 – bearing; 6 – sealing.

The rotary pulse heat generator includes a housing consisting of two half-housings 1 and a stator made in the form of disks 2 fixed to the housing, working disks (rotor ladders) 3, rotor seals 4, rotation bearings 5, and a rotor shaft 6.

The principle of operation of the rotary pulse heat generator is as follows: the liquid is supplied under pressure through the inlet pipe into the rotor cavity 1, passing through the rotor channels 2, stator channels 3, working chamber 4, and exits the device through the outlet pipe. The rotor channels are periodically combined with the stator channels during rotation. When the rotor channels are blocked by the stator wall, the pressure in the rotor cavity increases, and when the rotor channel is combined with the stator channel, the pressure decreases, and a pressure pulse is propagated into the stator channel.

The fluid flow rate in the stator channel is a variable quantity. When an overpressure pulse propagates in the stator channel, a short-term underpressure pulse occurs behind it, as the rotor and stator channels are not connected.

The volume of fluid that has entered the stator channel tends to exit the channel and the inertial forces create tensile stresses in the fluid and cause cavitation.

The performance indicators of a heat generator with two stages of cavitation and a thermal system with an integrated rotary-pulse heat generator (RPHG) for heating an industrial building were experimentally obtained. These indicators are compared with the energy efficiency indicators of a thermal system based on a rotary pulse apparatus (RPA), given in Table 1 [2].

Table 1

Comparative analysis of indicators of energy efficiency of operation of the thermal system with RPA and thermal systems with RPHG

Name of parameter	Dimensionality	Designation	Value of parameters		
			RPHG with modified thermal system	RPHG with industrial thermal system	Multi-stage RPA by the data [3]
Weight of heated heat carrier	kg	M	400	400	250/340
Temperature of heating a heat carrier	°C	t°	60	59	50/45
Time of heating up to assigned temperature	min	τ	92	75	25/150
Consumed power	kW·h	N _{sp}	25	23	33/30
Efficiency of thermal work of the system	–	η	0.77	0.84	0.547/0.706

The analysis of energy efficiency indicators suggests that the thermal system with an integrated rotary pulse heat generator with a multi-stage cavitation chamber is superior in terms of energy efficiency to its corresponding foreign counterparts.

The development is a continuation of research on vortex flows and cavitation effects using more efficient technologies based on electrohydraulic shock. This will bring the efficiency of the development apparatus up to 0.9-0.95 and reduce the cost of heat production by up to 30%.

On Fig. 3 shows an existing heat generator based on the principle of cavitation for decentralized heat supply of a shopping center [1].

The heat generator is a working chamber with a variable geometry of disk channels and the diameter of the working disk (rotor stage). The heat generator is installed in the decentralized heat supply system of the shopping center (see Fig. 3). The heating medium heating temperature is 70÷90 °C. The installed power of the electric motor is 15 kW.

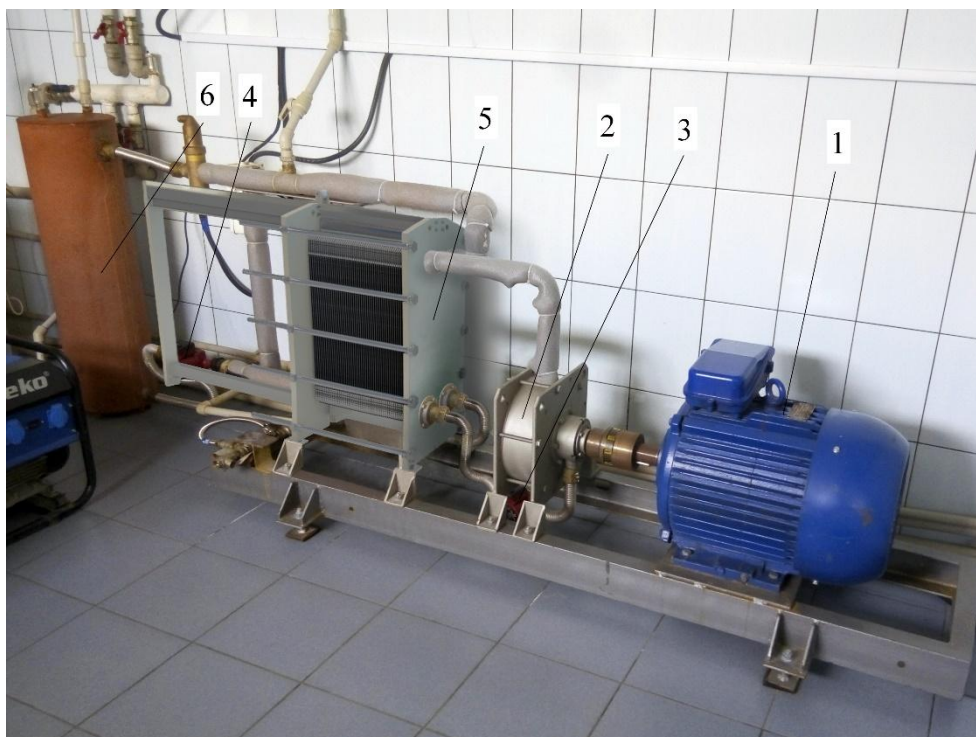


Fig. 3. Heat generator based on the principle of cavitation for decentralized heating of a shopping center: 1 – electric motor; 2 – cavitation chamber of a disk pulse heat generator; 3, 4 – pumps; 5 – plate heat exchanger; 6 – storage tank.

To produce 10 kW of thermal energy in the device under development, 1 m³ of natural gas is required at a cost of 18.53 UAH, including GTS and VAT. To generate heat with the proposed device, taking into account the Yutkin effect (short-term spark discharge in fractions of a second), energy is required 30% less than when the coolant is heated by electricity.

Since the device operates on the combined effect of cavitation and electrohydraulic effect, when a spark electric discharge occurs in the discharge chamber in the electrohydraulic expansion chamber, the pressure instantly rises, a cumulative effect occurs, and the liquid is ejected at high speed into the rotor's internal pipe system. At the same time, a rotational impulse is transmitted to the rotor, as a result of which the liquid velocity increases, the pressure drops sharply, which leads to a cavitation effect and, as a result, to heating of the liquid.

The cost of 10 kW of electricity is 26.4 UAH. In the proposed device, the energy consumption during instantaneous switching on will be 30÷35% lower than during stationary switching on of the electric motor drive. Instead of 10 kW of electricity, the consumer device

will need to consume 6÷7 kW. Thus, in the proposed device, we get thermal generation without the use of organic fuel - natural gas, without harmful emissions of pollutants into the atmosphere and saving up to 30÷35 % of electricity.

One of the most promising research topics is combined systems of generation and accumulation of thermal and electric energy, built using the principles of kinetic energy storage, rotor-pulse cavitation and the Yutkin effect.

The use of the electro-hydraulic Yutkin effect in combination with the generation of heat based on rotary pulse or vortex cavitation causes a sharp transition of the liquid from a state of high pressure to a state of low pressure and again to a state of high pressure, following the example of a Laval nozzle.

The cavitation bubbles formed in the liquid during the passage of the Laval nozzle from the area with low pressure to the area with high pressure collapse, form a shock wave, as a result, a large amount of thermal energy is generated.

The difference between the present study and the studies of other authors is that the authors of this work in their research achieve a synergistic effect of the hardware, design, and mode-technological design of the heat generating apparatus and link the energy efficiency of the apparatus with its design features.

In order to improve the conditions for the collapse of cavitation bubbles in the developed rotary-pulse heat generator, the Yutkin electrohydraulic effect is used, which consists in the formation of a short-term high-voltage electric spark discharge in a liquid medium, as a result, an electrical breakdown occurs, a powerful hydraulic shock occurs with a large local pressure (according to some sources, more than by $10^3 \div 100 \cdot 10^3$ atm), which contributes to the collapse of the cavitation.

In this case, the duration of the leading edge of the discharge current pulse varies from fractions of a microsecond to several microseconds.

An important aspect of the proposed technology is the generation of heat from environmentally friendly sources with high energy efficiency.

On Fig. 4 shows the circuit diagram of the rotary pulse heat generator.

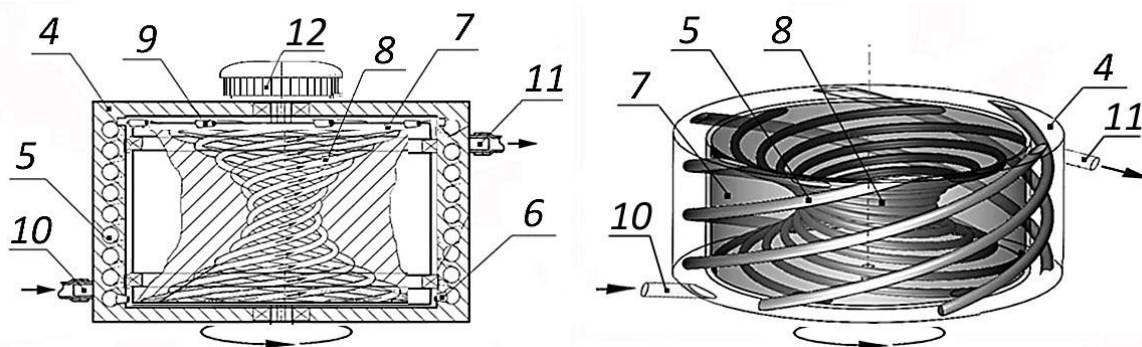


Fig. 4. Circuit diagram of the rotary pulse heat generator: 1 – main body (confuser); 2 – diffuser; 3 – brake chamber; 4 – stator body; 5 – system of internal pipes; 6 – stator nozzles; 7 – rotor; 8 – supply pipeline; 9 – rotor nozzles; 10 – inlet pipe; 11 – outlet pipe; 12 – motor generator.

The cold coolant enters the system through the nozzle 10. After the voltage is applied to the motor generator 12, the rotor number 7 starts to rotate. The coolant enters the system of internal pipes of the rotor 8, where its speed increases. Through the rotor nozzles 9, the fluid enters the stator internal pipe system 5 and then through the stator nozzles 6, the fluid flows to

the rotor internal pipe system 8. Thus, the fluid cycles between the stator 5 and rotor 7. The heated coolant is discharged through the nozzle 11.

On Fig. 5 shows a structural diagram of the application of the Yutkin electrohydraulic effect in the developed rotary-pulse heat generator [1, 4].

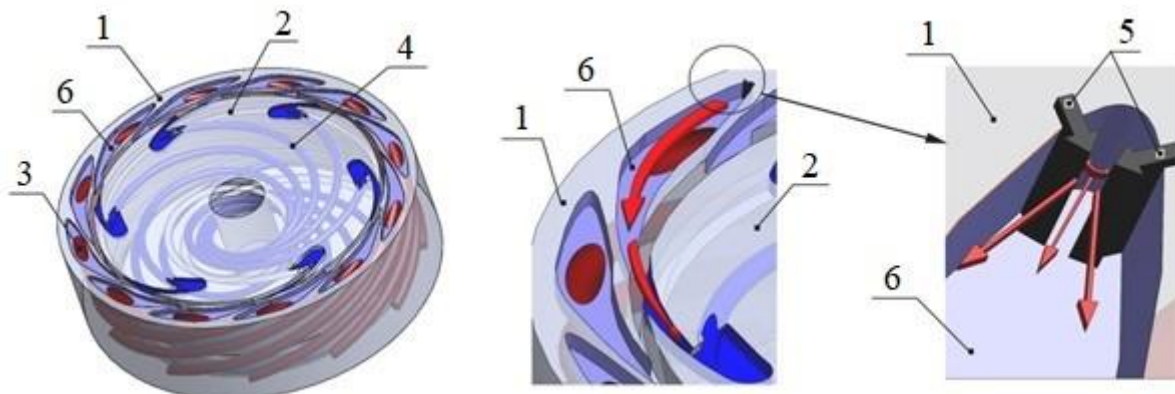


Fig. 5. Constructive diagram of the application of the electro-hydraulic effect of Yutkin in the developed rotary-pulse heat generator: 1 – stator; 2 – rotor; 3 – system of internal cavities of the stator; 4 – system of internal cavities of the rotor; 5 – arrester; 6 – working chamber.

When a spark electric discharge occurs in the arresters installed around the perimeter of the stator 1 in the expanding cavities of the rotor 2, the pressure instantly rises, a cumulative effect occurs, which significantly improves the conditions for the collapse of cavitation bubbles generated during the operation of the rotary-pulse heat generator.

As a result, thermal energy is released, the liquid is heated and fed into the heat supply system [5].

For a uniform supply of electro-hydraulic impulses, the distribution of electric arresters into groups with serial connection is provided, in accordance with the system of spark distribution of internal combustion engines (Fig. 6).

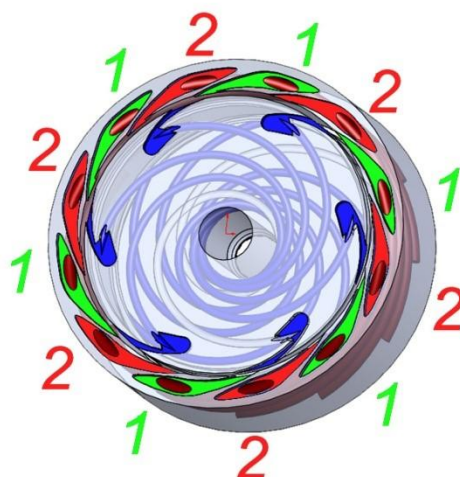


Fig. 6. Scheme of series connection of a spark discharge: group 1 – green; group 2 – red.

As an example in Fig. 6 shows the inclusion of a spark discharge in groups: group 1 (green) and group 2 (red), which are switched on sequentially.

An important aspect of understanding the proposed technology is the fact that, as a result, there is an environmentally friendly analogue of an internal combustion engine (ICE). Just as in

an internal combustion engine, the source of useful work is excess pressure, which in the case of an internal combustion engine is formed during the ignition of gasoline vapors (or analogues), and in the described case is formed in a liquid during spark action.

The rotary pulse heat generator does not emit any harmful environmental pollutants: CO, CO₂, NO_x, SO_x. It can be used in heating systems for heating liquids in residential and industrial buildings, including kindergartens, schools, boarding houses, sanatoriums, shopping centers and other public and industrial buildings.

Results

According to the results of the experiments performed in the real process, the average temperature at the outlet of the cavitation chamber of the heat generator reaches 355÷360 K, $\eta = 0.86\div 0.89$.

The proposed technology and device has a wide range of applications: in the heat and power industry, as well as in various industries and other engineering applications.

References

- [1] Nikolsky, V., Kuzyayev, I., Dychkovskiy, R., Aliksandrov, O., Yaris, V., Ptitsyn, S., Tikhaya, L., Howaniec, N., Bak, A., Siudyga, T., Jura, B., Cabana, E., Szymanek, A., & Smoliński, A. (2020). A Study of Heat Exchange Processes within the Channels of Disk Pulse Devices. *Energies*, 13(13), 3492. <https://doi.org/10.3390/en13133492>
- [2] Nikolsky, V., Oliynyk, O., Ved, V., Svetkina, O., Pugach, A., & Shvachka, A. (2018). Design and study of the energy-efficient unified apparatuses for energy-technological manufacturing. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(8 (93)), 59–65. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.132572>
- [3] Rooze J., Rebrov E. V., Schouten J. C., Keurentjes J. T. F. (2013). Dissolved gas and ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 20, Issue 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109446>
- [4] Nikolsky, V. (2021). *Modern energy efficient methods of heat generation*. GLOBEEDIT. ISBN: 978-620-0-62948-7. URL: <https://my.globeedit.com/catalogue/details/gb/978-620-0-62948-7/modern-energy-efficient-methods-of-heat-generation>
- [5] Nikolsky, V., Kuzyayev, I., Aliksandrov, O., Ved, V., Pugach, A., Yaris, V., Ptitsyn, S., & Lopatin, V. (2019). Analytical and experimental studies into the processes of hydrodynamics and heat exchange in the channels of disk pulse devices. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(8 (100)), 15–23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.174629>

TGA and DTA of composite fuel and its components

Tetiana Korinchevska¹, Viacheslav Mykhailyk²

1. Department of Heat and Mass Transfer in Heat Technologies, Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, UKRAINE, Kyiv, 2 Academician Bulakhovsky Str., E-mail: tvkorin@gmail.com

2. Department of Heat and Mass Transfer in Heat Technologies, Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, UKRAINE, Kyiv, 2 Academician Bulakhovsky Str., E-mail: mhlk45@gmail.com

Abstract – *The composite fuel and its components are studied by TGA and DTA methods: the milled peat residue after extraction of humus substances in an alkaline medium and the corn harvest residues. The temperature range and the rate of dehydration, thermal decomposition of organic and mineral substances, moisture and ash content are determined. Thermal effects of thermal decomposition of organic substances in fuel and components are estimated.*

Keywords – peat, extraction, humus substances, corn harvest residues, composite fuel, kinetics and heat of thermal decomposition.

Introduction

High prices for fossil fuels and the course for decarbonization encourage the acceleration of production of alternative fuels and peat extraction. In Ukraine, peat reserves are of industrial importance. Geological reserves amount to 2.04 billion tons, which is equivalent to 660 billion m³ of natural gas [1].

In addition to energy use, peat is widely used as a fertilizer and can be a raw material for the production of physiologically active substances based on humus substances (GS). They are used in crop production, horticulture, animal husbandry and feed production [2, 3]. The need to increase the productivity of agriculture and the use of peat as fuel raises the question of the integrated use of peat.

However, the peat from which the humus substances were extracted has a much lower calorific value and in some cases the tendency to form new phases at high temperatures, which is undesirable during ash removal. Therefore, using it directly as fuel is energetically unprofitable.

The use of such depleted peat in the energy industry requires increasing the heat of its combustion and reducing the risk of the formation of new phases during combustion, which can be solved in different ways.

The IET of NAS of Ukraine proposed a technology according to which a certain part of the peat extracted for energy needs is used for the production of GS extract. And the peat residue after GS extraction is mixed with the original peat and directed to the production of fuel in the technological line of the peat briquette plant [4].

Another, in our opinion, more effective way is the production of composite fuel with the addition of components with a higher calorific value and low ash content to the peat residue. The production of composite fuels using peat after extraction of GS from it requires the study of thermal characteristics of both the components and the fuel itself

Materials and methods

Samples of milled peat residue (MPR) after extraction of humus substances, corn harvest residues (CHR) and composite fuel from MPR and CHR in the ratio (1:1) by mass were subjected to thermal analysis. The extraction was carried out at 70°C in an alkaline medium using NaOH. Lowland milled peat from the Smolynsky deposit of the Chernihiv region was used. CHR samples were obtained from the corn harvest residues in the village of Sosonka, Vinnytsia region. The lower calorific value of milled peat is 9.7, MPR – 6.0, CHR – 14.0 MJ/kg.

The TGA and DTA methods implemented in the modernized derivatograph "Q-1000" ("MOM" company, Hungary) in the range of 21...1003 °C at a heating rate of 7.4 K/min were used in the work. The samples were placed in an open conical platinum crucible without compression. Still air was used as the surrounding medium. Aluminium oxide was used as an inert substance in the reference crucible. The collection and processing of information was carried out using the applied computer program "Derivatograph".

The analysis of thermal decomposition processes was carried out according to the data of sample mass change (TG) (Fig. 1), mass change rate (DTG) (Fig. 2) and differential thermal analysis (DTA) (Fig. 3).

Results

The process of thermal decomposition of MPR, CHR and composite fuel, as can be seen from Figures 1–3, can be conditionally divided into stages, which, according to the characteristic signs of changes in the rate of decomposition, have temperature limits (range). At the first stage, all the studied materials undergo dehydration (removal of free and bound water) [5]. At the second stage, organic substances are thermally decomposed. The third high-temperature stage is characteristic of materials containing thermally unstable mineral substances in their composition (Tables 1 and 2).

Milled peat residue. Dehydration occurs during the heating stage to 184 °C. It leads to noticeable destruction of the MPR. The maximum rate of dehydration is observed at 82 °C (Fig. 2). Dehydration is accompanied by heat absorption, represented by the endothermic peak in the DTA curve (Fig. 3).

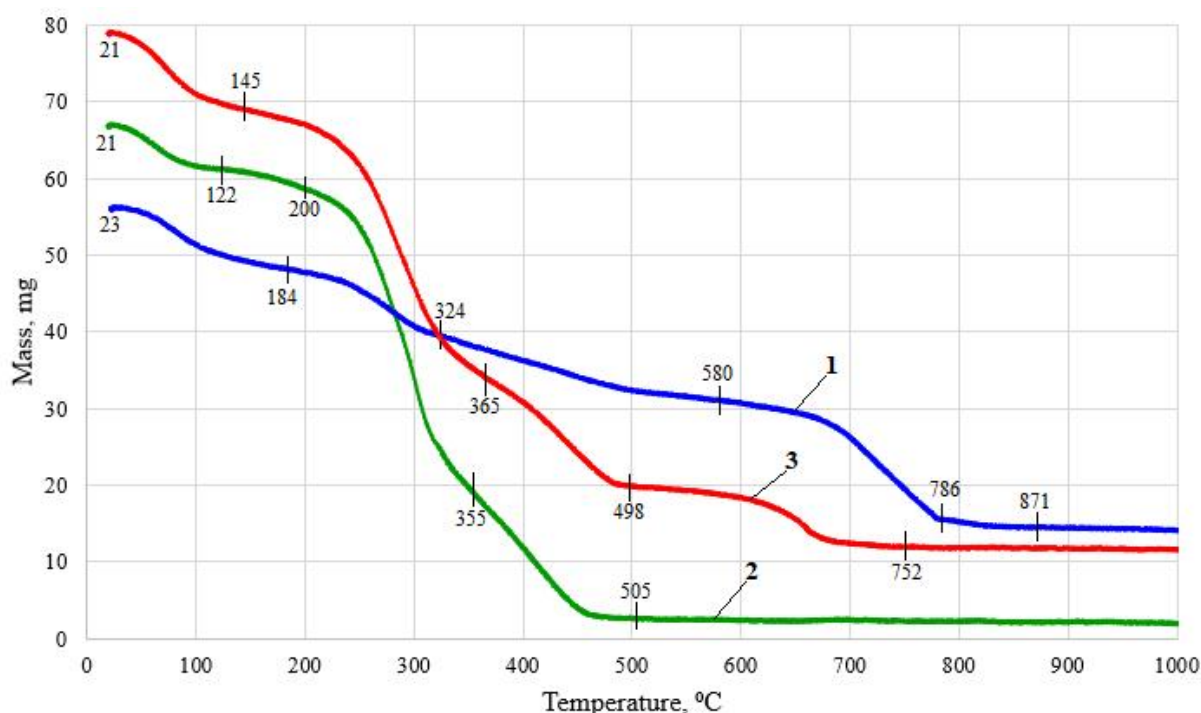


Fig. 1. Combined TG curves: 1 – MPR; 2 – CHR; 3 – composite fuel.

Thermal decomposition of organic substances begins after the removal of water and occurs with the formation of gaseous substances (DTG curve) with a maximum rate at 280 °C and heat generation (DTA curve).

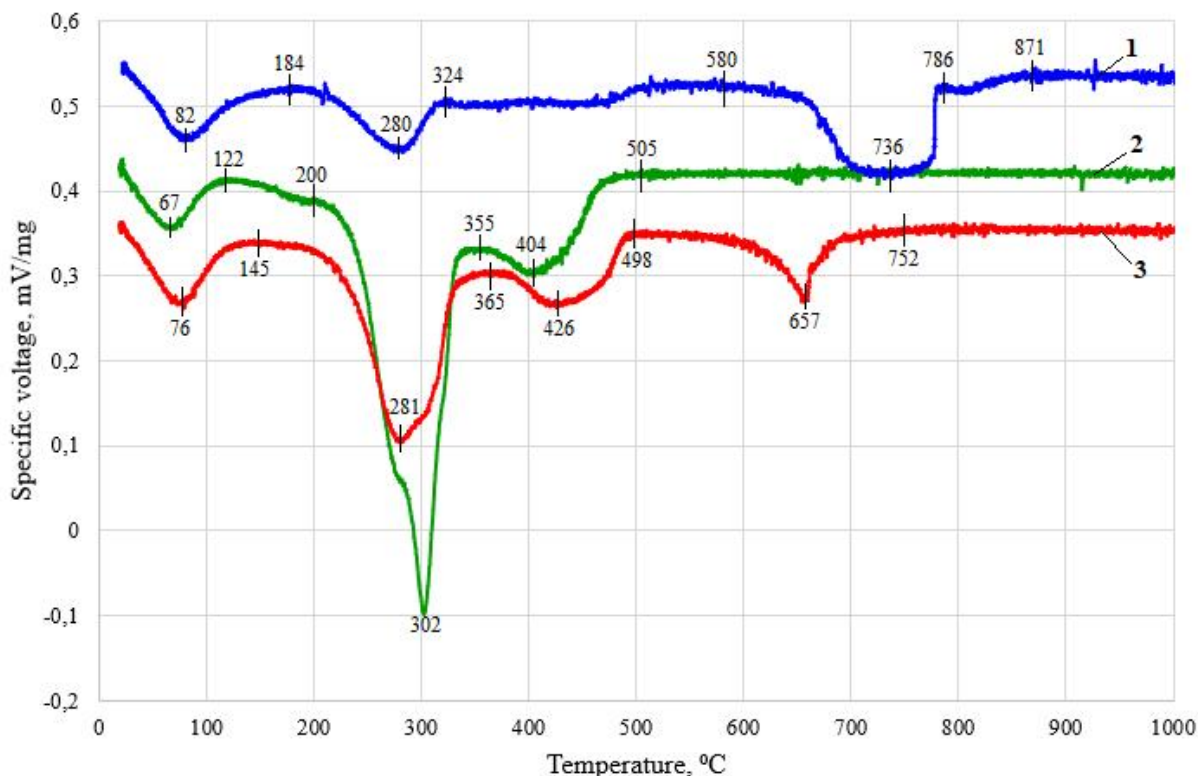


Fig. 2. Combined DTG curves: 1 – MPR; 2 – CHR; 3 – composite fuel.

As was shown in [4], treatment of peat with a NaOH solution leads not only to the formation of water-soluble salts of humic acids, but also to qualitative changes in the organic substances. Therefore, the thermal decomposition of organic substances of MPR, in contrast to the organic substances of the original peat [6], occurs in three stages in a wider temperature range. The first stage of decomposition ends at 324, the second at 580, and the third at 786 °C (Fig. 2). The highest rate of decomposition and maximum heat release is achieved (Fig. 3) in the third stage, when carbon oxidation occurs (Table 2).

Table 1

The results of determination of moisture, content of organic and mineral substances and ash content

Material	Dehydration		Thermal decomposition				Ash content % DM
			Organic substances		Mineral substances		
	range, °C	moisture content, %	range, °C	content, % DM	range, °C	content, % DM	
MPR	23–184	13,93	184–786	67,84	786–1002	2,91	29,25
CHR	21–122	8,23	122–505	95,76	505–1002	0,98	3,26
Composite fuel	21–145	12,55	145–752	82,75	752–1003	0,44	16,81

DM – dry matter

Thermal dissociation of calcium and magnesium carbonates in the composition of dolomite is observed after the completion of decomposition of organic substances in the range of 786...871 °C. It is accompanied by the absorption of heat. The endothermic peak in the DTA curve is not visible due to the scale change of the figure.

The ash content in the studied sample of MPR turned out to be quite high (Table 1).

Table 2

Kinetics of decomposition of organic substances of composite fuel and its components

Material	1st stage		2nd stage		3rd stage	
	range, °C	decomposition rate, % DM/min	range, °C	decomposition rate, % DM/min	range, °C	decomposition rate, % DM/min
MPR	184–324	0,97	324–580	0,51	580–786	1,18
CHR	122–355	2,37	355–505	1,21	–	–
Composite fuel	145–365	1,77	365–498	1,10	498–752	0,34

Corn harvest residues. Destructive changes during the thermal decomposition of CHR occur in two stages and have kinetics, which is characteristic of plant raw materials [7]. At the first stage, dehydration of the material is observed, which ends at 122 °C. The maximum rate of water removal is recorded at 67 °C (Fig. 2).

Decomposition of organic substances occurs in the range of 122...505 °C and has two pronounced stages (Table 2). At the first stage, hemicellulose rapidly degrades up to 355 °C. A sharp change in the mass of the sample occurs due to the powerful release of gaseous substances (Fig. 1). A high average rate of decomposition of the material is noted (2.37% CM/min), the maximum rate is recorded at 302 °C (Fig. 3). At the second stage (355...505°C), cellulose mainly degrades, the average rate of decomposition of the material decreases to 1.21% CM/min.

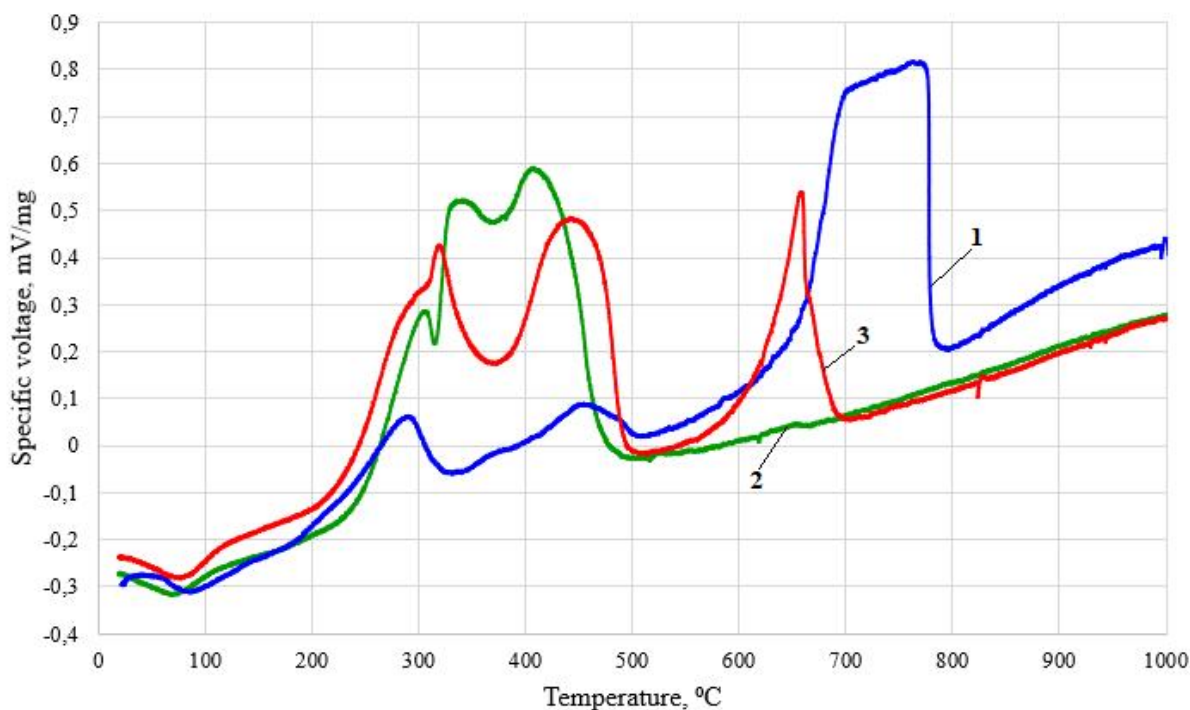


Fig. 3. Combined DTA curves: 1 – MPR; 2 – CHR; 3 – composite fuel.

At the second stage, the heat generation of thermal decomposition increases (Fig. 3) due to the higher calorific value of cellulose compared to hemicellulose [8] despite the decrease in the rate of decomposition of the material.

Compared with the MPR sample, the CHR sample has a 2.2 times higher intensity of thermal decomposition of organic substances and a 9 times lower ash content.

Composite fuel. Dehydration of the fuel is completed at 145 °C, which is 39 °C earlier than that of the MPR sample and 23 °C higher than that of the CHR sample. The maximum rate of dehydration is recorded at 76 °C (Fig. 2).

The addition of CHR to MPR leads to a narrowing of the decomposition temperature range compared to MPR. Co-decomposition of organic substances of fuel components occurs, as in MPR, in 3 stages (Table 2). However, the decomposition kinetics itself has a slightly different intensity. Compared to MPR, in the first and second stages the average rate of fuel decomposition is 1.8 and 2.1 times higher, respectively, than this one in MPR. However, in the third stage of fuel decomposition, the rate is 3.5 times lower.

The intensive decomposition of CHR in the fuel at the first stage changes the conditions for the decomposition of MPR. The heat generated during the decomposition of CHR intensifies the decomposition of MPR. The factual specific power of heat release, which is equivalent to the specific voltage (mV/mg), is higher than the one calculated based on the contributions of individual fuel components (Fig. 3). Probably, high-temperature exothermic reactions between the constituent components take place in the fuel.

According to the technique described in [9], the conditional specific thermal effect (CTE) of the thermal decomposition of organic substances of the composite fuel and its components was determined. CTE of thermal decomposition of organic substances is 918.0 for MPR, 970.0 for CHR, and 1116.0 mV·s/mg DM for composite fuel. As we can see, CTE of thermal decomposition of CHR is 5.7 % higher than the CTE of thermal decomposition of MPR. Unexpectedly, it turned out that CTE of thermal decomposition of composite fuel is 15.0 % higher than the CTE of thermal decomposition of CHR.

This fact confirms the assumption of high-temperature exothermic reactions in the composite fuel between the elementary constituents of the fuel components during simultaneous heating of the MPR and CHR.

Conclusion

The TGA and DTA methods were used to study the composite fuel and its components: milled peat residue after extraction of humic substances and corn residues.

The temperature range and the rate of dehydration, thermal decomposition of organic and mineral substances, moisture and ash content are determined.

Completion of the thermal decomposition of organic substances of the composite fuel occurs 34 °C lower than the corresponding temperature of the milled peat residue.

The overall average rate of decomposition of organic substances of composite fuel is 20% higher than the rate of decomposition of milled peat residue.

Addition of 50% corn harvest residues to the residue of milled peat allows to obtain a composite fuel with an ash content that is 1.7 times lower than the ash content of the milled peat residue.

The conditional thermal effect of thermal decomposition of organic substances of composite fuel and its components is estimated. It was found that the conditional specific thermal effect of the thermal decomposition of organic substances of the composite fuel is higher than the conditional specific heat effect of the fuel components. It is assumed that the reason for the increase in the specific thermal effect of the thermal decomposition of the composite fuel is the exothermic reactions between the fuel components.

References

- [1] Kudria, S. O. (Ed.). (2020). *Atlas enerhetychnoho potentsialu vidnovliuvanykh dzherel enerhii Ukrainy*. Kyiv: Instytut vidnovliuvanoi enerhetyky NAN Ukrainy. Retrieved from <https://www.ive.org.ua/wp-content/uploads/atlas.pdf>.
- [2] Makan, A. (Ed.). (2022). *Humus and Humic Substances - Recent Advances*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.100876>.
- [3] Pettit, R. E. (2020). *Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health*. URL: <https://humates.com/wp-content/uploads/2020/04/ORGANICMATTERPettit.pdf>.
- [4] Mykhailyk, V., Snezhkin, Y., Oranska, O., Korinchevska, T., & Korinchuk, D. (2015). Study of the thermal properties of solid residues of milled peat after the humus substances extraction. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, 37(3), 54–64. <https://doi.org/10.31472/ihe.3.2015.07>.
- [5] McBrierty, V. J., Wardell, G. E., Keely, C. M., O'Neill, E. P., & Prasad, M. (1996). The Characterization of Water in Peat. *Soil Science Society of America Journal*, 60(4), 991–1000. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000040006x>
- [6] Mykhailyk, V., Snezhkin, Yu., Mykhailyk, T., & Biakova O. (2012). Doslidzhennia termichnoho rozkladannia komponentiv kompozytsiinoho palyva na osnovi torfu ta orhanichnykh pobutovykh vidkhodiv. *Promyslova teplotekhnika*, 34(4), 67–74.
- [7] Korinchevska, T., & Mykhailyk, V. (2020). Thermal decomposition of granulated fuel from miscanthus. *Scientific Works*, 84(1), 10–15. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v84i1.1862>.
- [8] Mykhailyk, V. A., Korinchevska, T. V., Korinchuk, D. M., & Dakhnenko, V. L. (2019). Thermal analysis of granular biofuel torified in the atmosphere of its own gaseous environment. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, 41(4), 70–77. <https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2019.10>
- [9] Mykhailyk, V., Snezhkin, Yu., & Korinchuk, D., (2014). Termichne rozkladannia hranul palyva na osnovi torfu ta derevyny. *Promyslova teplotekhnika*, 36(2), 11–19.

Polyethylene packages and polyethylene terephthalate bottles - a source for chemical syntheses precursors

Tetiana Tkachenko¹, Vladyslav Sokol², Olha Haidai³, Dmytro Kamenskyh⁴,
Vitalii Yevdokymenko⁵

1. Department of Organic and Petrochemical Synthesis, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, 02094, UKRAINE, Kyiv, Academician Kukhar str. 1,
E-mail: ttv13ttv@gmail.com
2. Department of Organic and Petrochemical Synthesis, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, 02094, UKRAINE, Kyiv, Academician Kukhar str. 1,
E-mail: sokol93.dp@gmail.com
3. Department of Organic and Petrochemical Synthesis, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, 02094, UKRAINE, Kyiv, Academician Kukhar str. 1,
E-mail: gaidaj@ukr.net
4. Department of Organic and Petrochemical Synthesis, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, 02094, UKRAINE, Kyiv, Academician Kukhar str. 1,
E-mail: kam04@ukr.net
5. Department of Organic and Petrochemical Synthesis, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, 02094, UKRAINE, Kyiv, Academician Kukhar str. 1,
E-mail: vay.77@ukr.net

Abstract – The aim of our work was to investigate the possibility of obtaining precursors for chemical synthesis from polyethylene bags and polyethylene terephthalate bottles by two-stage thermolysis. It was established that the main products are gases. Based on laboratory studies, a technological scheme for an industrial reactor is proposed.

Keywords – thermolysis, polyethylene bags, polyethylene terephthalate bottles, combustible gases, hydrogen, carbon oxides, thermolysis mechanisms of polymer packaging.

Introduction

The last year forced a review of priorities regarding the sources of raw materials for the chemical industry. Refusal to purchase Russian oil, gas and chemicals poses challenges in finding alternative markets and raw materials. At the same time, from June 1, 2021, the law of Ukraine "On limiting the circulation of plastic bags in the territory of Ukraine" was signed, which limits the use of low-density polyethylene bags (PE) to improve the ecological situation in the country [1]. This is primarily because more than 13 million tons of municipal solid waste (MSW) are generated in Ukraine [2]. The share of polymer waste is 9-13% (wt.). As if a small amount. However, in Ukraine, no more than 10% of MSW can be recycled [2]. According to data [3], in the 25 years since Ukraine became independent, there has been a 17% decrease in population while the amount of municipal solid waste (MSW) has increased by 40%. Unfortunately, 90% of this MSW is still taken to landfills and proving grounds [3], which are mostly buried. This technology requires large areas of land for disposal and renders them unusable for a long time while also causing pollution. Additionally, due to military operations, the number of lands in Ukraine that will require remediation is increasing every day, making the issue of MSW processing even more pressing. At the same time, in recent decades, the number of works on the secondary processing of MSW into valuable substances and materials has been steadily growing [4-7]. Therefore, our work aimed to investigate the possibility of obtaining precursors for chemical synthesis from polyethylene bags (PE) and polyethylene terephthalate (PET) bottles.

Materials and methods

Polyethylene bags and polyethylene terephthalate bottles were chosen as polymer packaging. The last one was not chosen by chance because during its destruction, condensed "resinous" substances are formed, which are difficult to remove. It is with their help that we will control the effectiveness of the proposed laboratory installation. Fig. 1 shows that PET and PE were totally degraded at approximately 550-600 °C. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric analysis (DSC) were performed with a PT1600 TG-DTA/DSC (STA Simultaneous Thermal Analysis, LINSEIS Messgeräte GmbH, Germany). The studied samples were heated from room temperature to 800 °C at a rate of 5 °C/min. The weight of the samples was equal to 15.0 ± 0.1 mg. The research was carried out with simultaneous heating of two calorimetric cells (working and comparative) in a constant air flow. The speed of last one was 40 ml/min. Samples of pure aluminum were used as reference objects. Powders of aluminum and the studied samples were compacted in powder form and placed in platinum crucibles, each of which was installed, respectively, in the working and comparative cells of the calorimetric unit. In order to cover the selected temperature range of the research, the device was calibrated with reference substances, and the results were measured and processed. The studied sample was crushed, its components were thoroughly mixed and placed in a working, pre-weighed crucible. This crucible with the sample was installed on the rod of the working thermocouple connected to the analytical balance of the device, after which the temperature rise began. The samples were analyzed three times.

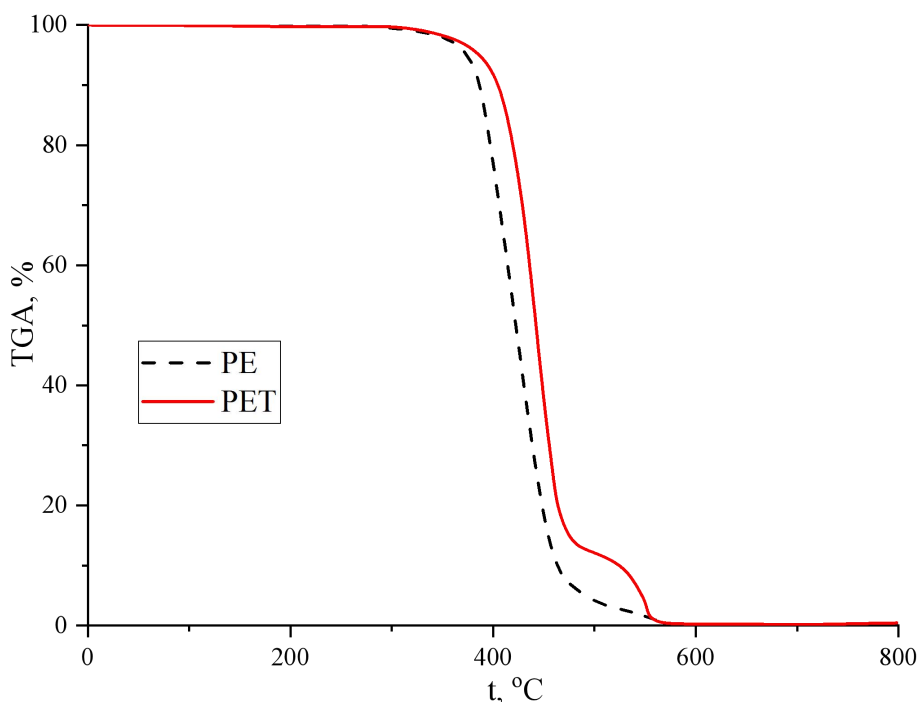


Fig. 1. Thermogravimetric analyses of polyethylene bags (PE) and polyethylene terephthalate (PET) bottles.

A laboratory installation for the thermolysis of waste was created, which allows for bypassing the stage of obtaining liquid products (Fig. 2) [8]. The installation consists of a reactor unit (Fig. 2 a), an induction unit (Fig. 2 b), a control unit (Fig. 2 c), a gas cleaning unit (Fig. 2 d) and an inductor cooling system. The reactor block (Fig. 2 a) contains a cylindrical pyrolysis reactor divided into two parts, dosing hoppers, which are made of stainless steel of the 08X17T brand (corrosion and heat-resistant analog of AISI 304), which are placed on the installation frame. The upper part of the reactor is filled with charcoal. To reduce heat loss, the reactor is

lined with alumino-silicon fiber and inserted into a quartz cylinder. Temperature measurement and process control was ensured by informative temperature sensors connected to the control unit (Fig. 2c). The induction unit (Fig. 2 b) provides fast uniform heating and maintains the set temperature of the reactor with high accuracy (± 0.5 °C) in the range from 700 to 1000 °C. According to the research results [9], it turns out that with an increase in the rate of temperature rise, the heat (energy) consumption for breaking C-C bonds and energy for the transition of molecules from the melt to the vapour phase decreases. It is for this reason that rapid heating of the reactor is desirable. The process is two-stage. In the first stage, polymer waste gasification was performed at a temperature of 750 °C for 90 seconds. The installation was blown with inert gas. The formed gases were passed through a layer of charcoal to trap tar. The second stage of the process consisted of the regeneration of the above-mentioned sorbent by heat treatment at 1000 °C under atmospheric pressure conditions. The gases formed at each stage were separately sent to gas chromatographic analysis. The composition of gases, the amount and change in the mass of raw materials and sorbent before and after each stage of the process were determined.



Fig. 2. Experimental pyrolysis installation manufactured by the German company Linn High Them [8].

The qualitative and quantitative composition of the formed gases and liquid products was determined by the gas chromatography method. Gas chromatographic analysis of inorganic gases (H_2 , CO, CO_2) and methane was carried out on a chromatograph Chrom-5 (Czech Republic) with a detector for measuring the thermal conductivity of gases. For the analysis of light gases, stainless steel 1.5 m long and 3 mm internal diameter, filled with a sorbent: activated charcoal of the SKT brand with a fraction of 0.25–0.50 mm, impregnated with a 10% $NiSO_4$ solution. The carrier gas is argon, the flow rate of which was 20 ml/min. The temperature of the columns thermostat and the detector is 100 °C, the evaporator temperature – 120 °C, and the detector current – 40 mA. Hydrogen analysis was carried out on a glass chromatographic column with a length of 1.5 m and an internal diameter of 3 mm, filled with pre-fired CaA zeolite with a fraction of 0.25–0.50 mm. The carrier gas is argon, the flow rate of which was 30 ml/min. Analysis temperature – 60 °C, evaporator temperature – 120 °C, detector current – 80 mA. The gas sample was introduced into the chromatographic column through a calibrated loop using a dosing tap. The sample volume was 0.37 ml. Analysis of organic reaction products was carried

out on a chromatograph “Agilent Technologies 7890A” (Agilent, USA) which was equipped with a flame ionization detector and using a DB-624 UI quartz capillary column with a length of 60 m and an internal diameter of 0.32 mm in a combined temperature regime (isothermal - 10 minutes at 40 °C, then programming the temperature from 40 to 250 °C at a speed of 5 degrees/min). Samples were introduced into the column with a microsyringe with a capacity of 1.0 µl. Processing of the analysis results was carried out according to the areas of chromatographic peaks by the method of internal normalization using calibration coefficients.

Results

Fig. 3 presents the distribution of products depending on the original polymer packaging. As can be seen from the diagrams shown in Fig. 3, these product ratios depend on the starting polymer. However, gases are the main component (more than 60% (wt.)) during its thermolysis.

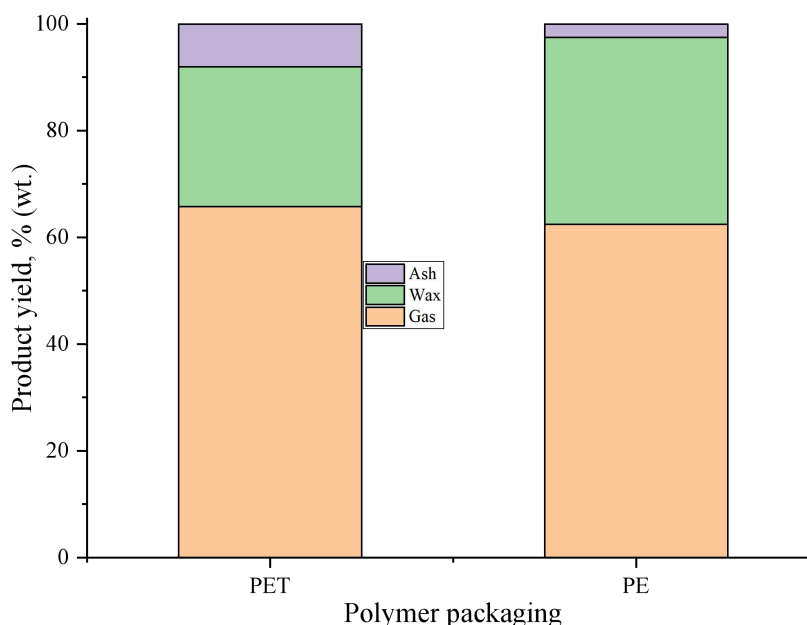
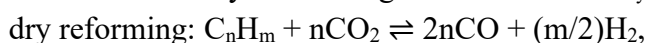
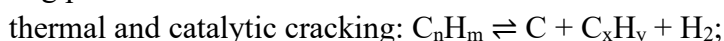


Fig.3. Comparison of thermolysis products of different packaging containers.

The analysis of the gas phase showed that during the thermolysis of PE the main combustible gases C_1 - C_3 and hydrogen are present, which indicates the perspective of such raw materials in the direction of obtaining substances that can be used as raw materials for the chemical industry, as well as as high-energy fuel (Fig. 4). At the same time, different gases are predominant at each stage. Thus, during the thermolysis of PE, a little more than 40% (wt.) of C_2 hydrocarbons and ~15% (wt.) C_1 and C_3 are formed at the first stage. This composition of the gas fraction can be explained by the nature of the polymer and the mechanism of its destruction (Fig. 5), which is in good agreement with known literature data [10-12]. Resinous substances formed after the depolymerization of polyethylene are adsorbed on the carbon material and in the second stage during thermolysis lead to an increase in the concentration of H_2 . A sharp increase of the latter in the second stage can be explained according to the works [13] by the course of the following processes:



where the C_nH_m are the tar molecules or coke on active carbon and C_xH_y – represents hydrocarbons with lower carbon numbers than those of C_nH_m . In favour of the proposed mechanisms of thermolysis, the presence of CO in the amount of ~15% (wt.) against ~1% (wt.) at the first stage testifies. At the same time, in the second stage, but in much smaller quantities,

further thermal destruction of hydrocarbons is observed according to the mechanism shown in Fig. 5.

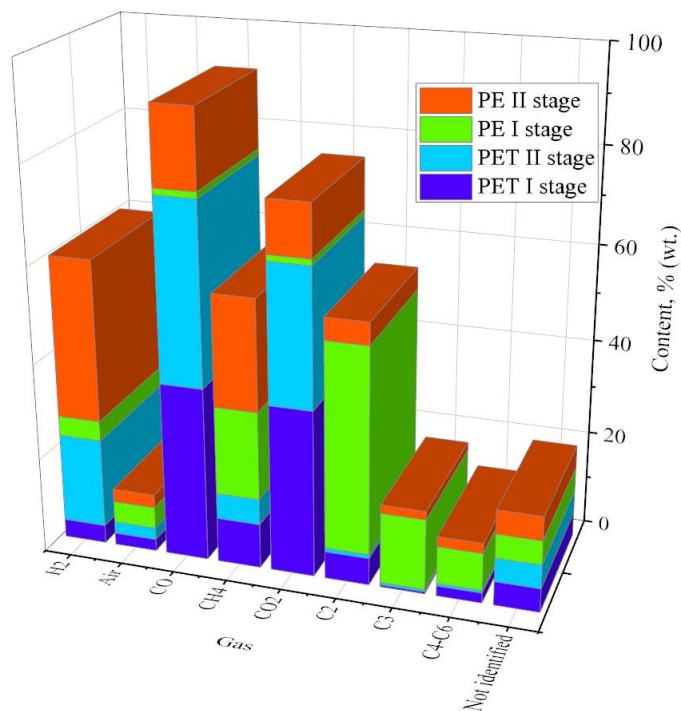


Fig. 4. Gases composition after polymer packaging's thermolysis.

At the same time, during the thermolysis of PET, the predominant gases in both stages are carbon oxides (Fig. 4), which is primarily due to the nature of the studied polymer packaging. For a better understanding of the process of thermolysis of PET waste, in Fig. 4 presents the mechanism of its depolymerization known from the literature [14], which is not desirable under the conditions of a low-carbon economy. The formation of resinous substances (Fig. 3) may have been facilitated by the structural characteristics of PET, which has an aromatic ring in the repeating unit and is very difficult to decompose during gasification due to its high thermal stability. The main products of PET decomposition are aromatic compounds such as benzoic acid, terephthalic acid and monomethyl terephthalate [14]. Such aromatic compounds can further decompose with the formation of benzene and toluene, which later condense to coke-like compounds on a carbon sorbent (Fig. 6). The methylene group of PET ethylene glycol can produce aliphatic hydrocarbons in the source gas, which explains their presence in the reaction products in the gas phase at both stages of thermolysis (Fig.4).

The fact that at the second stage of gasification the content of carbon monoxide is somewhat higher compared to dioxide in the gas phase (Fig. 4) attracts attention. According to known literature data [14], this is caused not only by the cracking and reforming of resinous and coke-like compounds sorbed on a carbon sorbent but also by the interaction between CO₂ and C of these substances according to the following reaction:



As can be seen from the figures shown in Fig. 5 data, the mixture of gases during the thermolysis of PE is optimal for the carbon oxides hydrogenation processes into hydrocarbons, alcohols, and ethers [15]. At the same time, during the thermolysis of PET, carbon oxides are the main ones. The ratio of hydrogen to carbon oxides is not optimal for use in the carbon oxides hydrogenation processes. It's necessary to additionally find a hydrogen source. Carbon oxides can later be used for the hydrogenation reaction, as well as for PE when hydrogen is added to them.

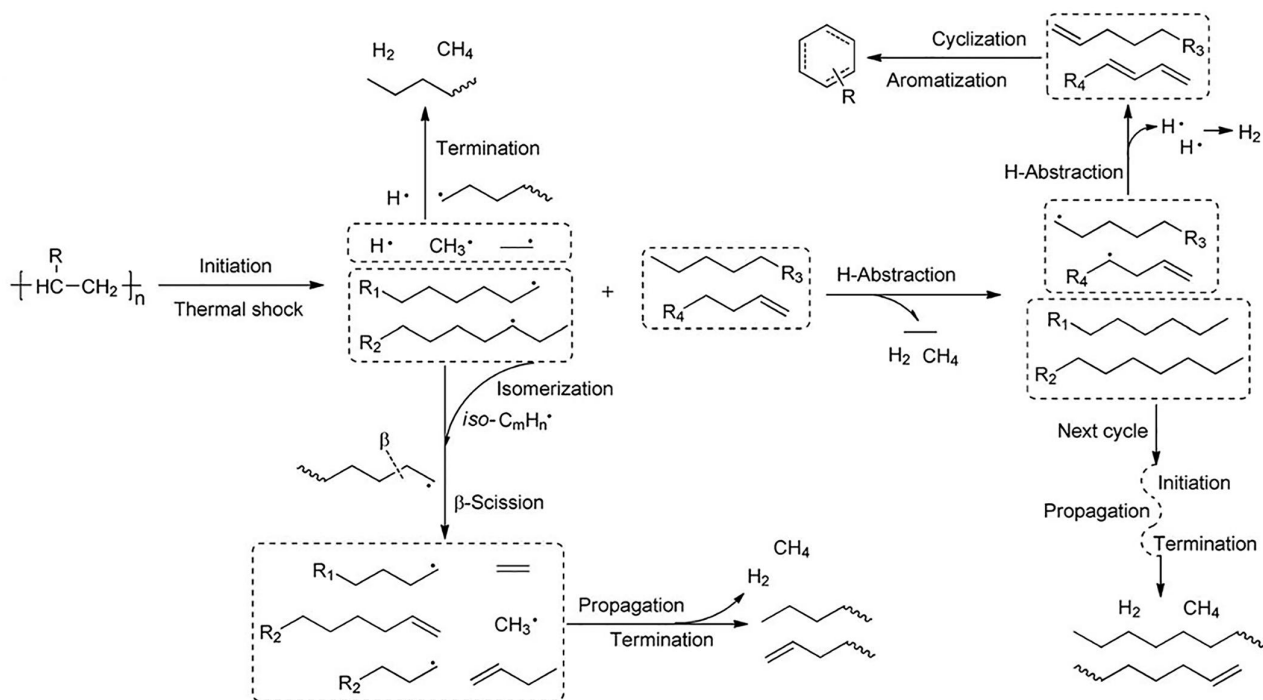


Fig. 5. A possible mechanism of PE depolymerization [12].

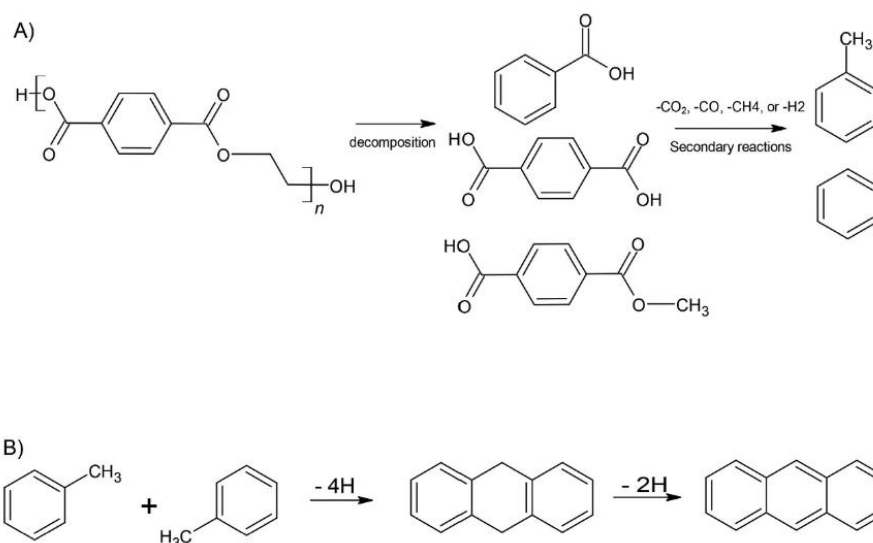


Fig. 6. A possible mechanism of PET depolymerization [14].

Based on the analysis of laboratory studies on the thermolysis of polymer packaging, we have proposed a technological scheme for an industrial installation of continuous action (as shown in Figure 7). First, the raw materials are prepared by grinding to the required fraction and fed into the hopper. They are then dosed through the rotor valve into the fast pyrolysis reactor. The solid carbon residue from the reactor is continuously discharged through the sluice gate into a container with water. The container is then sent to geocontainers for dehydration using a screw discharger [16]. The vapour phase from the reactor enters the elevator reactor with charcoal. Here, the sorbent and gases are mixed in a suspended state. Separation takes place in a separator, and gradual carbon addition occurs as the latter is gradually transferred from the solid phase to the gas phase. The vapour phase from the reactor enters the refrigerator, and after cleaning, the gas is directed to the consumer.

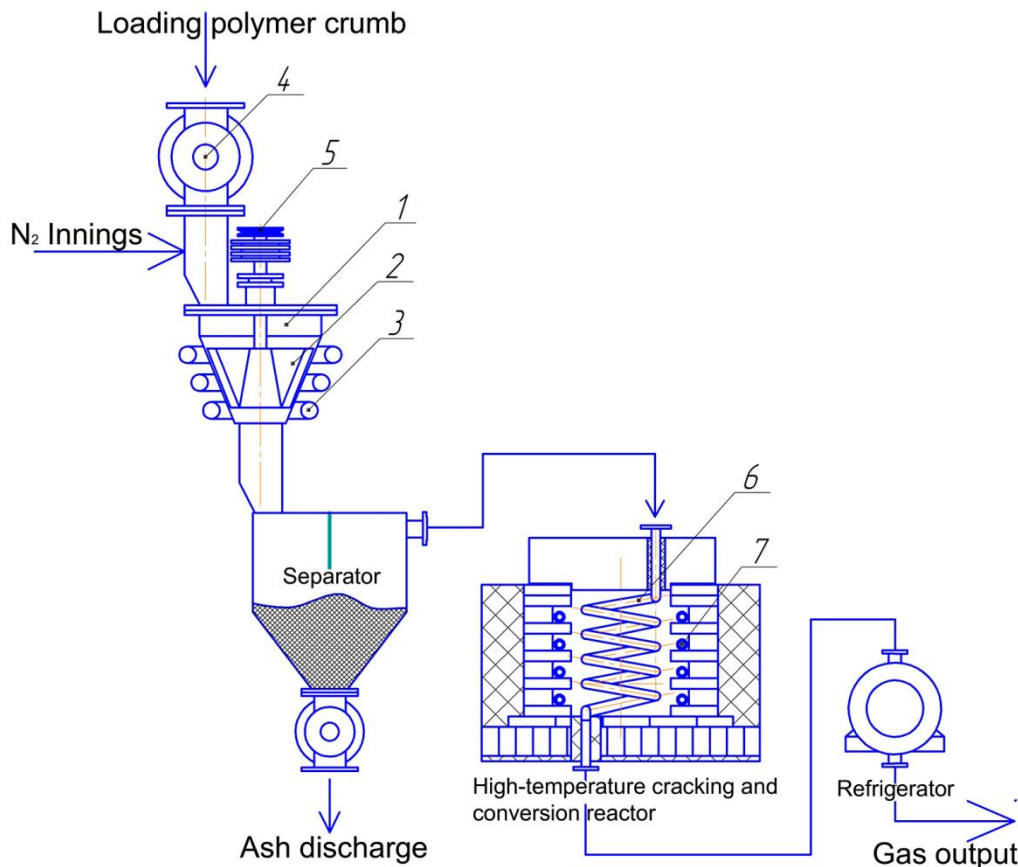


Fig. 7. Technological scheme of the research and industrial installation: 1 – fast pyrolysis ablation reactor; 2 – reactor rotor – helical gear; 3 – reactor inductor; 4 – rotor-valve loading polymer crumb; 5 – reactor rotor drive pulley; 6 – retort with charcoal; 7 - electric heaters.

In the installation proposed in Figure 7, it is possible to carry out thermolysis of not only PE and PET but also solid waste after removing metal, glass, and ceramics. These raw materials can be supplied to the installation separately or as a mixture.

Conclusions

Thus, we have proposed a two-stage disposal method of PE bags and PET bottles. The formed products composition of polymer packaging thermolysis was analyzed. The influence of the raw materials chemical composition on the reaction products was clarified, and the chemistry of the processes occurring during their thermolysis was also considered.

Acknowledgements

We thank the Armed Forces of Ukraine for safety to carry out this work. This work was only possible thanks to the resilience and courage of the Ukrainian Army.

References

- [1] Verkhovna Rada of Ukraine (2021) *About limiting the circulation of plastic bags in the territory of Ukraine*. Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1489-20#Text>.
- [2] IFC (2015) *Solid household waste in Ukraine: DEVELOPMENT POTENTIAL. Scenarios of the development of the field of solid household waste management*. Retrieved from https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/region_ext_content/ifc_external_corporate_site/eur+ope+and+central+asia/resources/2015ukrmunicipalsolidwastedevelopmentpotential
- [3] Shylovykh, T.B. (2018). *Utylizatsiya upakuvan': Navchal'nyy posibnyk z navchal'noyi dystsypliny [Elektronnyy resurs] : navch. posib. dlya stud. shcho navchayut'sya za*

- prohramoyu pidhotovky mahistriv z haluzi znan' 13 – Mekhanichna inzheneriya; spetsial'nosti 131 – «Prykladna mekhanika», spetsializatsiyi «Inzhynirynh, komp'yuterne modelyuvannya ta proektuvannya obladnannya pakuvannya». KPI im. Ihorya Sikors'koho. Retrieved from https://cpsm.kpi.ua/Doc/util_pack_posibn.pdf
- [4] Nyika, J., & Dinka, M. (2022) Converting solid waste materials to Energy: A review. *Materials Today: Proceedings*, 57(2), 964-968.
- [5] Matsakas, L., Gao, Q., Jansson, S., Rova, U, & Christakopoulos, P. (2017) Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals *Electronic Journal of Biotechnology*, 26, 69-83. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.01.004>.
- [6] Jina, K., Vozkab, P., Kilazb, G., Chenc, W.-T., & Wang, N.-H. L. (2020) Conversion of polyethylene waste into clean fuels and waxes via hydrothermal processing (HTP) *Fuel*, 273(1), 117726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117726>
- [7] Bora, R. R., Wang, R., & You, F. (2020) Waste Polypropylene Plastic Recycling toward Climate Change Mitigation and Circular Economy: Energy, Environmental, and Technoeconomic Perspectives *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8(43), 16350-16363.
- [8] Pavluik, O.V., Baran, M.M., Kamenskyh, D.S., Tkachenko, T.V., & Yevdokymenko, V.A. (2022) Waste paper is an alternative source of valuable materials and substances. In M. S. Mal'ovanoho (Eds.), *Sustainable development: environmental protection. Energy saving. Balanced nature management* (pp. 300-322). Kyiv: Yarochénko Ya.V. <https://doi.org/10.51500/7826-23-0>
- [9] Rogozina, A.A., Koptelov, I.A., Matveev, A.A., Koptelov, A.A., & Yushkov, E.S. (2017) The heat of polyethylene thermal decomposition. *Plastic masse.* (9/10), 30-32.
- [10] Cheng, L., Jing, G, Yazhuo, W., Jun, Z., Haoran, Y., & Yong, C., (2020). Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123866>
- [11] Kai, J., Petr, V., Gozdem, K., Wan-Ting, C., & Nien-Hwa Linda, W., (2020). Conversion of polyethylene waste into clean fuels and waxes via hydrothermal processing (HTP). *Fuel*, 273, 117726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117726>
- [12] Wang, C., Lei, H., Qian, M., Huo, E., Zhao, Y., Zhang, Q., & Ruan, R. (2020). Application of highly stable biochar catalysts for efficient pyrolysis of plastics: a readily accessible potential solution to a global waste crisis. *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 4614-4624. <https://doi.org/10.1039/D0SE00652A>
- [13] Jeong, Y.-S., Park, K.-B., & Kim, J.-S. (2020). Hydrogen production from steam gasification of polyethylene using a two-stage gasifier and active carbon. *Applied Energy*, 262, 114495. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114495>
- [14] Choi, M.-J., Jeong, Y.-S., & Kim, J.-S. (2021). Air gasification of polyethylene terephthalate using a two-stage gasifier with active carbon for the production of H₂ and CO. *Energy*, 223, 120122 <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120122>
- [15] Baran, M.M., Himach. N.Yu., Tkachenko. T.V., Kamenskyh. D.S., & Yevdokymenko. V.O. (2022) Methods of Mechanochemical Activation of Industrial Hydrogenation Catalysts of Carbon Oxides. *Proceeding book of IV. International Agricultural, Biological & Life Science Conference AGBIOL 2022*. Edirne, Turkey. 828-843.
- [16] Kashkovsky, V.I., Yevdokymenko ,V.O., Kamenskyh, D.S., & Yevdokymenko, A.N. (2014). Method of Sewage Sludge Dewatering with the Use of GEOTUBE Technology Elements at the Bortnichy Aeration Station. *Sci. Innov.* 10(1). 30-40. <https://doi.org/10.15407/scine10.01.030>

Adsorption removal of surfactants from wastewater: a review of adsorbents and mechanisms

Vira Sabadash¹, Oleh Konovalov², Jaroslaw Gumnitsky³

1. Department of Ecology and Sustainable Environmental Management, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery str., 12, Lviv, 79013, E-mail: virasabadash@gmail.com
2. Department of Ecology and Sustainable Environmental Management, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery str., 12, Lviv, 79013, E-mail: oleg.v.konovalov@lpnu.ua
3. Department of Ecology and Sustainable Environmental Management, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery str., 12, Lviv, 79013, E-mail: jgumnitsky@ukr.net

Abstract – *The article presents case studies and applications of surfactant removal through adsorption. The potential innovations in surfactant removal technology and the limitations of this method were presented. The results of adsorption in surfactant removal were discussed. The insights into the ongoing efforts to address surfactant-related pollution were provided.*

Keywords – adsorption, interphase surphase, wastewaters, surfactant.

Introduction

Surfactants, a ubiquitous component in wastewater, pose a significant environmental challenge due to their adverse effects on aquatic ecosystems. This article comprehensively reviews the adsorption removal of surfactants from wastewater, focusing on adsorbents and the underlying mechanisms. As an efficient and versatile method, adsorption is examined deeply, highlighting its vital role in mitigating surfactant pollution. The types of adsorbents, including activated carbon, zeolites, and clays, are explored along with their distinct properties and advantages. Mechanisms underlying surfactant adsorption are elucidated, encompassing physical and chemical interactions. Factors affecting adsorption efficiency, such as pH, temperature, initial surfactant concentration, and contact time, are discussed, emphasizing the need for optimizing these parameters in wastewater treatment. Adsorption isotherms and kinetics models are employed to comprehend adsorption behaviour and rate better.

Literature review

The importance of surfactant removal from wastewater cannot be overstated, as surfactants can have significant and detrimental effects on both the environment and public health. Surfactants can have severe environmental consequences when discharged into natural water bodies. They can disrupt the surface tension of water, affecting aquatic organisms such as fish, insects, and amphibians. This disruption can impair their ability to breathe, move, and feed, reducing biodiversity and ecological imbalances. Surfactants can impair water quality by causing foaming and turbidity [1]. This can hinder water use for various purposes, including drinking, industrial processes, and agriculture. Poor water quality can also lead to the growth of harmful algae and pathogens, affecting human health and ecosystems. Some surfactants are associated with health risks. For example, certain anionic surfactants can degrade into harmful byproducts, like carcinogenic nitrosamines. Thus, the presence of surfactants in drinking water sources is a public health concern [2].

Surfactants, or surface-active agents, play a crucial role in various industrial and household applications, including detergents, cleaners, and personal care products. While they serve essential purposes in these products, they can also find their way into wastewater, posing environmental challenges. Here are some of the most popular surfactants and their familiar sources in wastewater [3]:

Anionic Surfactants:

Common Sources: Anionic surfactants are among the most widely used in detergents and cleaners. Sodium lauryl sulfate (SLS) and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) are common examples. These surfactants are prevalent in domestic wastewater due to their presence in dishwashing detergents, laundry detergents, and shampoos.

Cationic Surfactants:

Common Sources: Cationic surfactants, such as benzalkonium chloride and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), are commonly found in fabric softeners, disinfectants, and personal care products like conditioners and antiseptic mouthwashes. These products can introduce cationic surfactants into wastewater.

Nonionic Surfactants:

Common Sources: Nonionic surfactants are frequently used in various applications due to their mild and versatile nature. They are found in laundry detergents, dishwashing detergents, cosmetics, and some pharmaceuticals. Common examples include alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Nonionic surfactants are often detected in domestic and industrial wastewater.

Amphoteric Surfactants:

Common Sources: Amphoteric surfactants, like betaines and amphoterics, are used in personal care products, shampoos, and conditioners, providing a combination of cleaning and conditioning properties. These products can introduce amphoteric surfactants into wastewater.

Fluorinated Surfactants:

Common Sources: Fluorinated surfactants, including perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), have been used in various industrial processes and consumer products. These compounds can enter wastewater from industrial discharges, as well as the use of products with stain and water-resistant coatings.

Biosurfactants:

Common Sources: Biosurfactants are produced by microorganisms and can enter wastewater through various routes. While they are considered more environmentally friendly than synthetic surfactants, they can still contribute to surfactant content in wastewater, particularly in certain industrial processes.

Agricultural Surfactants:

Common Sources: Surfactants are used in agriculture as adjuvants to enhance the effectiveness of pesticides and herbicides. These agricultural surfactants can end up in surface water and groundwater through runoff and leaching, especially after rainfall or irrigation.

Industrial Discharges: Besides the sources mentioned above, various industries, including textiles, pulp and paper, and petrochemicals, use surfactants in their processes [4]. Effluents from these industries can contain a wide range of surfactants that eventually enter wastewater.

Efforts to manage and reduce surfactant pollution in wastewater often involve the implementation of effective treatment technologies, including adsorption, coagulation, flocculation, and advanced oxidation processes. Proper wastewater treatment is essential to mitigate the environmental impact of surfactants and ensure the protection of aquatic ecosystems and water quality [5].

Surfactants can disrupt the performance of wastewater treatment plants by interfering with biological processes, such as activated sludge systems. This disruption may lead to increased treatment costs and the release of inadequately treated effluent into the environment. Surfactants that remain in treated wastewater can be discharged into rivers, lakes, and oceans, causing

contamination in the receiving waters [6]. This contamination may accumulate over time, leading to long-term environmental damage. Many countries have stringent regulations governing the discharge of surfactants into water bodies. Failure to comply with these regulations can result in fines, penalties, and legal actions against industries and municipalities [7]. Removing surfactants from wastewater is essential for maintaining the sustainability and health of aquatic ecosystems. By reducing the environmental burden of surfactants, we contribute to the conservation of natural resources and the protection of aquatic life. In some cases, surfactants can be recovered and recycled, particularly in industrial processes. Effective removal of surfactants can facilitate resource recovery and promote sustainability [8].

Surfactant removal from wastewater is critical for preserving the environment, safeguarding water quality, protecting public health, ensuring the proper operation of wastewater treatment facilities, and complying with regulatory requirements. Efforts to mitigate surfactant pollution play a crucial role in sustainable water management and environmental protection [9, 10]. Adsorption is a versatile, efficient, and cost-effective method for surfactant removal from wastewater. Its ability to selectively remove surfactants, its compatibility with various adsorbents, and its minimal environmental impact make it a preferred choice for mitigating surfactant pollution in water treatment processes.

Methodology

To assess the adsorption capacity of zeolite concerning surfactants, we initiated a controlled experiment. Specifically, 200 cm³ of sodium dodecyl sulfate solutions, meticulously prepared using distilled water and spanning a range of initial concentrations ($C = 0.025 - 3.5$ mg/dm³), were introduced into glass flasks. These concentrations mirrored the levels of surfactants typically encountered in both municipal and industrial wastewater systems.

Subsequently, approximately 1 gram of the zeolite sorbent was added to each flask, ensuring uniformity in the experimental setup. The flasks were securely sealed and placed in a controlled environment, where they were subjected to periodic agitation over a two-day duration at a constant temperature of +20°C. This allowed for ample time for the adsorption process to occur.

Following this incubation period, the sorbent was meticulously separated from the solution. The remaining liquid was subjected to a thorough analysis of its surfactant content, employing a photometric method by established protocols [4,6]. The outcomes of this experiment are presented in subsequent sections, shedding light on the efficiency of zeolite as an adsorbent for surfactants.

Experimental

The research focused on employing the adsorption method for surfactant removal, particularly for the elimination of trace concentrations of pollutants. As sorbents in this study, activated carbon, known for its capability to adsorb carbon radicals, and zeolites were selected. Sodium dodecyl sulfate, being an anionic surfactant, possesses inherent surface-active properties.

The interaction of surfactant molecules with surfaces is a complex and fundamental phenomenon with significant implications in various fields, including chemistry, physics, and materials science. Surfactants, or surface-active agents, are molecules that possess both hydrophilic (water-attracting) and hydrophobic (water-repelling) components. This unique structure enables surfactants to interact with surfaces in distinctive ways, allowing them to alter interfacial properties and stabilize emulsions, foams, and micelles.

The understanding of surfactant-surface interactions is crucial in various industrial processes, including cleaning, detergency, cosmetics, and pharmaceuticals. Tailoring surfactant molecules to interact optimally with specific surfaces can enhance the performance of these products. The interaction of surfactant molecules with surfaces is a multifaceted and dynamic process underlies numerous natural and industrial phenomena. This behaviour is rooted in the dual nature of surfactants, allowing them to modify interfacial properties and influence the stability and behaviour of systems involving different phases. Understanding these interactions is essential for optimizing processes, improving product formulations, and advancing scientific knowledge.

Experimental investigations into alterations in surface tension during the adsorption of surfactants were exclusively conducted on activated carbon.

The adsorption isotherm is accurately represented by the Shishkovsky equation:

$$\sigma = \sigma_0 - B * \ln(1 + A * c), \tag{1}$$

where A and B are constants, and c represents the surfactant concentration. This equation effectively describes Type 3 isotherms, which are typically observed in solutions containing surfactants that form micelles.

Numerous methods can be employed to experimentally determine the surface tension of liquids, with the stalagmometric method, the ring separation method, and the plate separation method being among the most widely used.

In the context of this study, the method of maximum gas bubble pressure was chosen to determine the surface tension (σ). The experimental results, depicting the relationship between surface tension and the concentration of sodium dodecyl sulfate, are illustrated in Figure 1.

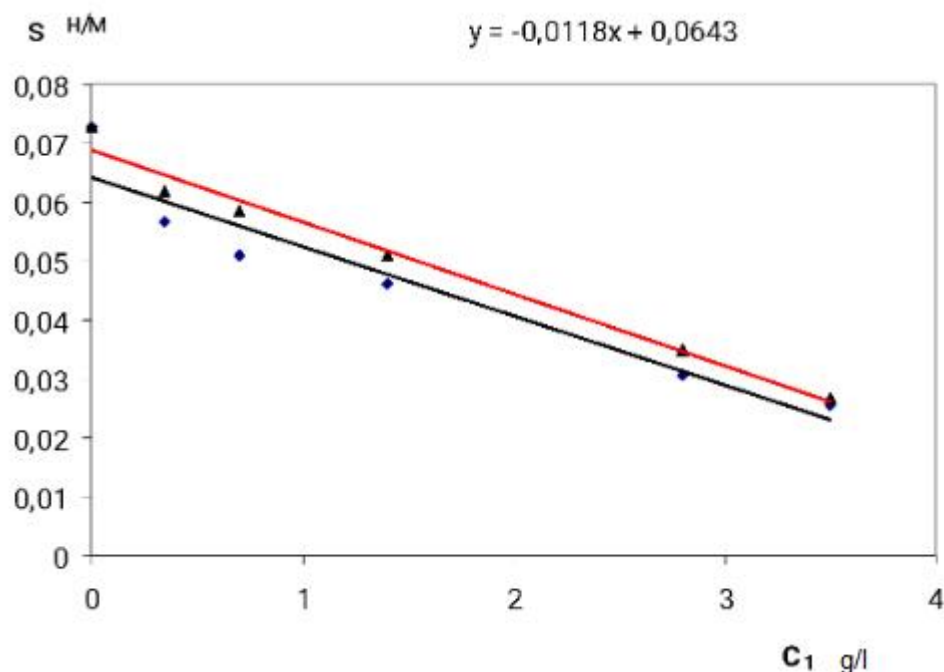


Fig. 1 Correlation between the surface tension and concentration of the surfactant solution: ◆ surface tension before the adsorption process, while ▲ surface tension after adsorption.

Figure 1 clearly depicts the relationship between alterations in surface tension and concentration within the typical ranges observed in municipal wastewater. The volume of sodium dodecyl sulfate absorbed was determined by analyzing the change in surface tension following the adsorption process.

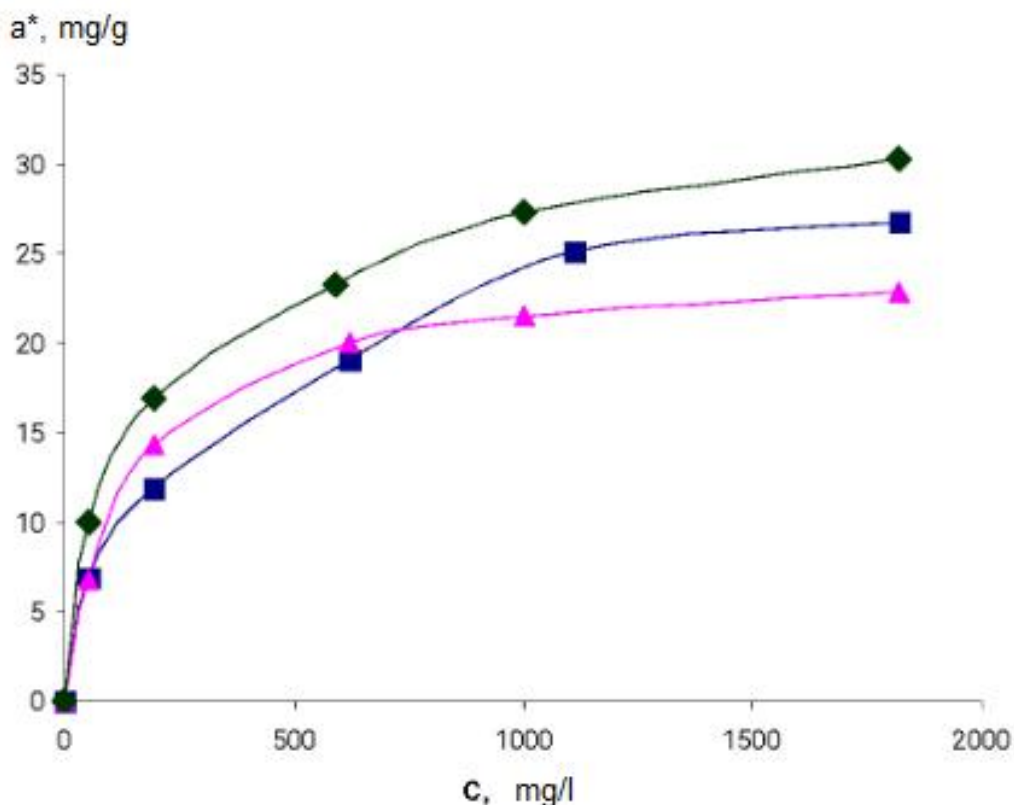


Fig. 2 Adsorption isotherm of sodium dodecyl sulfate on three distinct adsorbents: \blacklozenge - Activated carbon; \blacksquare - Synthetic zeolite derived from fly ash originating from the Dobrotvir Power Plant; \blacktriangle - Clinoptilolites sourced from the Sokyrnytsky deposit.

Upon scrutinizing Figure 1, a noticeable trend emerges: activated carbon exhibits a superior capacity for adsorbing sodium dodecyl sulfate. This behaviour can be elucidated by the presence of carbon radicals in lactic acid molecules, affording them a pronounced affinity for non-polar sorbents, notably activated carbon [1,2].

In contrast, mineral sorbents, particularly the clinoptilolite from the Sokyrnytsky deposit, undergo adsorption with the involvement of hydrophilic groups like $-OH$ and $-COOH$. This phenomenon is corroborated by an observable increase in the pH levels of the solutions under examination. However, due to the significantly higher mass fraction of hydrophobic radicals compared to functional groups, activated carbon emerges as the more favourable adsorbent.

Furthermore, the experimental data closely aligns with theoretical calculations, establishing a robust consistency between the two.

Conclusions

The adsorption removal of surfactants from wastewater has emerged as a crucial and effective method with significant implications for environmental protection and water quality improvement. This comprehensive review has shed light on the pivotal role of adsorption in mitigating surfactant pollution. The versatility and efficiency of adsorption make it a versatile tool in addressing the challenges posed by surfactants in various wastewater treatment scenarios. We explored the diverse adsorbents, including activated carbon, zeolites, and clays, which have proven their efficacy in surfactant removal. These adsorbents have unique properties and advantages, enabling them to be tailored to specific wastewater treatment needs.

Moreover, we delved into the underlying mechanisms of surfactant adsorption, revealing the complex interplay between physical and chemical interactions. Factors influencing adsorption efficiency were discussed, highlighting the importance of optimizing parameters such

as pH, temperature, initial surfactant concentration, and contact time. Case studies showcased successful real-world adsorption applications for surfactant removal, underlining the method's practicality and effectiveness. Furthermore, the challenges and limitations associated with surfactant removal through adsorption were identified, setting the stage for future research and innovation in this field. As we look ahead, it is evident that adsorption will continue to play a vital role in advancing the sustainability and efficiency of wastewater treatment processes. By focusing on surfactant removal and the optimization of adsorption methods, we contribute to preserving aquatic ecosystems and safeguarding water quality. This review reinforces the importance of continued research and application of adsorption in the quest for cleaner, more sustainable water treatment solutions.

References

- [1] Liu, Z., Zhao, G., Brewer, M., Lv, Q., & Sudhölter, E.J. (2021). Comprehensive review of the surfactant adsorption of mineral surfaces in chemical-enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102467. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467>
- [2] Somasundaran, P., Healy, T.W., & Fuerstenau, D.W. (1964). Surfactant adsorption at the solid-liquid interface — dependency of mechanism on chain length. *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (12), 3562-3566. <https://doi.org/10.1021/j100794a021>
- [3] Yekeen, N., Manan, M.A., Idris, A.K., & Samin, A.M. (2017). Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 612-622. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.11.018>
- [4] Amirianshoja, Tahmineh, et al . "A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals ." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 101 (2013): 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.10.002>
- [5] Yekeen, N., Padmanabhan, E., Idris, A.K., & Ibad, S.M. (2019). Surfactant adsorption behaviours onto shale from Malaysian formations: Influence of silicon dioxide nanoparticles, surfactant type, temperature, salinity and shale lithology. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179, 841-854. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.096>
- [6] Sabadash, V., Gumnitsky, Y., & Liuta, O. (2020). Investigation of the process of ammonium ion adsorption by nature and synthetic sorbents by methods of multidimensional cluster analysis. *Environmental Problems*, 2 (5), 2020, (2), 113-118. <https://doi.org/10.23939/ep2020.02.113>
- [7] Soudejani, H.T., Kazemian, H., Inglezakis, V.J., & Zorpas, A.A. (2019). Application of zeolites in organic waste composting: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 22, 101396. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101396>
- [8] Peng, M., Duignan, T.T., & Nguyen, A.V. (2020). Quantifying the counterion-specific effect of surfactant adsorption using modeling, simulation, and experiments. *Langmuir*, 36 (43), 13012-13022. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02403>
- [9] Sabadash, V., Gumnitsky, J., Lyuta, O., & Pochapska, I. (2018). Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions . *Chemistry & Chemical Technology*, 12(2), 143-146. <https://doi.org/10.23939/chcht12.02.143>
- [10] Sabadash, V., Gumnitsky, Y., & Liuta, O. (2020). Investigation of the process of ammonium ion adsorption by nature and synthetic sorbents by methods of multidimensional cluster analysis. *Environmental Problems*, 2 (5), 113-118. <https://doi.org/10.23939/ep2020.02.113>

Технічні альтернативи реконструкції водозабору «Тернопільський» комунального підприємства «Тернопільводоканал»

Тетяна Покшевницька¹, Віталіна Лук'янова²,
Константин Смоляр³, Андрій Покшевницький⁴

1. Кафедра Екології та технологій захисту навколишнього середовища Національного транспортного університету, УКРАЇНА, м. Київ, вул. Михайла Омеляновича - Павленка, 1, E-mail: officenttn@gmail.com

2. Кафедра Екології та технологій захисту навколишнього середовища Національного транспортного університету, УКРАЇНА, м. Київ, вул. Михайла Омеляновича - Павленка, 1,
E-mail: w.carpediem1@gmail.com

3. Кафедра радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка, УКРАЇНА, м. Київ, просп. Академіка Глушкова, 4г, E-mail: icebirdks@gmail.com

4. Кафедра Екології та технологій захисту навколишнього середовища Національного транспортного університету, УКРАЇНА, м. Київ, вул. Михайла Омеляновича - Павленка, 1, E-mail: officenttn@ukr.net

Анотація – Україна стикається з проблемами забруднення підземних джерел водопостачання через низький рівень охорони навколишнього середовища та недостатню увагу до проблем питного водопостачання. Оперативне та планове відновлення систем та споруд водопостачання та водовідведення є актуальним завданням будь-якого сучасного міста чи населеного пункту.

Ключові слова – реконструкція водозабору, якість води, вплив на довкілля, екологічна безпека, оцінка впливу на довкілля.

Вступ

За даними ООН про стан водних ресурсів у світі [1] Україна по якості води займає 95 місто із 122 можливих. Серед основних причин незадовільної якості води, що надходить до споживачів, можна виділити наступні: Україна відноситься до країн, що малозабезпечені прісною водою [2]; усі джерела водозаборів Україні відповідають лише 3 та 4 категоріям якості; незадовільний стан обладнання та використання застарілих технологій водопідготовки; хлорування води призводить до утворення низки хлорорганічних сполук; термін експлуатації 60-70% водогонів країни вже вичерпався, або ж вони знаходяться в аварійному стані. З огляду на викладене вище, актуальним є проведення реконструкцій водозаборів невеликих міст задля забезпечення сталого розвитку регіонів України.

На території діючого водозабору Комунального підприємства «Тернопільводоканал», де здійснюється видобування підземних прісних вод для господарсько-питного водопостачання м. Тернопіль, передбачається реконструкція водозабору «Тернопільський». Водозабір розташований на північний захід від центральної частини міста, на березі Тернопільського ставу, експлуатується з 1949 року, включає 14 артезіанських свердловин. Водонесний горизонт є захищеним від забруднення.

Реконструкція водозабору належить до другої категорії видів планованої діяльності та об'єктів, які можуть мати вплив на довкілля та підлягають оцінці впливу на довкілля згідно із пунктом 13 частини 3 статті 3 Закону України «Про оцінку впливу на довкілля» № 2059-VIII від 23 травня 2017 року, а саме господарська діяльність, що призводить до скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти, та забір води з водних об'єктів за умови, що водозабір підземних вод перевищує 300 кубічних метрів на добу. Та згідно із пунктом 14 частини 3 статті 3 Закону України «Про оцінку впливу на довкілля» № 2059-VIII від 23 травня 2017 року, а саме розширення та зміни, включаючи перегляд або оновлення умов

провадження планованої діяльності, встановлених (затверджених) рішенням про провадження планованої діяльності або подовження строків її провадження, реконструкцію, технічне переоснащення, капітальний ремонт, перепрофілювання діяльності та об'єктів, зазначених у пунктах 1-13 цієї частини [3], крім тих, які не справляють значного впливу на довкілля відповідно до критеріїв, затверджених Кабінетом Міністрів України [4].

Організація процесу оцінки впливу на довкілля (ОВД) обумовлена об'єктивними причинами зацікавленості людей у такому формуванні господарської діяльності на території, яка б дозволила зберегти місце існування і не порушувати основу існування людини як біологічного організму, соціального індивіда та духовної особистості. Отже, цілі та завдання ОВД полягають у підготовці екологічно безпечених господарських рішень.

Цілі ОВД:

1. Забезпечення науково обґрунтованої відповідності проєктів сучасним екологічним вимогам перед їх затвердженням компетентними державними органами.

2. Попередження можливих негативних наслідків впливу реалізованих проєктів на якість навколишнього природного середовища та стан складових її компонентів, а також на здоров'я і життя населення.

3. Підтримка динамічної та збалансованої природної рівноваги та сприятливої екологічної обстановки при впровадженні господарської діяльності.

4. Забезпечення дотримання норм та вимог екологічної безпеки проєктованих об'єктів, зниження екологічного ризику.

Завдання ОВД:

1. Отримання інформації про види, характер та масштаби впливу на довкілля наміченої діяльності.

2. Оцінка прямих, непрямих та інших екологічних наслідків впливів на довкілля планованої діяльності.

3. Виявлення та врахування громадської думки, суспільних переваг та обмежень щодо планованої діяльності.

4. Обґрунтування принципової допустимості та умов реалізації планованої діяльності.

5. Обґрунтування та вибір альтернативних варіантів реалізації планованої діяльності.

Одним з основних принципів, яким слід керуватися під час проведення ОВД є принцип альтернативності (варіантності рішення) – оцінка впливу не може проводитися лише по одному варіанту проєкту, повинні бути розглянуті альтернативні варіанти та різні шляхи досягнення мети.

Розробник рішень по об'єкту – організація, яка здійснює розробку рішень по об'єкту та підготовку документації на реалізацію планованої діяльності має розробити принципові рішення по об'єкту, визначити загальні характеристики та передбачувані впливи на навколишнє середовище а також сформувавати та проаналізувати альтернативні варіанти досягнення цілей ініціатора.

Формування та оцінка альтернативних рішень одне з ключових завдань всього процесу ОВД. Без реальних альтернатив незабаром може стати очевидною неоптимальність і помилковість єдиного рішення.

Досить важко сформувавати реальні альтернативи, у зв'язку з тим, що вони повинні бути передусім здатними до реалізації, а не вигаданими для «масовості». Так у контексті

ОВД принципово важливими є оцінки «розумних» альтернативних рішень щодо об'єкта, що включають джерела, види та об'єкти впливу на довкілля, за якими певною мірою можна судити про можливі екологічні та пов'язані з ними соціальні, економічні та інші наслідки їх реалізації.

Незважаючи на здавалося б, а нерідко і насправді наявні труднощі у формуванні альтернатив, це завдання можливо розв'язати з однієї простої причини: будь-яке рішення вже має принаймні одну альтернативу – так званий «нульовий варіант». Він полягає у встановленні показників стану довкілля на даний момент без будь-яких змін, які можуть бути викликані запланованим проектом чи діяльністю. Це означає, що «нульовий варіант» дозволяє порівняти показники стану довкілля до та після запровадження проекту чи діяльності.

Крім «нульової», існують також альтернативи, які визначаються за такими ознаками, як розміщення, інженерні, технологічні, архітектурно-планувальні та інші. Вони формуються в результаті обґрунтування інвестицій або опрацювання проектного задуму. Розгляд та оцінка альтернативних рішень проводиться на підставі наступних критеріїв:

- відповідність місцевим (природним, соціальним, економічним та ін) умовам;
- види потенційного впливу на навколишнє середовище;
- потреба у додатковій інфраструктурі;
- капітальні та експлуатаційні витрати по проекту.

Опис і оцінка потенційних екологічних наслідків наміченої діяльності по відношенню до альтернативних варіантів здійснюється на етапі підготовки рішення по об'єкту.

Повнота і достовірність поданих даних, у свою чергу, буде визначати повну достовірність інформації про можливі наслідки реалізації проектного рішення.

Для оцінки впливу об'єкта планованої діяльності на довкілля враховуються такі характеристики джерела впливу, як викид шкідливих речовин у повітря, воду та ґрунт, вібрації, шум, світлове та електромагнітне випромінювання, зміна стану біоти та забруднення ґрунту та водойм. Вплив на довкілля може бути локальним регіональним або транскордонним.

Класифікаційні ознаки впливу на довкілля можуть бути привнесення до навколишнього середовища, зокрема:

- забруднюючих речовин;
 - шуму та вібрацій;
 - тепла;
 - радіоактивних речовин та випромінювань;
 - електромагнітних випромінювань та візуальних домінант,
- а також вилучення з довкілля:
- земельних та водних ресурсів;
 - ресурсів флори та фауни;
 - корисних копалин;
 - агрокультурних ресурсів;
 - місця проживання популяцій цінних видів рослинного та тваринного світу;
 - культурних, історичних та природних пам'яток та візуальних домінант.

Параметри впливу включають характер впливу, інтенсивність, рівень, тривалість, тимчасову динаміку, просторове охоплення та ступінь небезпеки об'єкта.

Отже, формування альтернативних рішень здійснюють саме з метою зменшення негативного впливу планованої діяльності на довкілля. Це може бути зміна технології, використання більш екологічно чистих матеріалів та інше.

Планована діяльність КП «Тернопільводоканал» полягає у реконструкції комплексу будівель та споруд водозабору «Тернопільський». В процесі реконструкції передбачено виконання комплексу проектних заходів: реконструкція водозабірних свердловин, збірних трубопроводів, водозабірної насосної станції II підйому (ВНС №1), резервуарів чистої води (РЧС), станції знезалізнення, впровадження систем пом'якшення і дофторування води та технології знезараження питної води низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію, реконструкція електропостачання, впровадження автоматичної системи управління технологічним процесом, реконструкція системи відведення промивних вод, благоустрій території. При проведенні реконструкції враховується наявність будівель і споруд на території водозабору.

Вода, яка в подальшому надходить через систему централізованого водопостачання житлових територій, під час очищення міських вод очищується відповідно до вимог стандартів якості та гігієнічних нормативів.

Знезараження – останній етап очищення води. В процесі цього етапу у воді пригнічується життєдіяльність хвороботворних організмів. Знезараження питної води служить для створення надійного бар'єра на шляху передачі через водне середовище збудників інфекційних хвороб.

Методи знезараження води спрямовані на знищення патогенних і умовно-патогенних мікроорганізмів, чим забезпечується епідемічна безпека води. Воду знезаражують на кінцевому етапі очищення після освітлення й знебарвлення перед надходженням у резервуари чистої води, які одночасно виконують функції контактних камер.

Для знезараження води застосовують реагентні (хімічні) і безреагентні (фізичні) методи. Реагентні методи засновані на введенні у воду сильних окиснювачів (хлору, діоксиду хлору, озону та ін.), іонів важких металів. Безреагентні включають термічну обробку, ультрафіолетове опромінення, обробку ультразвуком, γ -опромінення, обробку струмом надвисокої частоти. Метод обирають залежно від кількості та якості вихідної води, методів її попереднього очищення, вимог до надійності знезараження, з урахуванням техніко-економічних показників, умов поставки реагентів, наявності транспорту, можливості автоматизації процесу.

В процесі оцінки впливу на довкілля розглядалися дві технічні альтернативи знезараження води – знезараження води низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію та знезараження води, яке відбувається із застосуванням скрапленого хлору

За *технічною альтернативою 1* технологічний процес підготовки води включає:

- знезалізнення води;
- пом'якшення води;
- дофторування води;
- знезараження води низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію.

З водозабірних свердловин вода подається до станції знезалізнення та, після водопідготовки, подається в резервуари чистої води. Знезараження питної води передбачено дозуванням низькоконцентрованого гіпохлориту натрію.

За *технічною альтернативою 2* технологічний процес аналогічний технічній альтернативі 1, крім знезараження води, яке відбувається із застосуванням скрапленого хлору.

Дезінфекційна дія гіпохлориту натрію (*технічна альтернатива 1*) заснована на тому, що при розчиненні у воді він так само, як і хлор, утворює хлорноватисту кислоту та гіпохлорит-іони, які мають окислювальну і дезінфекційну дію. Зберігаючи всі переваги процесу хлорування, метод знезараження за допомогою гіпохлориту натрію дає змогу уникнути основних труднощів, пов'язаних з роботою з високотоксичним рідким хлором [5]. Застосування гіпохлориту натрію дає змогу уникнути основних складнощів, пов'язаних з транспортуванням і зберіганням токсичного газу. Крім того, застосування цього реагенту дає змогу усунути постійну залежність користувача від заводів-постачальників рідкого хлору чи інших хлор-продуктів, що випускаються централізовано хімічною промисловістю, а також від використання спеціалізованих транспортних засобів.

Технологічний процес за *технічною альтернативою 1*.

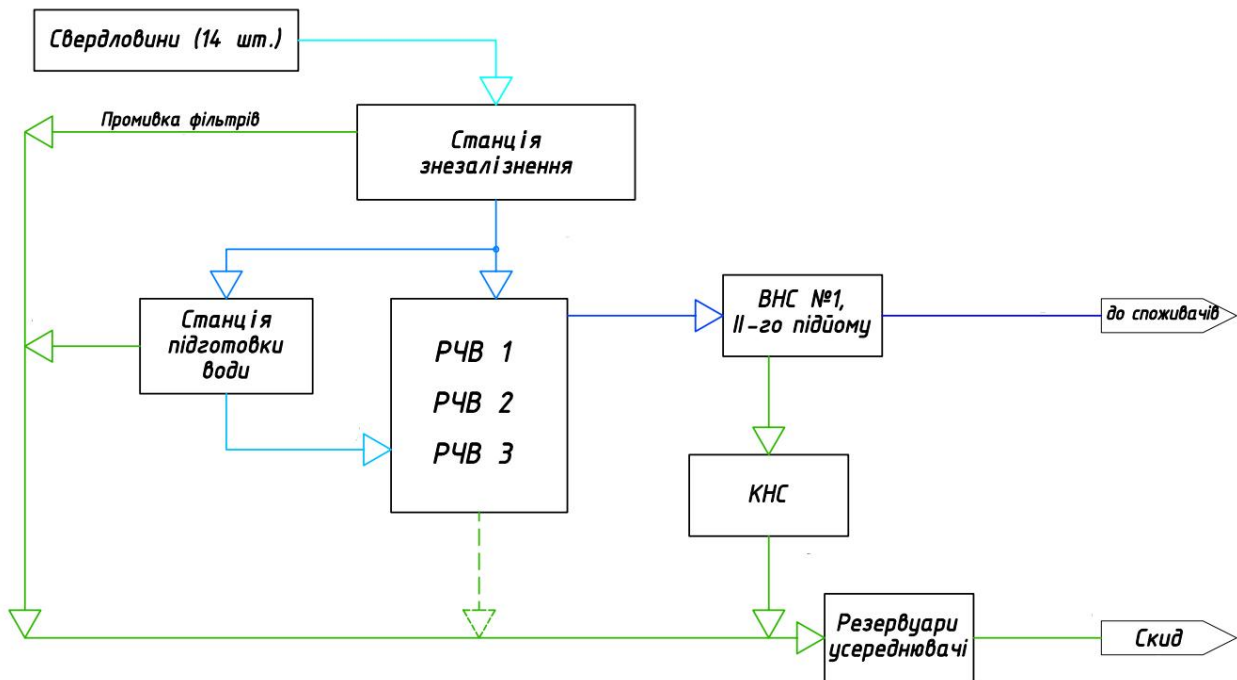


Рис. 1. Схема технологічного процесу за технічною альтернативою 1.

Вода з свердловин подається до станції знезалізнення.

Перед станцією знезалізнення в трубопроводі передбачено дозування низькоконцентрованого гіпохлориту натрію від станції підготовки води.

В станції знезалізнення вода проходить через швидкі фільтри та збирається в трубопровід знезалізненої води.

Промивка швидких фільтрів проводиться водою з свердловин, відбір води на промивку передбачений в будівлі станції знезалізнення.

Від станції знезалізнення очищена вода самопливом по трубопроводу поступає до РЧВ через розгалуження:

Частина знезалізненої води від трубопроводу відбирається до відділення пом'якшення води станції підготовки насосами. Пом'якшена вода повертається в трубопровід.

Дофторування води здійснюється розчином натрію фтористого по трубопроводу.

Знезараження води здійснюється низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію (залежно від витрат чистої води). Дозування здійснюється від станції підготовки води.

З резервуарів чистої води вода питної якості насосною станцією ВНС №1 подається споживачам.

Промивні води від швидких фільтрів станції знезалізнення каналізаційним колектором скидаються в резервуари-усереднювачі.

Промивні води регенерації іонообмінних фільтрів від станції підготовки води каналізаційним колектором скидаються до резервуарів-усереднювачів.

Промивні води від РЧВ скидаються до КНС. Від КНС промивні води перекачуються до резервуарів-усереднювачів.

З резервуарів-усереднювачів самонапірним колектором промивні води скидаються в каналізаційну мережу КП «Тернопільводоканал».

Відмінністю технологічного процесу за *технічною альтернативою 2* є здійснення промивки швидких фільтрів знезалізненою водою з РЧВ-1.

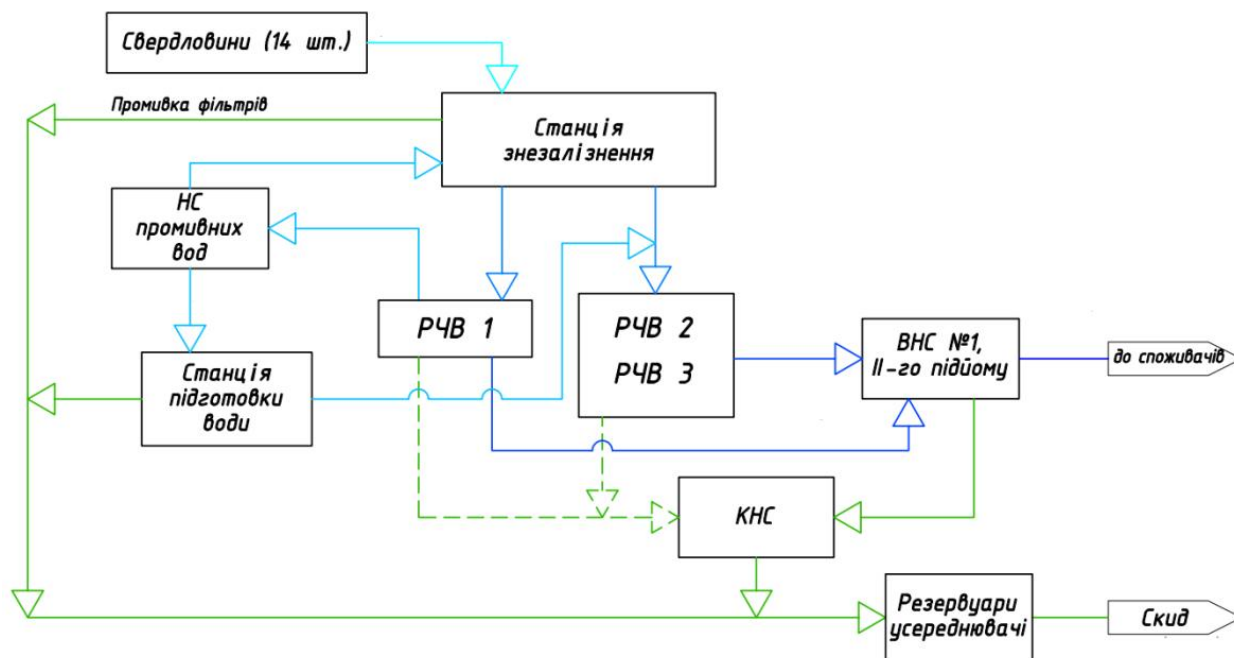


Рис. 2. Схема технологічного процесу за технічною альтернативою 2.

З РЧВ-1 вода забирається НС промивних вод та подається до станції знезалізнення на промивку фільтрів.

Від станції знезалізнення очищена вода самопливом по системі трубопроводів поступає в РЧВ-1, по трубопроводу поступає до РЧВ-2,3 через розгалуження.

Знезалізнена вода з РЧВ-1 НС промивних вод по трубопроводу подається до відділення пом'якшення води станції підготовки насосами.

Знезараження здійснюється із застосуванням скрапленого хлору.

Технічна альтернатива 1 має такі переваги:

- менша вартість будівництва порівняно з технічною альтернативою 2;
- менша собівартість підготовленої води.

Недоліками *Технічної альтернативи 1* є:

- при промивці 1 швидкого фільтру необхідно регулювати подачу води на інші працюючі фільтри.

Переваги *Технічної альтернативи 2*:

- для промивки швидких фільтрів використовується знезалізнена вода;
- промивка фільтрів простіше регулюється та не впливає на роботу інших фільтрів.

Недоліки *Технічної альтернативи 2*:

- більша вартість будівництва порівняно з технічною альтернативою 1;

- більша собівартість підготовленої води.

Висновки

Формування та оцінка технічних альтернатив провадження планованої діяльності одне з ключових завдань всього процесу ОВД. Це завдання полягає в тому, щоб знайти різні варіанти рішень провадження планованої діяльності, а потім оцінити кожен з них за певними критеріями. Цей процес дозволяє знайти найбільш ефективне та оптимальне рішення.

Після оцінки альтернативних рішень можна визначити найбільш оптимальний варіант та розробити план дій для його реалізації.

Кожна з технічних альтернатив знезараження води, що розглядались в процесі оцінки впливу на довкілля планованої діяльності КП «Тернопільводоканал», має свої переваги і недоліки. Основним недоліком використання зрідженого хлору для хлорування води є підвищена небезпека отруєння обслуговуючого персоналу водоочисних станцій, а в разі аварії – й мешканців прилеглих до станції фільтрації населених пунктів (*технічна альтернатива 2*).

За *технічною альтернативою 1* знезараження питної води планується здійснювати низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію.

Очищення води гіпохлоритом натрію замість зрідженого хлору має такі переваги: безпечне зберігання і транспортування, простота дозування, тривалий ефект дезінфекції, малоїмовірність виникнення загрози техногенної аварії та уникнення негативного впливу на здоров'я населення мешканців міста.

Безпека і захист населення та безпечна експлуатацію станції підготовки води при використанні низькоконцентрованого гіпохлориту натрію є основною причиною обрання *технічної альтернативи 1*.

Реконструкція водозабору «Тернопільський» сприятиме поліпшенню якості питної води та умов експлуатації об'єкта, якісного водопостачання для комфортного проживання населення. Очікуваний позитивний екологічний ефект від реалізації проекту – перехід до більш безпечної технології знезараження питної води низькоконцентрованим гіпохлоритом натрію.

Література

- [1] Water Quality and Wastewater URL: <https://www.unwater.org/water-facts/water-quality-and-wastewater>.
- [2] Шевченко, А.М., Власова, О.В., Рябцев, М.П., & Боженко, Р.П. (2020) Методичні рекомендації з оцінювання екологічного стану водних об'єктів та меліорованих земель за просторово розподіленими супутниковими даними.
- [3] Закон України № 2059-VIII від 23 травня 2017 року «Про оцінку впливу на довкілля».
- [4] Постанова Кабінету Міністрів України від 13 грудня 2017 р. № 1010 «Про затвердження критеріїв визначення планованої діяльності, яка не підлягає оцінці впливу на довкілля, та критеріїв визначення розширень і змін діяльності та об'єктів, які не підлягають оцінці впливу на довкілля».
- [5] Наказ Міністерства з питань житлово-комунального господарства України від 18.05.2007 р. № 18 Про затвердження Інструкції із застосування гіпохлориту натрію для знезараження води в системах централізованого питного водопостачання та водовідведення. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0853-07#Text/>.

CONTENT

INTRODUCTION FROM THE EDITOR-IN-CHIEF	5
THE EDITORIAL BOARD	6
COMPUTER SIMULATION IN THE CHEMICAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING	
CFD-моделювання потоку теплового агенту через шар ячмінної пивної дробини. <i>Роман Чижович, Олександр Іващук, Володимир Атаманюк</i>	7
Molecular modeling of electrically conductive polymer-polymer composites. <i>Oleh Khamar, Volodymyr Dutka, Yaroslav Kovalskyi, Halyna Halechko</i>	15
Theoretical analysis of steady-state biooxydation under limitation and inhibition by substrate. <i>V.Poliakov</i>	23
DEVELOPMENT, ENERGY AND RESOURCE SAVING IN THE CHEMICAL AND FOOD TECHNOLOGIES	
Functional and cost analysis of regeneration methods for used mineral oil. <i>Bohdan Korchak, Andriy Nagurskyu, Vitalii Stadnik, Oleg Grynyshyn, Serhiy Pyshyev, Yuriy Prysiazhnyi</i>	31
Розрахунок теплових затрат процесу насичення плодів кабачка та яблука цукрозою з водного розчину. <i>Ірина Гузьова, Володимир Атаманюк</i>	39
Отримання та використання інгредієнтів з вторинної сировини виробництва соняшникової олії в еластомерних композиціях. <i>Ліна Соколова, Олександра Панфілова, Валерій Овчаров</i>	46
THE INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE CHEMICAL AND FOOD INDUSTRIES	
Effect of the surface modification of HAp nanoparticles by oleic acid on the properties of HDPE nanocomposites containing thereof. <i>Viktor Tokarev, Denis Kalin, Maxim Chobit, Maria Tokareva</i>	54
Fermentation of Kvass Wort by Thermotolerant Strains of Microorganisms. <i>Lesia Sandig-Predzymirska, Oksana Orobchuk, Liliya Shevchuk, Khrystyna Frys</i>	68
Гідрогелеві композити полівінілпіролідону, одержані у присутності феромагнітних частинок. <i>Галина Дудок, Володимир Скорохода, Наталія Семенюк, Наталія Чопик</i>	74
Particles micro- and nanosize distribution and spectroscopic study of humic acid solution. <i>N. Kriklya (Kamneva), M. Popirny, A. Malyshev, A. Roshal</i>	81
Creation of cosmeceutical hydrogel mask with plant extract. <i>Ya.I. Holubovska, R.O. Petrina, I.R. Buchkevych, M.S. Kurka</i>	91
Полілактидні композитні плівки, що містять наночастинки срібла. <i>Наталія Семенюк, Галина Дудок, Володимир Скорохода</i>	100
Thermomechanical and thermophysical properties of polyamide-6 based nanocomposites. <i>Natalia Chopyk, Victoria Zemke, Mykhaylo Bratyshak</i>	107

ALTERNATIVE AND NON-CONVENTIONAL ENERGY SOURCES

Increasing the energy efficiency of a rotor-pulsed cavitation heat generator using the electrohydraulic effect. *Valeriy Nikolsky, Vadim Yaris, Andriy Palagnyuk* 114

TGA and DTA of composite fuel and its components. *Tetiana Korinchevska, Viacheslav Mykhailyk* 121

ECOLOGY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT. ENVIRONMENTAL PROTECTION

Polyethylene packages and polyethylene terephthalate bottles - a source for chemical syntheses precursors. *Tetiana Tkachenko, Vladyslav Sokol, Olha Haidai, Dmytro Kamenskyh, Vitalii Yevdokymenko* 127

Adsorption removal of surfactants from wastewater: a review of adsorbents and mechanisms. *Vira Sabadash, Oleh Konovalov, Jaroslav Gumnitsky* 135

Технічні альтернативи реконструкції водозабору «Тернопільський» комунального підприємства «Тернопільводоканал». *Тетяна Покшевницька, Віталіна Лук'янова, Константин Смоляр, Андрій Покшевницький* 141

CONTENT 148

SPONSORS AND PARTNERS 151

SPONSORS AND PARTNERS



KARPATNAFTOCHIM Ltd.

77306, Ukraine, Kalush, Ivano-Frankivsk region, Promyslova str. 4

Phone/Fax: +38 034 726 64 60, +38 034 726 04 25

E-mail: mail@knh.com.ua

knh.com.ua

KARPATNAFTOCHIM Ltd. was founded in October 2004. Legal address ID code: 33129683.

The only participant of the Company is KARPATY CHEMICAL B.V., legal entity under the laws of the Kingdom of the Netherlands, whose seat is: Helsinkilaan, 4, 3446 AH Woerden, the Netherlands.

KARPATNAFTOCHIM Ltd. is highly developed economic complex for the production of petrochemical and chemical products. The only producer in Ukraine of ethylene, propylene, benzene, C9-cut, polyethylene, as well as caustic soda and suspension polyvinylchloride. The latter are the new products of the company.

The multi-branched network of automobile roads and railways, close distance to borders with Poland, Romania, Hungary, Slovakia, availability of ethylene pipe line between KARPATNAFTOCHIM Ltd. and Tiszai chemical works in Hungary creates favourable preconditions for the integration of the enterprise to the European industrial and trade activity.

High quality of products is provided by highly qualified staff of petrochemists as per international integrated management standards ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001.



Limited Liability Company
POLIKOM

Polikom LLC

77611, Ukraine, Ivano-Frankivsk region, Rozhniativ district, Broshniv-Osada,
Shkilna str. 2a

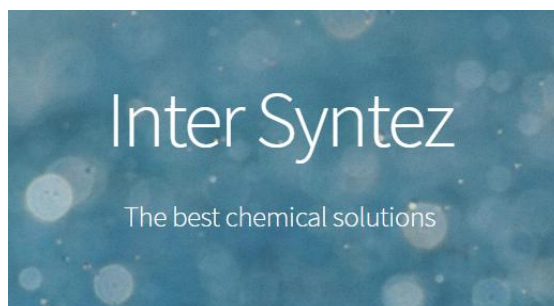
Phone: +38 03474 47 686, +38 03474 47 625

E-mail: office@polikom.net.ua

polikom.group

Limited liability company “Polikom.” is innovative, client-oriented production company which develops dynamically. It was founded in 1997 due to the initiative of a group of experts who had more than 30-year scientific and production experience in the sphere of polymer synthesis and processing. Nowadays Polikom is the leader in CIS in development of PVC-based compositions; production of the wide range of commodity PVC-plastisols and PVC-granulates for wallpaper industry, linoleum, artificial leather, sealing gaskets for food and technical designation; as well as production of roll technical materials (awnings, banners, geomembranes), protector working gloves, souvenir products etc. Polikom operates its great experience, which is strengthened by its own researches and following of new tendencies, and constantly improves its products and expands its stock.

As for today our company produces also organic pigment pastes for colouring of PVC-plastisols, water-based systems for wallpaper production, pigment pastes for their colouring, undusted effect-pigments and other multifunctional additives for different usage spheres according to their individual properties.



Inter Syntez LLC

82300, Ukraine, Boryslav Truskavetska str.

Phone: +380 67 789 04 64

insyntez.com.ua

Inter Syntez is a leading supplier of food additives for meat, confectionery, bakery, dairy and other food industries. The company is a developer and manufacturer of «GELEX» stabilizing system.

Our company offers tara gum and locust bean gum as an effective substitution for guar gum.

Inter Syntez is well known for its research in disinfectants production sphere. Trademarks «Crystal 700», «Crystal 900» and «Crystal 1000» successfully compete with imported analogues in Ukraine and abroad.

One of our company's main activities is selling various brands of hydrogen peroxide. We use our own methods for stabilizing hydrogen peroxide, particularly for industries using «TetraPak» and «KombBlok».



SOFTICO LLC

03150, Ukraine, Kyiv, Malevycha (Bozhenka) str. 86-L, entrance 3, floor 1

Phone: +38 044 383 44 10

E-mail: info@softico.ua

softico.ua

SOFTICO is a company with years of successful experience in the field of IT distribution. The company offers solutions for information security, supply and licensing of software from the world leaders, CAD solutions, IT services for integration and service.

SOFTICO LLC is the world-famous IT solutions, favorable conditions for partners, free and prompt delivery throughout Ukraine, technical support for customers.



CADFEM Ukraine

61085, Ukraine, Kharkiv, 5A Academic Proskury, ap. 48

Phone: +380 50 454 3754

E-mail: info@cadfem.com.ua

www.cadfem.com.ua

www.ansys.com/partner-ecosystem/channel-partners/cadfem-ukraine

Company CADFEM UA LLC has a foreign participation. CADFEM UA is the leading partner of the American company ANSYS, Inc. NASDAQ: ANSS in Ukraine, authorized distributor, engineering consulting and training center.

Head office of the CADFEM UA LLC located in Kharkiv, Ukraine. The company employs highly competent professionals and managers.

CADFEM UA LLC is an official partner and authorized distributor of Ansys software in Ukraine. CADFEM UA provide engineering consulting services as well as training to customers. CADFEM UA employees are highly competent specialists and managers with academic degrees.

CADFEM UA LLC specializes in the selling and high-quality technical support of science-intensive, engineering simulation software from Ansys. CADFEM UA LLC offer a wide range of consulting services including development of engineering methods and calculations on order, adaptation and software development, installation and configuration of high-performance computing clusters, creation of engineering data centers and cloud technologies for solving engineering problems.

Customers include more than 20 organizations from large holdings to small enterprises, research institutes, universities, SE «Ivchenko-Progress», JSC «Motor Sich», HPNPKH «DAWN» – «Mashproekt» SE «Giprokoks», Lviv Polytechnic National University, Institute of Engineering Thermophysics NAS UKRAINE, IEE-AES and other organizations.

Наукове видання

Хімічна технологія та інженерія – 2023

МОНОГРАФІЯ

Загальне редагування та відповідальний за випуск –
Атаманюк В. М.

Підписано до друку 08.12.2023 р.
Формат 60x84/8. Папір офсетний. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 18,37. Обл.-вид. арк. 14,43.
Наклад 100 прим.

Видавець та виготовлювач: ТОВ «Растр-7»
79005, м. Львів, вул. Кн.Романа, 9/1
тел.: (032) 235-72-13
e-mail: rastr.sim@gmail.com, www.rastr-7.com.ua
Свідоцтво державної реєстрації
ЛВ №22 від 19.11.2002 р.

SPONSORS AND



**КАРПАТ
НАФТОХІМ**



Limited Liability Company
POLIKOM



softico

CADFEM®



Inter Syntez

The best chemical solutions

PARTNERS

