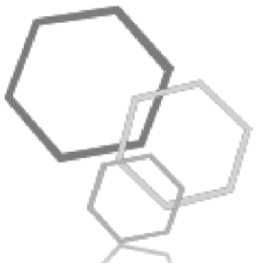
pISSN 2663-2934 (Print)
ISSN 2663-2942 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 27, Issue 2, 2019

Published semiannually Published since 1993

Dnipro
Oles Honchar Dnipro National University

UDC 541

Founder:
Oles Honchar Dnipro National University

Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, protocol № 6 from 21.12.2017.

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds and some aspects of the history of science.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry and chemical technology.

EDITOR-IN-CHIEF Professor **S. I. Okovytyy** DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY **K. A. Plyasovskaya**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

*Prof. **V. F. Vargalyuk**, DSc (Chem.); Prof. **A. B. Vishnikin**, DSc (Chem.); Prof. **O. V. Harchenko**, DSc (Chem.); Prof. **O. B. Velichenko**, DSc (Chem.); Prof. **V. K. Lukashev,** DSc (Chem. Tech.), Prof. **O. V. Chervakov**, DSc (Chem. Tech.); Prof. **K.M. Sukhyy**, DSc (Chem. Tech.); Prof. **Y. A. Vashchenko**, DSc (Chem. Tech.); Doc. **K. Y. Varlan**, PhD (Chem. Tech.); Prof. **E. A. Sporyagin**, DSc (Chem. Tech.); Prof. **V. I. Ovcharov,** DSc (Chem. Tech.); Doc. **N. V. Kondratyuk**, PhD (Food tech.).*

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

*Prof. **J. Leszczynski** (Jackson State University, USA); Prof. **R. Paton** (University of Oxford, UK); Dr. **O. Zhurakovskyi** (University of Bristol, UK); Prof. **L. Gorb** (Jackson State University, USA); Prof. **L. Ye**(Lund University, Sweden); Prof. **J. A. Torres** (University of Granada, Spain); Dr. **O. Isaev** (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. **Y. Paukku** (University of Minnesota, USA); Dr. **A. Arbuznikov** (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Prof. **B. Rasulev** (North Dakota State University, USA)*

Certificate of Registration
КВ № 23401-13241ПР from 24.05.2018

Publisher Oles Honchar Dnipro National University
Address of founder 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +38(056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Journal site http://chemistry.dnu.dp.ua

© Oles Honchar Dnipro National University, 2019

Journal Title:

JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Volume 27, Issue 2, 2019

TABLE OF CONTENTS

Electrochemistry

101 The consolidation of titanium barium nanopowder suspensions by electric field action
Maksym N. Zahornyi, Alexander G. Zhygotsky, Anna A. Ivanchuk, Saide O. Umerova, Anna K. Barshchevskaya, Oksana A. Korniienko

111 Voltametric behavior of platinized titanium electrodes
Tatiana V. Luk'yanenko, Alexander B. Velichenko, Olga I. Kasian, Olesia B. Shmychkova, Pavlo Yu. Demchenko, Roman E. Gladyshevskii

Physical and inorganic chemistry

122 High active catalysts of co oxidation based on oxides of cobalt and cerium obtained by citrate method
Larisa Lutsenko, Luidmila Oleksenko, Olexandr Ripko, Inna Vasylenko

130 Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti^{3+}
Georgii V. Sokolsky, Maksym N. Zahornyi, Tatyana F. Lobunets, Nadiya I. Tyschenko, Alexander. V. Shyrokov, Andrey V. Ragulya, Serhii V. Ivanov, Nadezhda V. Gayuk, Vladimir E. Sokol'skii, Luiza V. Zudina

140 Interaction of complex compounds of 1,3,7-trimethylxanthine with anions of polyoxometalates of molybdenum and tungsten with artificial radical
Olha S. Panteleieva, Kateryna A. Plyasovskaya, Olexandr V. Shtemenko

148 Features of (dπ-pπ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution
Viktor V. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonskyy, Vitaly N. Glushkov

Chemical Technology

158 Operating regime of adsorptive heat-moisture regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate»
Elena Belyanovskaya, Roman Lytovchenko, Kostyantyn Sukhyyy, Oleksandr Yeremin, Irina Sukha, Elena Prokopenko

169 Technological aspects of nitration of starch with nitrogen-sulfur acid mixture
Vladimir K. Lukashov, Vita I. Sereda, Sergey D. Tishchenko

179 Modern directions of scientific engineering of the burning rate modifiers for composite solid propellants
Olena S. Kositsyna, Olena Yu. Nesterova

201 Analytical model of heat treatment of meat products with high content of connective tissue in vacuum termopackets
Vyacheslav O. Skrypnyk, Andrii G. Farisieiev

211 Modeling of the viscoplastic flow of a bingam fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine
Elena V. Petrenko, Eduard V. Biletsky, Dmitrij P. Semeniuk

223 Modification of high-energy substances recovered from products of solid propellant disposal
Elena Yu. Nesterova, Oleksiy L. Kyrychenko, Maxym M. Cheltonov

232 A study of physicochemical processes when pelletizing sintering mixture
Alim G. Shishatsky, Yulia V. Voytenko, Kateryna A. Plyasovskaya, Marina S. Mondrusova

239 Technology of obtaining new materials for adsorptive heat energy transformation type of «silica gel – crystalline hydrate»
Yana Serhiienko, Kostyantyn Sukhyy, Elena Belyanovskaya, Elena Kolomiyets, Mykhailo Gubynskyi, Olga Tkalya, Irina Sukha, Oleksandr Zaichuk

247 Fillers on the silica base for polymer composites of constructional purpose
Oleh S. Kabat, Krystyna V. Heti, Ihor L. Kovalenko, Anatoliy M. Dudka

255 A study of lignin-free rice husk decomposition kinetics
Tatyana V. Hrydnieva, Yuri E. Sknar, Pavel V. Riabik, Anna O. Liashenko, Oksana V. Demchyshyna

Analytical Chemistry

264 Impact of substituents of various nature at C-3 and C-5 OF 4*H*-1,2,4-triazole on compounds' behavior under the conditions of GC-MS analysis
Anatolii I. Yaroshenko, Tamara V. Panasenko, Yevhen S. Pruhlo

276 Simultaneous spectrophotometric determination of food dyes in binary mixtures by h-point standard addition method
Andriy B. Vishnikin, Larisa P. Sidorova, Alina O. Voloboy

285 Determination of ascorbic acid in mixtures with cysteine using reduction of 18-molybdodiphosphate heteropoly complex in presence of Bi(III) ions
Yuliia V. Miekh, Andriy B. Vishnikin, Nataliya A. Tovstonog, Tatyana A. Denisenko, Halyna O. Petrushyna

293 Rapid, highly sensitive and selective spectrophotometric determination of cadmium(II) as an ion associate of tetraiodocadmiate(II) with astra phloxine
Mehyeddine Hedjazi, Andriy B. Vishnikin, Svetlana N. Khudyakova

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 101-110

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 620.1:621.762.01

THE CONSOLIDATION OF TITANIUM BARIUM NANOPOWDER SUSPENSIONS BY ELECTRIC FIELD ACTION

Maksym N. Zahornyi, Alexander G. Zhygotsky, Anna A. Ivanchuk, Saide O. Umerova, Anna K. Barshchevskaya, Oksana A. Korniienko

Institute for Problems in Materials Science, Str. Krzhizhanovsky, 3, 03142 Kiev, Ukraine

Received 2019; accepted 30 April 2019; available online 20 December 2019

Abstract

The influence of $BaTiO_3$ nanopowder dispersion in a mixture of acetylacetone-ethanol on the physicochemical and surface properties of electrophoretic coatings have been investigated. From the above data it can be seen that increasing the content of acetylacetone in a suspension increases the intensity of electrophoretic deposition of ferroelectrics. In addition, this effect is manifested of mixture ethanol-acetylacetone (1:1). With a higher content of acetylacetone, the weight of coatings is slightly reduced.

Moreover, the investigation of the surface structure $BaTiO_3$ electrophoretic coatings showed that the profiles of their surfaces R_a and R_z increased with electric field to 100 V/cm. An increase in the duration of dispersion of a powder in a mixture of acetylacetone-ethanol is accompanied by a decrease in the roughness of the coating surface, especially at low values of the tension of electric field. Thus, homogeneous electrophoretic coatings can be formed by deliberately changing the conditions of formation and deposition of suspensions $BaTiO_3$ nanopowders.

It is first stated the sedimentation for 2 % suspensions of $BaTiO_3$ nanodispersed powder, depending on the time of milling dispersion. Together with the laser granulometry it was stated that exactly 48 hours of dispersion produce homogeneous and stable suspensions. The precipitation of a suspension in the region of 10–20 V/cm, $BaTiO_3$ coatings can be formed by roughness of R_a 90–150 nm and R_q 100–150 nm, respectively.

The results of the research will be used in the development of technology for the formation of multilayer capacitors.

Keywords: $BaTiO_3$; EPD; nanopowder; coating; suspension; tensile; roughness.

КОНСОЛІДАЦІЯ СУСПЕНЗІЙ НАНОПОРОШКІВ ТИТАНАТУ БАРІЯ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

Максим М. Загорний, Олександр Г. Жигоцький, Ганна А. Іванчук, Сайде О. Умерова, Ганна К. Барщевська, Оксана А. Корнієнко

Інститут проблем матеріалознавства, вул. Кржижанівського, 3, 03142 Київ, Україна

Анотація

Досліджено вплив розміру частинок $BaTiO_3$, тривалості диспергування в суміші ацетилацетон-етанол на фізико-хімічні та поверхневі властивості електрофоретичних покриттів. Показано, що в оптимальних умовах формування суспензій нанопорошку $BaTiO_3$ можна одержати електрофоретичні покриття товщиною 10 – 20 мкм, із шорсткістю R_a 0.09–0.15 мкм.

Ключові слова: $BaTiO_3$; ЕФО; нанопорошок; покриття; суспензія; напруженість; шорсткість.

КОНСОЛИДАЦИЯ СУСПЕНЗИЙ НАНОПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Максим Н. Загорный, Александр Г. Жигоцкий, Анна А. Иванчук, Сайде О. Умерова, Анна К. Барщевская, Оксана А. Корниенко

Институт проблем материаловедения, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Аннотация

Исследовано влияние размера частиц $BaTiO_3$, продолжительности диспергирования нанопорошка $BaTiO_3$ в смеси ацетилацетон-этанол на физико-химические и поверхностные свойства электрофоретических покрытий. Показано, что в оптимальных условиях формирования суспензий нанопорошков $BaTiO_3$ в полярной дисперсионной среде можно получить электрофоретические покрытия толщиной 10 – 20 мкм и с шероховатостью R_a 0.09–0.15 мкм.

Ключевые слова: $BaTiO_3$; ЕФО; нанопорошок; покрытия; суспензия; напряженность; шероховатость.

**Corresponding author: Tel.: +380954074913; e-mail address: m.zahornyi@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081911

Вступ

Електрофоретичне осадження (ЕФО) широко застосовується в керамічному виробництві завдяки таким перевагам, як швидкий і рівномірний темп зростання плівки, точна керованість складу та м'які умови реакції [1–5]. Для простої мети підвищення механічної надійності кераміку, яка містить ZrO_2 [5; 6], ZnO, Al_2O_3 [7; 9; 13], $BaTiO_3$, TiO_2, TiO_2/WO_3 [8; 9; 11] та C/Au [14], створюють ЕФО шляхом зміни складу суспензій.

Титанат барію із спонтанною поляризацією характеризується унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, завдяки чому вже знаходить використання в якості діелектричних шарів в конденсаторах, сонячних та ультразвукових перетворювачах енергії, тонкоплівкових елементах пам'яті [8; 10]. При цьому сфера використання $BaTiO_3$ та його допованих модифікацій розширюватиметься із подальшим розвитком наукових і технологічних досліджень [12; 15; 16].

У процесі формування тонких діелектричних шарів сегнетоелектрика перспективним і ефективним методом є виготовлення суспензій, в яких частинки сегнетоелектрика перебуватимуть у високодисперсному стані у суміші із розчинниками та іншими компонентами спеціального призначення. Властивості сегнетоелектричних покриттів визначаються складом та умовами формування суспензій, способами їх нанесення на підкладку та кінцевою стадією виготовлення робочих елементів пристроїв [17].

До складу суспензії входять зазвичай органічні розчинники – спирти, кетони та, переважно, їх суміші [17–19]. Автори роботи [20] отримали суспензії $BaTiO_3$ з концентрацією 5 мас. % у суміші метилетилкетон/етанол у співвідношенні 3:1 з полівінілбутиралем 0.05-2.0 об. %. Встановлено суттєвий вплив pH на реологічні властивості суспензій сегнетоелектрика.

В роботі [21] було сформовано керамічні плівки товщиною 10–70 мкм із суспензій $BaTiO_3$, в склад яких входила суміш розчинників етанол/ацетилацетон.

Наноструктуровані плівки $BaTiO_3$ були отримані із суспензій на основі нанопорошку з розміром частинок 10 нм в суміші 2-метоксіетанол/ацетилацетон [22]. Багатошарові керамічні покриття $BaTiO_3$ були одержані із суспензій, які містили сегнетоелектрик із розміром частинок 900 нм і суміш розчинників етанол/ацетон у співвідношенні 2:1.

Колоїдно-хімічні процеси консолідації суспензії суттєво відрізнятимуться у залежності від способу нанесення – ракельного, трафаретного або електрофоретичного осадження (ЕФО) [1–11]. Останній спосіб консолідації суспензій під дією електричного поля надає можливість керувати технологічним шляхом зміни напруженості електричного поля властивостями осаджуваних покриттів. При формуванні структури і властивостей електрофоретичних покриттів суттєву роль відіграє розчинник у якості активного компоненту суспензії [8; 21; 23] з точки зору як взаємодії з частинками дисперсної фази, так і з електричним полем.

У роботі [21] автори осаджують товсті покриття з мікропорошку $BaTiO_3$ (розмір частинок складає 1 мкм) при великій напруженості електричного поля 400 В/см. Умови формування суспензій в суміші ацетилацетон/етанол не вказані. Невідомі розмір і морфологія частинок $BaTiO_3$ у сформованих суспензіях. Не показано, як впливають умови формування, склад суспензій на кінцеву шорсткість покриттів. Концентрація суспензій 7–10 мас. %. У роботі увага направлена на визначення діелектричних характеристик покриттів.

Li Wen Chu та ін. формували суспензії $BaTiO_3$ із суміші 1-метокси-2-пропанол/етанол [26]. Слід зауважити, автори не досліджували умови формування суспензій із нанопорошку $BaTiO_3$, вплив тривалості диспергування на ЕФО в області напруженостей електричного поля 10–100 В/см та шорсткість покриттів.

У наведених публікаціях [8; 23–27] не приділена увага агрегативній стійкості суспензій нанопорошку $BaTiO_3$ до і після процесу їх електрофоретичного осадження в залежності від часу диспергування суспензій у сумішах розчинників, їх в'язкості. Стійкість суспензії є необхідною умовою її застосування у методі ЕФО в області напруженостей поля (10–100 В/см), хоча і в суспензіях може мати місце агрегація окремих частинок, за рахунок чого середній розмір частинок, присутніх в суспензії, відрізнятиметься від розміру частинок нанопорошку $BaTiO_3$. Актуальним питанням є шорсткість поверхні покриттів на основі суспензій, сформованих з нанопорошку $BaTiO_3$.

Мета роботи полягає у дослідженні впливу природи порошку $BaTiO_3$ і дисперсійного середовища на процес консолідації суспензій під дією електричного поля.

Матеріали і методика експерименту

Об'єктом досліджень були: нанопорошок $BaTiO_3$-I, одержаний в ІПМ НАНУ ім. І. М. Францевича методом неізотермічного синтезу з титанілоксалату барія згідно з методикою [25], комерційний порошок $BaTiO_3$-II "Ferro Incorporation". Для виготовлення суспензій були використані органічні розчинники: етанол (ДСТУ 4221-2003), ацетилацетон (Merk).

2 % суспензії порошків $BaTiO_3$ формували у тефлоновому барабані ємністю 120 см^3 шляхом диспергування у розчиннику за допомогою млина зі швидкістю 240 об/хв.

Процес осадження проводили в інтервалі напруженостей електричного поля від 10 до 100 В/см, при температурі (t) 18 °С на сталевих електродах з робочою площею 4 см^2. Відстань між електродами складала 1 см.

Площу питомої поверхні вихідних порошків $BaTiO_3$ визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на установці ASAP2000M. Значення для $BaTiO_3$-I , $BaTiO_3$-II склали 21.5 і 7.5 м^2/г відповідно.

Гранулометричний аналіз $BaTiO_3$ у суспензіях проводили з використанням лазерного гранулометра Zetosizer 1000 фірми «Malvern».

Реологічні властивості суспензій порошків $BaTiO_3$ проводили на ротаційному реометрі «Reotest RN4.1» фірми Medingen в діапазоні швидкостей зсуву 10–1000 с$^{-1}$ при зазорі між коаксіальними циліндрами 1 мм і температурі 20 ˚С.

Для визначення агрегативної стійкості використовували 2 % суспензії. Для цього брали циліндр діаметром 50 мм, в який заливається суспензія об'ємом 80 мл. Стійкість суспензії визначали у відібраних 5 мл суспензії на 50 % висоти стовпа суспензій у циліндрі.

Швидкість осадження суспензій ω_{oc}, критерій Рейнольдса R_e [28] розраховували за рівнянням Стокса для частинок $BaTiO_3$ сфероподібної форми в залежності від часу диспергування у млині. Характеристики суспензій наведені у таблиці 1. Густини частинок $BaTiO_3$-I і суспензій складали 6.02 і 1.3–4.9 г/см^3.

Дослідження морфології частинок $BaTiO_3$ у суспензіях проводили на просвітлюючому електронному мікроскопі (JEOL-JEM1400).

Дослідження мікроструктури поверхні покриттів $BaTiO_3$ проводились за допомогою оптичного мікроскопу „Bresser" і скануючого електронного мікроскопу JSM–6450.

Процес осадження покриттів визначали шляхом вимірювання їх маси гравіметричним методом, а товщини – мікрометром МР-25 з ціною поділки 1 мкм.

Параметри шорсткості поверхні R_a, R_z, R_q визначали на профілометрі моделі 283 і оптичним безконтактним интерференційним 3D-профілографом «Мікрон-альфа».

Результати експерименту та їх обговорення

Частинки порошку $BaTiO_3$-II мають компактну сфероподібну форму із розміром частинок 430–450 нм, порівняно з монодисперсними частинками $BaTiO_3$-I із розміром 10–30 нм (рис. 1а). Слід зауважити, що автори в роботі [26] формували суспензії з нанопорошку $BaTiO_3$ із площею питомої поверхні 15 м^2/г.

Оскільки в порошках титанату барію з високою дисперсністю завжди присутні агломерати, особливо у порошках із площею питомою поверхні 21–22 м^2/г, то проведено диспергування суспензій $BaTiO_3$-I у шаровому млині на протязі 0.5–72 годин з використанням суміші розчинників ацетилацетон/етанол (рис. 2; 3). Встановлено, що суттєве зменшення агломератів $BaTiO_3$-I відбувається вже після 24 годин диспергування. Максимальний ефект зменшення агломератів спостерігається для 48 годин диспергування у млині. Суспензії з нанопорошку однорідні, з вузьким мономодальним розподілом з низькою швидкістю (або «при повільному осадженні», повільної та швидкої швидкості немає) осадження і дуже маленькими значеннями R_e ($R_e < 2$). За результатами у табл. 1 показаний вплив часу диспергування на характеристики утворених суспензій.

Table 1

Characteristics of $BaTiO_3$-I suspensions

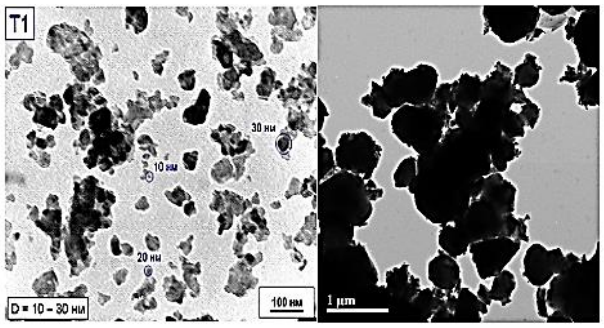
Таблиця 1

Характеристики суспензій $BaTiO_3$-I

t, h	ρ, g/cm^3	*d*, nm	η, mPa·s	ω 10^8, m/s	$R_e \cdot 10^9$
10	3.8	200	1	4.8	36
24	4.3	170	2	1.35	4.9
48	4.9	140	8	0.15	0.13

Notice: * η suspensions determined by rheometer on shear rates of 10 s^{-1}. Due to parameters of ρ, *d* the parameters of ω, Re· calculated by methodic of [28].

Примітка: *η суспензій визначали реометром при швидкості зсуву 10$с^{-1}$. Завдяки параметрам ρ, *d* параметри ω, Re· обчислювали за методикою [28].



а б

Fig. 1. SEM images of nanoparticles $BaTiO_3$-I (a) and $BaTiO_3$-II (b).
Рис. 1. СЕМ зображення частинок $BaTiO_3$-I (а) та $BaTiO_3$-II (б).

Отже, обробка суспензії у млині сприяє переходу протонів із розчинника на поверхню частинок сегнетоелектрика, що може підвищити електропровідність і дзета-потенціал частинок у суспензії, які сприяють процесу ЕФО. В суміші ацетилацетон/етанол осадження частинок відбувається повільно і формується дуже щільний осад. Пояснюється це тим, що поверхневі шари перешкоджають агрегації частинок; ковзаючи один по одному, тобто спостерігається утворення упаковки, близької до щільної. Крім того, за довідниковими даними діелектричні сталі етанола й ацетилацетона при температурі 20 ºС – 24.55 і 25.7, а їх в'язкості – 1.089 і 1.093 мПа·с відповідно.

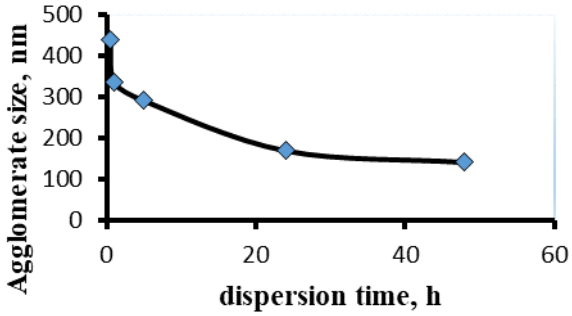
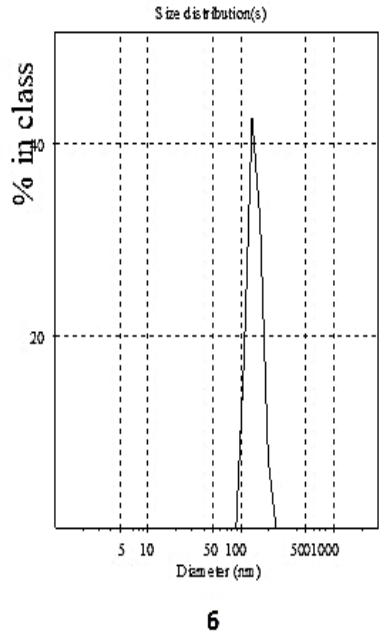


Fig. 2. $BaTiO_3$-I agglomerates size dependence of the time suspensions dispersion in the mill.
Рис. 2. Залежність розміру агломератів $BaTiO_3$-I від часу диспергування суспензій у млині.



б

Size(nm)	Intensity	Volume	Number
11.9	0.0	0.0	0.0
14.5	0.0	0.0	0.0
17.8	0.0	0.0	0.0
21.7	0.0	0.0	0.0
26.5	0.0	0.0	0.0
32.4	0.0	0.0	0.0
39.6	0.0	0.0	0.0
48.3	0.0	0.0	0.0
59.0	0.0	0.0	0.0
72.1	0.0	0.0	0.0
88.1	0.0	0.0	0.0
107.7	0.0	14.3	17.7
131.5	45.2	39.3	42.7
160.7	54.8	35.7	32.3
196.3	0.0	10.7	7.3
239.8	0.0	0.0	0.0
293.0	0.0	0.0	0.0
357.9	0.0	0.0	0.0
437.3	0.0	0.0	0.0
534.2	0.0	0.0	0.0
652.6	0.0	0.0	0.0
797.3	0.0	0.0	0.0
974.1	0.0	0.0	0.0
1190.0	0.0	0.0	0.0

Peak Analysis by intensity			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	147.5	56.3

Peak Analysis by volume			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	145.5	70.8

Peak Analysis by number			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	141.5	65.1

Fig. 3. Analysis of $BaTiO_3$-I suspension fractions dispersed in the mill, h: (a) 24; (b) 48.
Рис. 3. Аналіз фракцій суспензій $BaTiO_3$-I, диспергованих у млині, год: (а) 24; (б) 48.

Криві на рис. 4 показують суттєвий вплив концентрації порошку $BaTiO_3$-I у суміші розчинників на характер течії і в'язкість суспензії. Для швидкості зсуву 10 $с^{-1}$ в області

концентрацій сегнетоелектрика 0–5 % спостерігається ньютонівська ділянка (в'язкість практично не змінюється). Руйнування структури з подальшим збільшенням в'язкості відбувається в області концентрацій 10–30 %. Для швидкості зсуву 1000 c^{-1} незалежно від концентрації $BaTiO_3$ структура суспензії руйнується повністю. Саме суспензії із ньютонівським характером течії (8 –10 мПа·с, 10c^{-1}) в області концентрацій сегнетоелектрика 1–2 мас. % було обрано для їх ЕФО.

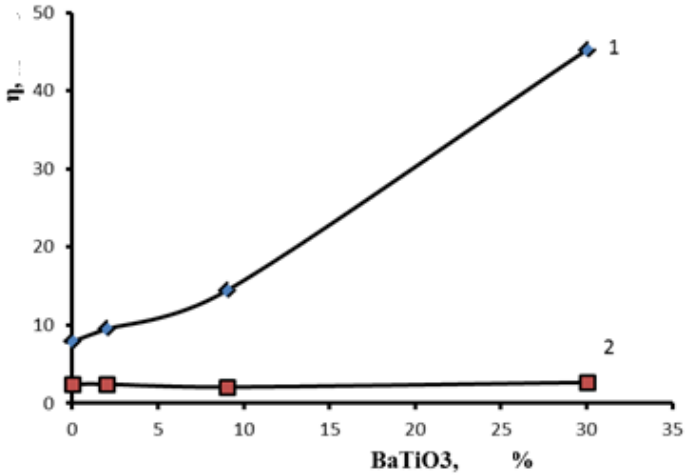


Fig. 4. Suspensions viscosity (mPa s) dependence of $BaTiO_3$ concentration (wt. %) with shear rates, s^{-1}: 1-10; 2-1000. Suspensions was formed during 48 h in the mixture of acetylacetone/ethanol (1:1).
Рис. 4. Залежність в'язкості суспензій у суміші ацетилацетон/етанол (1:1) від концентрації $BaTiO_3$ для швидкостей зсуву, c^{-1}: 1–10; 2–1000 (48 годин у млині).

Внесення до системи незначної кількості порошку $BaTiO_3$ супроводжується зменшенням незв'язаної частки (ацетилацетону) внаслідок утворення адсорбційних сольватних оболонок на високорозвиненій поверхні нанопорошку титанату барію. У зв'язку зі зменшенням кількості вільних гідроксильних груп може відбуватися нівелювання флуктуаційних зчеплень та, як наслідок, виродження здатності структури до релаксації прикладеного зсувного напруження. При подальшому збільшенні концентрації $BaTiO_3$ відбувається зростання питомого ефективного об'єму дисперсної фази з одночасним розширенням сольватних адсорбційних шарів. Слід відмітити мінімальні значення в'язкості для суспензій $BaTiO_3$ в роботі [27] з використанням н-бутанолу в якості органічного середовища в області малих концентрацій сегнетоелектрика.

У початковий момент часу всі частинки $BaTiO_3$-I знаходяться в зваженому стані і рівномірно розподілені по всьому об'єму рідини. У цей момент маса осаджених частинок дорівнює нулю (рис. 5). З плином часу частинки осідають, і верхній шар рідини звільняється від них. Через певний час всі частинки осідають, і маса осаджених частинок постійна. Хід седиментаційної кривої плавний для суспензії, диспергованої протягом 48 годин (рис. 5, крива 2). Склад фракції за кількістю та об'ємом практично однаковий (рис. 3б). В той же час для суспензій, диспергованих протягом 24 годин, характерна наявність кількох фракцій. Отже, суспензії $BaTiO_3$-I, диспергувані протягом 48 годин, більш однорідні.

Електроосадження суспензій нанопорошку $BaTiO_3$-I супроводжується збільшенням їх маси із зростанням тривалості процесу при різних значеннях E (рис. 6). Причому після 60 хв швидкість збільшення маси покриттів дещо сповільнюється, а товщина електрофоретичних покриттів збільшується з 5 до 18 мкм. Це обумовлено ростом товщини покриттів у зв'язку зі зменшенням щільності.

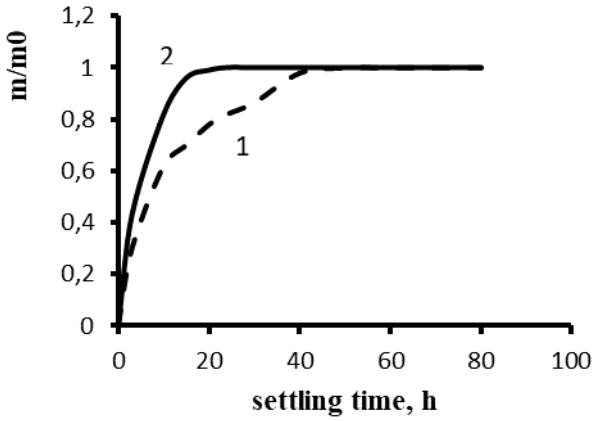


Fig. 5. Curves sedimentation for $BaTiO_3$-I particles in suspensions of acetylacetone/ethanol (1:1) dispersed in mill, h: (1) 24; (2) 48.
Рис. 5. Криві седиментації частинок $BaTiO_3$-I у суспензіях ацетилацетон/етанол (1:1), диспергованих у млині, год: (1) 24; (2) 48.

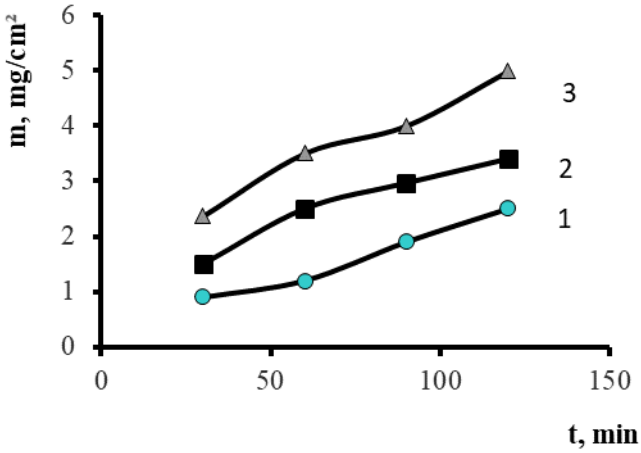


Fig. 6. Electrophoretic coatings $BaTiO_3$-I weight dependence of time deposition and tension electric field, V/cm: 1-20; 2-50; 3-100.
Рис. 6. Залежність маси електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-I від тривалості процесу осадження і напруженості електричного поля, В/см: 1-20; 2-50; 3-100.

Оскільки дисперсійне середовище впливає на фізико-хімічні властивості суспензій сегнетоелектрика, було досліджено вплив розчинників різної природи на процес електрофоретичного осадження $BaTiO_3$. В'язкість розчинника може також впливати на швидкість і ефективність електрофоретичного осадження нанопорошку $BaTiO_3$.

Вплив хімічного кількісного складу етанол-ацетилацетон на процес осадження порошку $BaTiO_3$-II наведено на рис. 8. При більшому вмісті ацетилацетону маса покриттів дещо зменшується. Слід відзначити, що електроосадження нанопорошку $BaTiO_3$-I із суспензій в суміші ацетилацетон-етанол (1:1) при напруженості поля від 20 до 50 В/см маса і товщина електрофоретичних покриттів становить 2.6 та 5.1 мг/см², а товщина – 6 та 15 мкм відповідно.

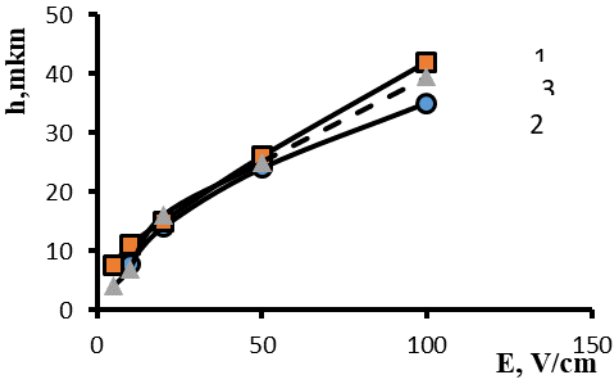


Fig. 7. Electrophoretic coatings $BaTiO_3$-I thickness dependence of tension electric field. Suspensions were dispersed in the mill, h: 1-24; 2-48; 3-72.
Рис. 7. Залежність від напруженості електричного поля товщини електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-I які дисперговані у млині, год: 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72.

Ці результати можуть свідчити про досить складний механізм взаємодії комплексного органічного розчинника з поверхнею частинок $BaTiO_3$ і формування електричного заряду на ній.

Можливо, саме при співвідношенні ацетилацетон-етанол 1:1 досягається мінімальний ступінь асоціації молекул етанолу і максимальний ступінь протонізації частинок $BaTiO_3$, що сприяє їх ефективному електроосадженню на підкладці. Оскільки на ЕФО суспензій позитивно впливає саме диспергування частинок $BaTiO_3$ у млині, то у подальших дослідженнях при створенні суспензій в суміші ацетилацетон-етанол було проведено диспергування протягом 48 і 72 годин. При цьому встановлено зменшення товщини покриттів при 48 год диспергування (рис. 8).

Так, маса покриттів при збільшенні напруженості електричного поля з 10 до 100 В/см і тривалості осадження суспензій після диспергування впродовж 72 год суттєво зростає: з 1.4 до 9.8 мг/см² і 12.9 мг/см² і, меншою мірою, зростає товщина покриття відповідно від 9.32 до 36 мкм.

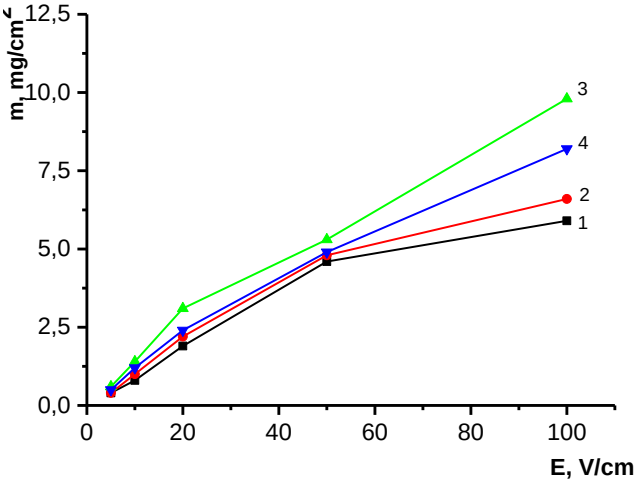
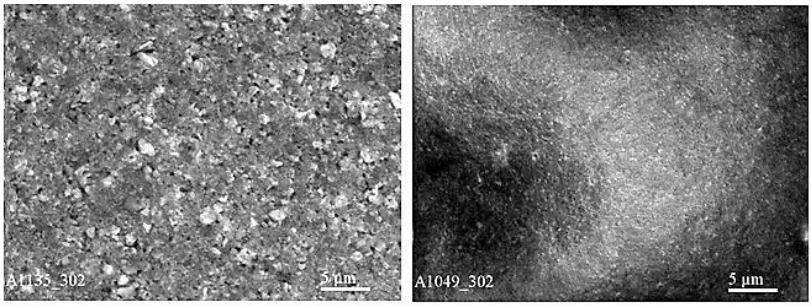


Fig. 8. Electrophoretic coatings $BaTiO_3$-II weights dependence of tension electric field and the ratio of acetylacetone/ethanol: 1-1:0; 2-2:1; 3-1:1; 4 -1:2.
Рис. 8. Залежність маси електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-II від напруженості електричного поля і співвідношення етанол/ацетилацетон: 1-1:0; 2-2:1; 3-1:1; 4 -1:2.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні покриттів (рис. 9) показали, що у етанолі структура поверхні неоднорідна, розмір частинок або агрегатів і пор – від 0.5 до 2 мкм. В суміші етанол-ацетилацетон формується покриття більш однорідне, з суттєво меншою кількістю пор. Слід відзначити, що у суміші етанол-ацетилацетон якісні покриття одержують в області менших напруженостей електричного поля. Дослідження поверхневої структури отриманих електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-II показало, що параметри шорсткісті їх поверхні R_a і R_z зростають при збільшенні E до 100 В/см (табл. 2). Збільшення тривалості диспергування порошку у суміші ацетилацетон-етанол супроводжується зменшенням шорсткості поверхні покриттів, особливо при низьких значеннях електричного поля.



а б

Fig. 9. SEM images of electrophoretic coatings $BaTiO_3$-I which formed at 20 V/cm using solvents: a – ethanol; b – acetylacetone-ethanol (1:1).
Рис. 9. СЕМ зображення мікроструктури електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-I при напруженості поля 20 В/см в розчинниках: а – етанол; б – ацетилацетон-етанол (1:1).

Table 2

The roughness (R_a, R_z) of electrophoretic coatings $BaTiO_3$-II formed from suspensions at the time treatment during 24-72 год using time deposition of 60 s

Таблиця 2

Шорсткість (R_a, R_z) електрофоретичних покриттів $BaTiO_3$-II, отриманих із суспензій при диспергуванні протягом 24-72 год і тривалості осадження 60 с

E, V/cm	Duration dispersion, h					
	24		48		72	
	R_a, nm	R_z, nm	R_a, nm	R_z, nm	R_a, nm	R_z, nm
10	102	283	90	244	143	223
20	239	453	117	290	141	311
50	255	463	129	282	180	220
100	441	735	151	227	277	501

Лінійна апроксимація R_q=f(E) краще реалізується для часу обробки суспензії $BaTiO_3$-I 48 годин (рис. 10). В області малих напруженостей поля R_q найменша, що пов'язано з товщиною покриттів.

Таким чином, спостерігається кореляція між показниками якості поверхні електрофоретичних покриттів сегнетоелектрика і умовами формування та електроосадження суспензій нанопорошку $BaTiO_3$.

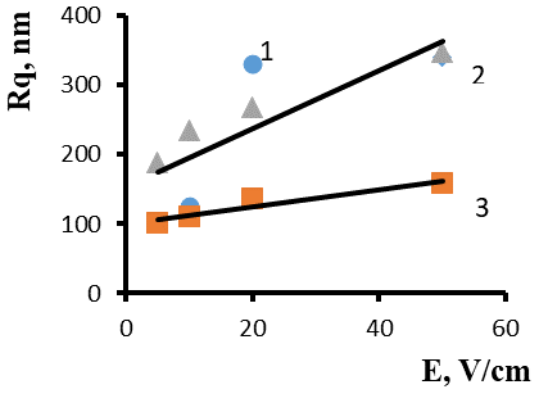


Fig. 10. The parameter of roughness R_q EPD coatings $BaTiO_3$–I dependence of tension electric field (t_{depos}=60 c). The treatment of 2 % $BaTiO_3$-I suspension was carried out in mixture of acetylacetone-ethanol (1:1), год.: (1) 24; (2) 72; (3) 48.
Рис. 10. Залежність параметру шорсткості R_q ЕФО покриттів $BaTiO_3$–I від напруженості електричного поля ($t_{ос}$=60 с). Обробка 2 % суспензії $BaTiO_3$-I в суміші ацетилацетон-етанол (1:1), год.: (1) 24; (2) 72; (3) 48.

Досліджуючи колоїдно-хімічні властивості нанодисперсного порошку титанату барію у середовищах різної природи і характер взаємодії порошку з рідиною, можна отримати цінну інформацію про хімію поверхні нанопорошку $BaTiO_3$, тобто зробити висновки про можливі способи модифікації наночастинок для отримання стійких суспензій для технологій формування багатошарових конденсаторів.

Висновки

Досліджено вплив розміру частинок $BaTiO_3$, складу суміші ацетилацетон-етанол, напруженості електричного поля на мікроструктуру та шорсткість осаджених електрофоретичних покриттів.

Вперше показана седиментаційна стійкість 2 %-их суспензій нанодисперсного порошку $BaTiO_3$-I в залежності від часу диспергування у млині. Встановлено, що саме при 48 годинах диспергування утворюються однорідні та стабільні суспензії із швидкістю осадження $0.15 \cdot 10^{-8}$ м/с.

Вперше встановлено, що при осадженні суспензій в області 10–20 В/см можна формувати покриття $BaTiO_3$ шорсткістю R_a 90–150 нм і R_q 100–150 нм відповідно.

Результати проведених досліджень можуть бути використані при розробці технології формування багатошарових конденсаторів.

Автори висловлюють особливу подяку Лобунець Т.Ф., д.т.н., проф. Рагулі А.В.

Бібліографічні посилання

[1] Boccaccini A. R. Special Issue: Electrophoretic deposition of ceramics / A. R. Boccaccini, B. Ferrari, J. H. Dickerson, C. & Galassi // J. Europ.Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 263.

[2] Kuscer D. Patterning of lead-zirconate-titanate thick-film structures by electrophoretic deposition from ethanol-based dispersions / *D.* Kuscer, S. M. Bernardo, M. S. Zarnik, B. & Malič // J. Europ. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 291–297.

[3] Farrokhi-Rad M. Effect of Dispersants on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite Coatings / M. Farrokhi-Rad // J. Amer. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 99. – P. 2947–2955.

[4] Bakhshandeh S. Electrophoretic deposition: a versatile tool against biomaterial associated infections / S. Bakhshandeh, S. & Amin Yavari // J. Mater. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 1128–1148.

[5] Barajas J. Influence of process parameters on the electrophoretic deposition of zirconia nanoparticle coatings / J. Barajas, L. Lozano, J. Grimaldos, V. Güiza, S. & Blanco // Journal of Physics: Conference Series – 2018. - Vol. 1119, 012015.

[6] Ahmadi M. Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy / M. Ahmadi, H. & Aghajani // Ceram. Internat. – 2017. – Vol. 43. – P.7321–7328.

[7] Karbowniczek J. Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties / J. Karbowniczek, L. Cordero-Arias, S.Virtanen, S. K. Misra, E. Valsami-Jones, L. Tuchscherr, A. R. Boccaccini // Mater. Sci. Engineer: C. – 2017. – Vol. 77. – P. 780–789.

[8] Rahmati S. Synthesis and in vitro evaluation of electrodeposited barium titanate coating on Ti6Al4V / S. Ramati, M.B. Basiriani, M. Rafienia, J. Yaghini, K. Raeisi // J. Med. Signals Sens. – 2016. – Vol.6. – P. 106 – 111.

[9] Liu Y. Universal dispersing agent for electrophoretic deposition of inorganic materials with improved adsorption, triggered by chelating monomers / Y. Liu, D. Luo, M. S. Ata, T. Zhang, C. J. Wallar, I. & Zhitomirsky // J. Colloid. Inter. Sci. –2016.- Vol. 462. – P. 1–8.

[10] Özen M. Texturing of hydrothermally synthesized $BaTiO_3$ in a strong magnetic field by slip casting / *M.* Özen, M. Mertens, F. Snijkers, G. Tendeloo, V. P.& Cool // Ceram. Internat. – 2016. – Vol. 42. – P. 5382–5390.

[11] Liepina I. Structure and Photocatalytic Properties of TiO2-WO3 Composites Prepared by Electrophoretic Deposition / *I.* Liepina, G.Bajars, M. Rublans, J. Kieperis, A. Lusis, E. & Pentjuss // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – 77, 012039.

[12] Zagorny M. Barium titanate nanoparticles self-organization from PBV-ethanol suspensions / M. Zagorny, A. Zhygotsky, A. Ivanchuk, O. Kuzma, A. Pozniy // J. Chem. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol.2. – P. 547–555.

[13] Shamimul Haque Choudhury Md. Performance analysis of electrophorically deposited ZnO-based dye-sensitized solar cells prepared using compression at elevated temperature along with postannealing / Md. Shamimul

Haque Choudhury, K. Naoki, S. Tetsuo // Jpn. J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 55, 01AA16.

[14] Semaltianos N. G. Electrophoretic deposition on graphene of Au nanoparticles generated by laser ablation of a bulk Au target in water/ N. G. Semaltianos, E. Hendry, H. Chang, M. L. Wears // Laser Phys. Lett. – 2015. – Vol. 12, 046201.

[15] Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы/ А.В. Рагуля, В.В. Скороход. – К.: Наукова думка, 2007. – 374 с.

[16] Ротенберг Б. А. Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. – СПб.: ОАО НИИ Тириконд, 2000. – 216 с.

[17] Sa'adati H. How preparation of suspensions affects the electrophoretic phenomenon/ H. Sa'adati, B. Raissi, R. Riahifar, M.S. Yaghmaee // J. Europ. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 299–305.

[18] Mikeska K. P. Non aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting/ K. P. Mikeska, W. R. Cannon // Coll. Surfaces. – 1988. – Vol. 29. – P. 305–321.

[19] Tseng W.J. Effects of polyvinylbutyral on the rheological properties of $BaTiO_3$ powder in ethanol-isopropanol mixtures/ W.J. Tseng, C.L. Lin // Mater. Lett. –2002. – Vol.17. – P. 223–228.

[20] Yoon Ho Kim. Nonaqueous suspension properties of high purity submicron barium titanate powders/ Ho Y. Kim // J. Korean Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 23. – P. 42–46.

[21] Nagai M. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties / M. Nagai, K. Yamashita, T. Umegaki, Y. Takuma // J. Amer. Ceram. Soc.– 1993. – Vol. 76. – P. 253–255.

[22] Omid Khanali. Effect of non-aqueous solvents on deposition properties in electrophoretic deposition process of yttria stabilized zirconia nanopowders/ Omid Khanali, Masoud Rajabi, Saeid Baghshahi // J. Ceram. Proces. Res. – 2017. – Vol. 18. – P. 735–742.

[23] Fukada Y. Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials / Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 787–801.

[24] Zagorny M. N. Fabrication of titanate barium films by electrophoretic deposition technique / M.N. Zagorny, V. Pidsosonnyi, A. Ivanchuk, A. Zhygotsky, A. Ragulya // J. Chem. Chem. Eng.– 2014. – Vol. 8. – P. 254 – 259.

[25] Ragulya A. V. Non–isometric sintering of barium titanate nanopowders of different origination/ A. V. Ragulya, A. V. Polotay // Ferroelectr. – 2001. – Vol. 254. – P. 41–45.

[26] Wen Chu Li. Dispersion of nanosized $BaTiO_3$ powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC/ Li Wen Chu, K.N. Prakash, M.T. Tsai, N. Lin // J. Europ. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28. – P. 1205 – 1212.

[27] Кирпаль Р. О. Особливості структурно-реологічної поведінки керамічного чорнила на основі нанорозмірного порошку $BaTiO_3$/ Р. О. Кирпаль, А. В. Рагуля // Наноструктурное материаловедение. – 2013. – С. 39–49.

[28] Коныгин С. Б. Процессы седиментации в дисперсных системах**:** метод. указ /С. Б. Коныгин, С. В. Иваняков. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. – 22 с.

References

[1] Boccaccini, A. R., Ferrari, B., Dickerson, J. H., & Galassi, C. (2016). Special Issue: Electrophoretic deposition of ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc, 36*(2), 263. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.026

[2] Kuscer, D., Bernardo, M. S., Zarnik, M. S., & Malič, B. (2016). Patterning of lead-zirconate-titanate thick-film structures by electrophoretic deposition from ethanol-based dispersions. *J. Europ. Ceram. Soc*, *36*(2), 291–297. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.033

[3] Farrokhi-Rad, M. (2016). Effect of Dispersants on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite Coatings. *J. Amer. Ceram. Soc*, *99*(9), 2947–2955. https://doi.org/10.1111/jace.14338

[4] Bakhshandeh, S., & Amin Yavari, S. (2018). Electrophoretic deposition: a versatile tool against biomaterial associated infections. *J. Mater. Chem*. B, *6*(8), 1128–1148. https://doi.org/10.1039/c7tb02445b

[5] Barajas, J., Lozano, L., Grimaldos, J., Güiza, V., & Blanco, S. (2018). Influence of process parameters on the electrophoretic deposition of zirconia nanoparticle coatings. *J. Phys.: Confer. Series*, 1119, 012015. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012015

[6] .Ahmadi, M., & Aghajani, H. (2017). Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy. *Ceramics International*, *43*(9), 7321–7328. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.035

[7] Karbowniczek, J., Cordero-Arias, L., Virtanen, S., Misra, S. K., Valsami-Jones, E., Tuchscherr, L., Boccaccini, A. R. (2017). Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties. *Matre. Sci. Engineer*.: C, 77, 780–789. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.180

[8] Rahmati, S., Basiriani, M.B., Rafienia, M., Yaghini, J., Raeisi, J. (2016). Synthesis and in vitro evaluation of electrodeposited barium titanate coating on Ti6Al4V. J. *Med. Signals Sens*, 6, 106 – 111.

[9] Liu, Y., Luo, D., Ata, M. S., Zhang, T., Wallar, C. J., & Zhitomirsky, I. (2016). Universal dispersing agent for electrophoretic deposition of inorganic materials with improved adsorption, triggered by chelating monomers. *J. Colloid Interf. Sc.i*, 462, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.053

[10] Özen, M., Mertens, M., Snijkers, F., Tendeloo, G. V., & Cool, P. (2016). Texturing of hydrothermally synthesized BaTiO3 in a strong magnetic field by slip casting. *Ceram. Internat*, 42(4), 5382–5390. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.073

[11] Liepina, I., Bajars, G., Rublans, M., Kleperis, J., Lusis, A., & Pentjuss, E. (2015). Structure and Photocatalytic Properties of TiO2-WO3 Composites Prepared by Electrophoretic Deposition. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 77, 012039. https://doi.org/10.1088/1757-899x/77/1/012039

[12] Zagorny, M., Zhygotsky, A., Ivanchuk, A., Kuzma, O., Pozniy, A. (2015). Barium titanate nanoparticles self-

organization from PBV-ethanol suspensions. *J. Chem. Eng. Chem. Res*, 2, 547-555.

[13] Shamimul Haque Choudhury, Md., Naoki,K., Tetsuo, S. (2016). Performance analysis of electrophorically deposited ZnO-based dye-sensitized solar cells prepared using compression at elevated temperature along with postannealing. *Jpn. J. Appl. Phys*., 55, 01AA16 https://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA16

[14] Semaltianos, N. G., Hendry, E., Chang, H., Wears, M. L. (2015). Electrophoretic deposition on graphene of Au nanoparticles generated by laser ablation of a bulk Au target in water. *Laser Phys. Lett.*, 12, 046201 https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/4/046201

[15] Ragulya, A.V., Skorokhod V.V. (2007). [*Consolidated Nanostructured Materials*]. Kyiv, Naukova dumka (in Russian).

[16] Rotenberg, *B.A*. (2000). [*Ceramic capacitor dielectrics*]. Tiricond (in Russian).

[17] Sa'adati, H., Raissi, B., Riahifar, R., Yaghmaee, M.S. (2016). How preparation of suspensions affects the electrophoretic phenomenon. *J. Europ. Ceram. Soc*, *36*, 299–305.

[18] Mikeska*, K.P.,* Cannon, W.R. (1988). Non aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting. *Coll. Surfaces*, 29, 305–321.

[19] Tseng, W.J., Lin, C.L. (2002). Effects of polyvinyl butyral on the rheological properties of $BaTiO_3$ powder in ethanol-isopropanol mixtures. *Mater. Lett,* 17, 223–228.

[20] Yoon Ho, Kim. (1986). Nonaqueous suspension properties of high purity submicron barium titanate powders. *J. Korean Ceram. Soc,* 23, 42–46.

[21] Nagai, M., Yamashita, K., Umegaki, T., Takuma Y. (1993). Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties. *J. Amer. Ceram. Soc,*76, 253–255.

[22] Omid, K., Masoud, R., Saeid, *B. (*2017*).* Effect of non-aqueous solvents on deposition properties in electrophoretic deposition process of yttria stabilized zirconia nanopowders. *J. Ceram. Proces. Res,* 18, 735 – 742.

[23] Fukada, Y., Nagarajan, N., Mekky, W. (2004). Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials. *J. Mater. Sci,* 39, 787–801.

[24] Zagorny, *M.N,* Pidsosonnyi, V., Ivanchuk, A., Zhygotsky, A. (2014). Fabrication of titanate barium films by electrophoretic deposition. *J. Chem. Chem. Eng,* 8, 254 – 259.

[25] Ragulya, A.V., Polotay A.V. (2001). Non–isometric sintering of barium titanate nanopowders of different origination. *Ferroelectr,* 254, 41–45.

[26] Wen Chu, Li., Prakash, K.N., Tsai, M.T., Lin, N. (2008). Dispersion of nanosized BaTiO3 powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC. J. Europ. Ceram. Soc, 28, 1205 – 1212.

[27] Kirpal, R.O., Ragulya, A.V. (2013). Peculiarities of structural and rheological behavior of ceramic inks based on nanosized powder BaTiO3. *Nanostruct. Mater.*, 1–3, 39–49.

[28] Konygin, S.B., Ivanyakov, S.V. (2009). [*Sedimentation processes in disperse systems*]. Samara, Tech. University (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 111-121

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 544. 653.2

VOLTAMETRIC BEHAVIOR OF PLATINIZED TITANIUM ELECTRODES

Alexander B. Velichenko[1,*], Olga I. Kasian[1], Tatiana V. Luk'yanenko[1], Olesia B. Shmychkova[1], Pavlo Yu. Demchenko[2], Roman E. Gladyshevskii[2]

[1]Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine
[2] Lviv National Ivan Franko University, 6, Kirila i Mephodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine
Received 12 June 2019; accepted 20 September 2019, available online 20 December 2019

Abstract

The method for the combined synthesis of dimensionally stable anodes with an active Ti_xO_y/Pt layer on the metallic titanium substrates is proposed it is based on electrolytical deposition of the thin layer of platinum on the substrate and the further thermal treatment in air, which allows one to control the composition and the properties of the obtained materials. The content of the platinum decreases from the surface to the substrate with an increase in the ratio of metallic titanium and TiO_2. It has been determined that coatings with the content of the platinum of up to 8 mg per cm^{-2} are represented by the titanium which is almost completely coated with the platinum with cracks and cavities. Thermal treatment leads to significant changes in the surface morphology, because the Pt is distributed over the surface and in the bulk due to diffusion and sintering, as well it leads to the increasing of the degree of crystallinity. It has been shown that the semiconductor properties of the composite Ti_xO_y/Pt electrodes on a titanium substrate are caused by the formation of titanium dioxide, which is an n-type semiconductor. It has been established that with the increasing of platinum coating thickness and the temperature of treatment, the potential of flat zones and the number of carriers also increases. Anomalously high values of the slopes of the polarization curves are explained by the presence of a space charge zone in the semiconductor. The data obtained indicate the possibility of using the reduction peak of oxygen-containing platinum compounds on the inversion voltammogram as a correlation parameter for predicting the electrocatalytic activity of the thermally treated Ti/Pt electrodes in the oxygen transfer reactions.

Keywords: platinized titanium; composites; inversion voltammetry; Mott–Schottky approach.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНА ПОВЕДІНКА ПЛАТИНОВАНИХ ТИТАНОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Олександр Б. Величенко[1,*], Ольга І. Касьян[1], Тетяна В. Лук'яненко[1], Олеся Б. Шмичкова[1], Павло Ю. Демченко[2], Роман Є. Гладишевський[2]

[1]ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна
[2] Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила та Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

Анотація

Запропоновано метод комбінованого синтезу малозношуваних анодів із активним шаром Ti_xO_y/Pt на металічних титанових колекторах струму, який полягає в електролітичному осадженні тонкого шару платини на колектор із наступною термічною обробкою на повітрі, що дозволяє контролювати склад і властивості одержуваних матеріалів. Вміст платини зменшується від поверхні до колектора струму зі збільшенням співвідношення металічного титану та TiO_2. Було встановлено, що покриття зі вмістом платини до 8 мг/см² являє собою титан, майже повністю вкритий платиною, зі розломами та западинами. Термічна обробка приводить до значних змін морфології поверхні через розподіл Pt на поверхні та в об'ємі внаслідок дифузії та спікання, а також до збільшення ступеня кристалічності. Було показано, що напівпровідникові властивості композитних електродів Ti_xO_y/Pt на титановому колекторі струму обумовлені утворенням діоксиду титану, який являється напівпровідником n-типу. Встановлено, що зі збільшенням товщини платинового покриття та температури обробки потенціал пласких зон і кількість носіїв також збільшуються. Аномально високі значення нахилів поляризаційних кривих пояснюються наявністю зони просторового заряду в напівпровіднику. Отримані дані вказують на можливість використання піку відновлення оксигеновмісних сполук платини на інверсійній вольтамперограмі в якості кореляційного параметра для прогнозування електрокаталітичної активності термічно оброблених електродів Ti/Pt в реакціях із перенесенням оксигену.

Ключові слова: платинований титан; композиційні матеріали; інверсійна вольтамперометрія; графік Мотта-Шоттки.

Corresponding author: tel.: +380562473627; fax: +380562473627; e-mail address: velichenko@ukr.net
© *2019* Oles Honchar Dnipro National University
doi:10.15421/081912

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 111-121

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Александр Б. Величенко[1, *], Ольга И. Касьян[1], Татьяна В. Лукьяненко[1], Олеся Б. Шмычкова[1], Павел Ю. Демченко[2], Роман, Е. Гладышевский[2]

[1] *ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, г. Днипро, 49005, Украина*

[2] *Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, г. Львов, 79005, Украина*

Аннотация

Предложен метод комбинированного синтеза малоизнашиваемых анодов с активным слоем Ti_xO_y/Pt на металлических титановых подложках, который заключается в электролитическом осаждении тонкого слоя платины на подложку с последующей термической обработкой на воздухе, что позволяет контролировать состав и свойства получаемых материалов. Содержание платины уменьшается от поверхности к подложке с увеличением соотношения металлического титана и TiO_2. Было установлено, что покрытия с содержанием платины до 8 мг/см^2 представляют собой титан, почти полностью покрытый платиной, с разломами и впадинами. Термическая обработка приводит к значительным изменениям морфологии поверхности из-за распределения Pt по поверхности и в объеме вследствие диффузии и спекания, а также к увеличению степени кристалличности. Было показано, что полупроводниковые свойства композитных электродов Ti_xO_y/Pt на титановой подложке обусловлены образованием диоксида титана, который является полупроводником n-типа. Установлено, что с увеличением толщины платинового покрытия и температуры обработки потенциал плоских зон и количество носителей также увеличиваются. Аномально высокие значения наклонов поляризационных кривых объясняются наличием зоны пространственного заряда в полупроводнике. Полученные данные указывают на возможность использования пика восстановления кислородсодержащих соединений платины на инверсионной вольтамперограмме в качестве корреляционного параметра для прогнозирования электрокаталитической активности термически обработанных электродов Ti/Pt в реакциях с переносом кислорода.

Ключевые слова: платинированный титан; композиционные материалы; инверсионная вольамперометрия; график Мотта-Шоттки.

Introduction

Composite materials based on titanium oxides and the metals of the platinum group are widely used as catalysts [1; 2], photo [3; 4] and electrocatalysts [5; 6], as well as in electrochemical processes for the synthesis of strong oxidizing agents [7], in the destruction of organic and inorganic substances in wastewater [8–10], as the active layer of dimensionally stable anodes for electroplating and in hydrometallurgy [11]. There are various methods of the obtaining of the materials of this type, for example, the sol-gel technology, plasma-chemical precipitation, chemical precipitation from the solutions in the presence of reducing agents, etc. [12–14]. Materials that include titanium oxides may be of considerable interest to this area. As it is known, the main difficulty arising during the operation of anodes of this type is their high tendency to passivation [15]. This problem can be solved by modifying the surface of the electrodes with a small amount of platinum [16]. Despite the variety of methods for producing such materials, combined electrochemical methods should be distinguished as the most promising ones, which, thanks to the ease of implementation and the possibilities for smoothly changing of the technological parameters of the processes, make it possible to control the composition and the properties of composites over a wide range.

In this regard, there is a need to develop the new anode materials for such processes. The most promising are the materials containing as an active layer TiO_2-Pt composite with a low content of the latter. However, the issue of the directional synthesis of materials of this type remains unclear, because the effect of the preparation conditions on the composition, physicochemical and electrochemical properties and the selectivity of the target process is not sufficiently studied for the resulting composites.

Experiment and Methods

All chemicals were reagent grade. Platinized titanium electrodes were obtained by the original method, which includes the stages of preliminary preparation of the titanium substrate [17; 18] and the further electroplating of the platinum coating.

Next, a thin layer of platinum was electrodeposited (the content of the platinum in the active layer was 8 mg per cm^{-2}) from the alkaline electrolyte, wich contained K_2PtCl_6; $NaNO_2$ and NH_3 solution [16], with cathode current densities equal to 20 or 30 mA cm^{-2} and temperature 343 K. Then the resulting electrodes were being chemically oxidized in a mixture (1:1) of concentrated H_2SO_4 and H_2O_2 and thermally treated in the air in a tube furnace at temperatures

of 503, 583 or 683 K for an hour. The choice of this temperature range was caused by the allowance to accurately compare the properties of the coatings. The mechanisms of growth and migration of platinum on the surface at these temperatures are similar, but at temperatures above 723 K the mechanism of interaction of platinum with TiO_2 changes. As the treatment of the electrodes is carried out in the air atmosphere, a new substance and a new phase may appear (which is titanium nitride) even at higher temperatures. Also, in the selected temperature range, thermal diffusion of the platinum over the surface occurs, while the treatment at higher temperatures (683 K) leads to the encapsulation of platinum with titanium oxide.

Electrochemical processes were investigated on a Pt rotating disk electrode (Pt-RDE, 0.19 cm^2) by the cyclic and the steady-state voltammetry, voltammetry with the linear potential sweep, the inversion voltammetry (IVA) and the electrode impedance. Before each experiment, the electrode surface was treated with a freshly prepared mixture (1:1) of concentrated H_2SO_4 and H_2O_2 [17; 18]. This preliminary treatment technique allows to stabilize the electrode surface, which is oxidized to a certain state (defined phase and chemical composition of the surface oxides), under the action of strong oxidizing medium. It determines the favourable reproducibility of taking of the cyclic voltammograms in the background electrolyte. The measurements were carried out in a temperature controlled three-electrode cell with a Pt electrode as a counter electrode. Investigations were carried out on three different potentiostats in order to validate devices. They are

i) PI-50-1.1 pulse potentiostat, a PR-8 programmer, and an H-307/1 two-coordinate potentiometer;

ii) GAMRY Potentiostat / Galvanostat / ZRA Reference 3000 potentiometer; and

iii) MTech PGP-550M potentiostat-galvanostat, which allows one to measure cyclic voltammograms in the range of potentials of the working electrode within ± 3 V with a scan velocity from 0.02 to 500 mV/s [19]. The permissible error given in measuring the potential and current does not exceed 0.15%. To communicate with a personal computer, the device is equipped with a high-speed USB interface and the user-friendly software. It should be noted that all obtained data were identical. Temperature was maintained of 298 ± 1 K. All potentials were recorded and reported vs. Ag / AgCl / KCl $_{(sat.)}$.

Platinum oxides, which are formed in the region of the potentials of oxygen evolution, were investigated by the IVA method. At the first stage, the electrode was polarized at j_a = 100 mA cm^{-2} for 120 s, and then a cathode voltammogram was obtained at a potential scan rate of 100 mV s^{-1}.

The semiconductor properties of the electrodes were investigated by the electrode impedance method at 20 Hz frequency.

The surface morphology of Ti/Pt based coatings was investigated by the scanning electron microscopy (SEM) using a SEM-106I scanning electron microscope. Images were taken in the mode of the operation in secondary electrons with a gun current of 120 mA. The limiting residual pressure in the microscope column did not exceed 6.7×10^{-4} Pa.

Results and Discussion

The electrodes based on Ti/Pt can be obtained both by the electrodeposition of the metal and by the pyrolytic reduction of platinum from its salts. In the latter case, due to the interaction with the oxygen of the air, the surface of platinum is oxidized and forms the composites containing platinum and titanium oxides in the surface layer [20]. In this paper, a combined method for synthesizing of platinized titanium was used, according to which at the first stage a thin discontinuous coating of platinum (8 mg per cm^{-2}) was galvanically deposited onto the titanium surface and then the electrode was thermally treated at various temperatures. This method allows one to expand the possibilities of obtaining composite materials, which differ significantly from traditional Ti/Pt anodes both in the composition of the surface layer and in the electrocatalytic activity. We investigated the electrochemical and physico-chemical properties of such electrodes.

Fig. 1 shows the CVA of the platinum electrode in 1 M $HClO_4$. On the anode branch of CVA, a weakly marked peak of the desorption of the hydrogen is observed. The current plateau (1.0–1.3 V) corresponds to the formation of the platinum phase oxides and the exponential increase in the current is caused by the evolution of the oxygen at E ≥ 1.3 V. Cathodic branch of the curve is characterized by the presence of a reduction peak of oxygen-containing platinum compounds of different nature. With a gradual increase in the range of cycling potentials, platinum is increasingly oxidized, forming both phase oxides and strongly bounded chemisorbed oxygen; as a result the peak current increases and the peak potential shifts to the lower values (Fig. 2). As the cycling potential increases to 1.8 V, a second reduction peak appears on the cathodic

branch of CV, indicating the presence of another form of chemisorbed oxygen or phase oxide, which differs in energy characteristics [21].

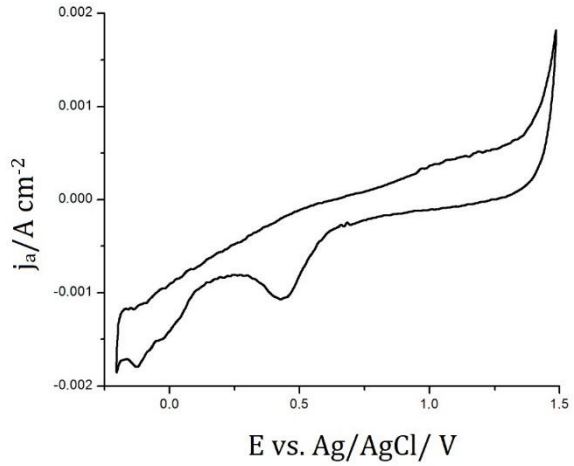


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Pt in 1MHClO$_4$ v=100 mV/s

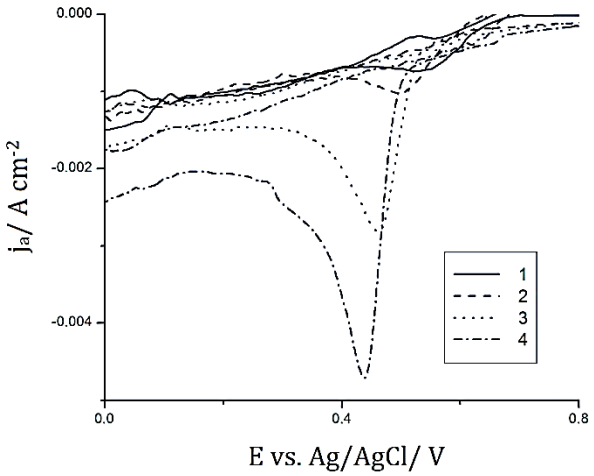
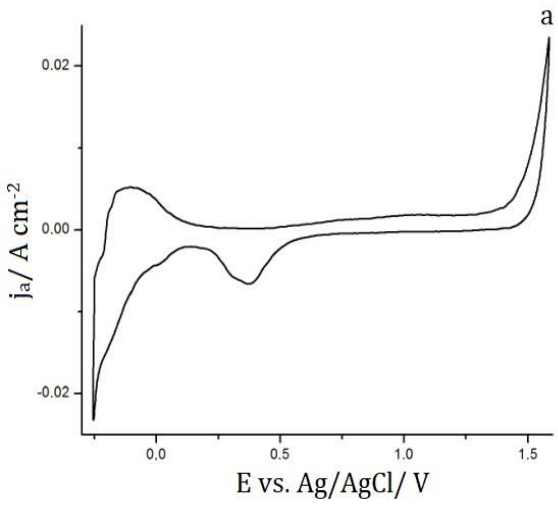
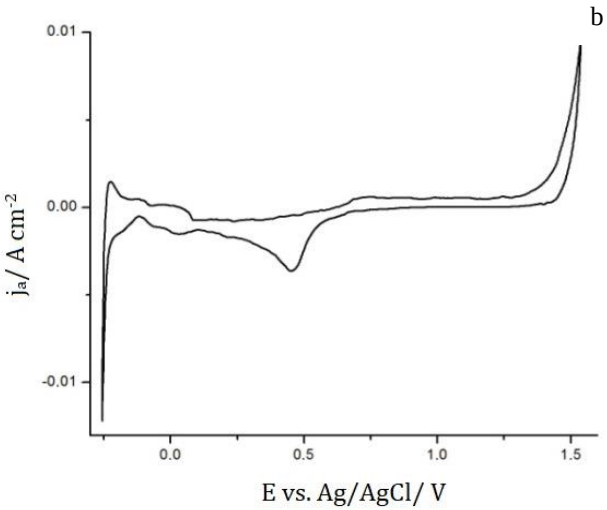


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Pt in 1MHClO$_4$ with a different range of potentials sweep: 1 – -0.2 – 1.2; 2 – -0.2 – 1.4; 3 – -0.2 – 1.6; 4 – -0.2 – 1.8 V. v=100 mV/s

CV obtained for platinized titanium electrodes with the content of the platinum of 8 mg per cm^{-2} (which is about 1 micron) resembles the curve obtained for the platinum and is characterized by the presence of the same characteristic regions (Fig. 3a-d). One can note higher currents that are implemented on platinized titanium compared to the platinum (Fig. 3a), which is most likely due to the developed surface of the Ti/Pt electrode. At the same time, the overvoltage of the oxygen evolution reaction remains unchanged, although the current has increased by almost an order of magnitude, which confirms our assumption about the nature of the observed changes. Most likely, matching of the currents to the values of true surfaces of the electrodes will lead to the coincidence of the polarization curves.





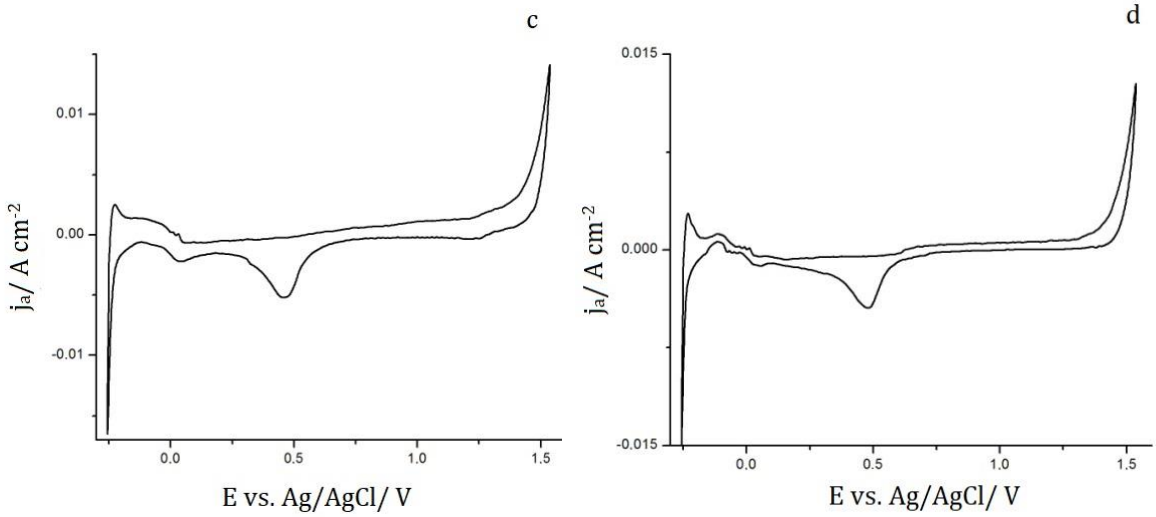
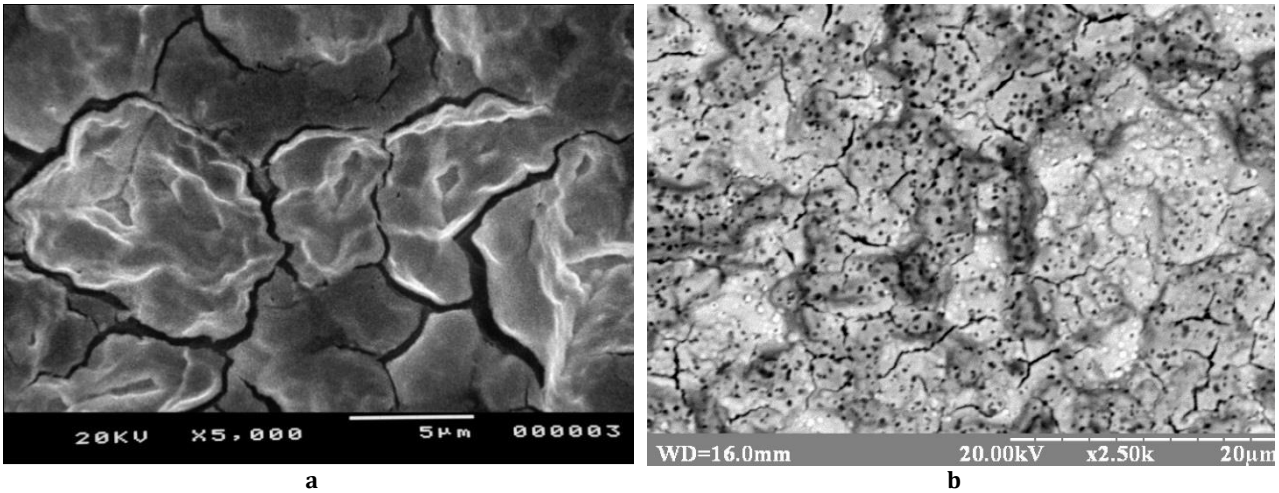


Fig. 3. Cyclic voltammogram in 1MHClO$_4$ of Ti/Pt (8 mg cm^{-2}) termally treated at 298 (a), 503 (b), 583 (c) and 683 K (d). v=100 mV/s

Such a distinction in the electrochemical activity of Ti/Pt electrodes treated at various temperatures is possible because of the differences in the surface morphology and its chemical composition. Unfortunately, generally when it comes to electrocatalytic processes, these two groups of factors are almost impossible to separate, because changing the conditions for obtaining a material has a complex effect on its composition and physicochemical properties. However, by changing its properties and the composition to varying degrees, the most significant factors can be identified. In this regard, we investigated the surface morphology of various samples of platinized titanium. As one can see from the SEM-image (Fig. 4a), titanium is almost completely coated with platinum with cracks and cavities on the Ti/Pt coatings with the content of the platinum of 8 mg per cm^{-2}.

As follows from Fig. 4b, thermal treatment of Ti/Pt at 683 K leads to the significant changes in the surface morphology. First, the coating becomes more uniform, which is probably caused by the distribution of Pt over the surface because of thermal diffusion and sintering [22]. In addition, during the heat treatment, the degree of crystallinity of the platinum coating increases.



a **b**

Fig. 4. SEM images of non treated Ti/Pt (a) and termally treated at 683 K

In order to determine the distinction in the nature and the number of platinum oxides, formed in the region of the potentials of OER on the Pt and Ti/Pt-electrodes, the method of inversion voltammetry with a linear potential sweep was used.

IVA curves for Pt electrode are presented on the Fig. 5. With an increase in the sweep rate, a significant shift of the potential peak to smaller values is observed, which indicates an irreversible electron transfer. The dependence of the peak current on the square root of the potential sweep rate is linear (Fig. 5b) and follow the Delahay

equation [23], as described in the literature for analogous conditions [24].

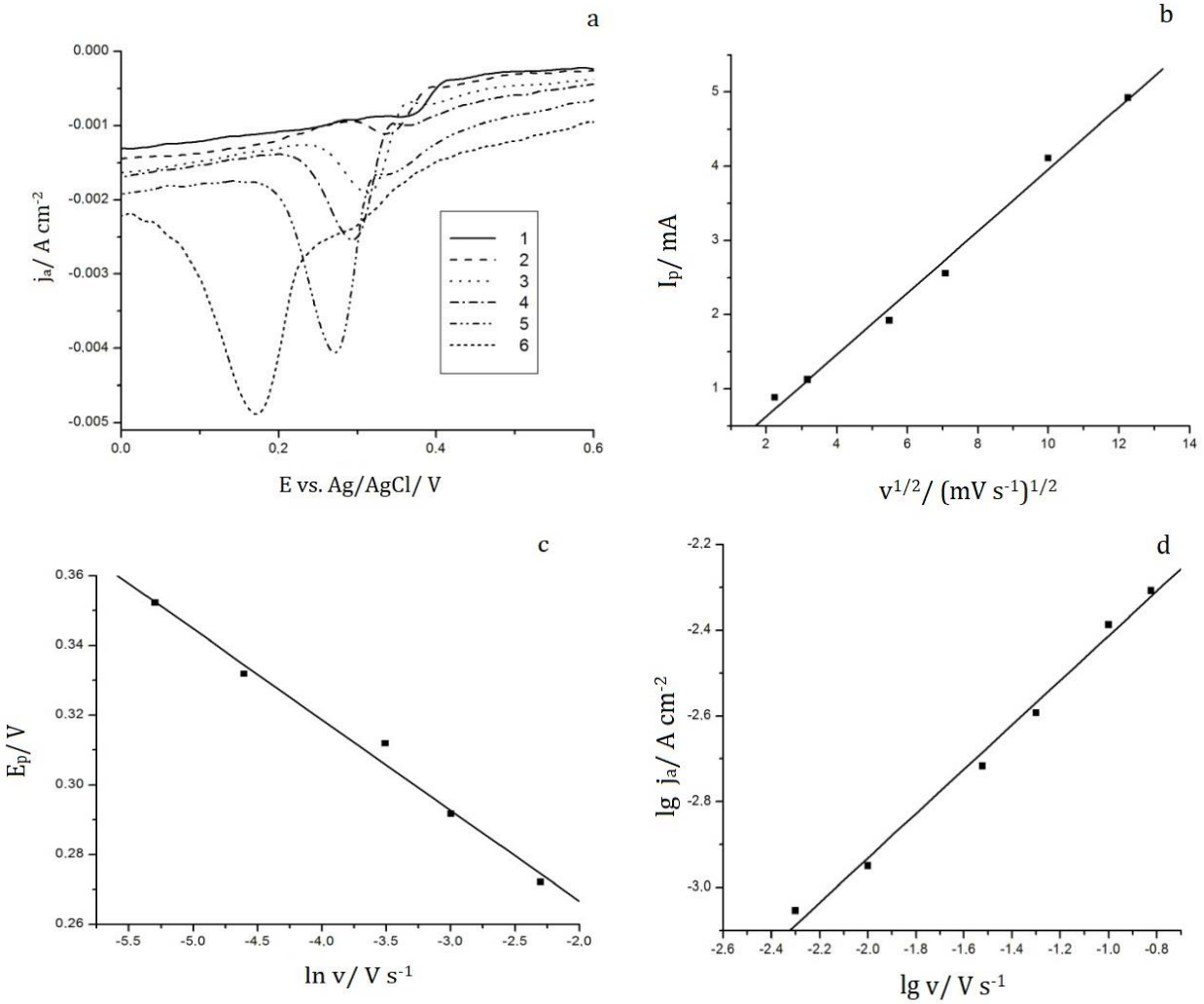


Fig. 5. (a) Hydrogen reduction peak of Pt in1 M $HClO_4$ at various potential sweep rate: 5 (1); 10 (2); 30 (3); 50 (4); 100 (5); 150 mV/s (6). (b) Peak current vs. square root of potential sweep rate. (c) Peak potential vs. potential sweep rate in semi-logarithmic coordinates. (d) Peak current vs. potential sweep rate in logarithmic coordinate

The dependence of the peak potential on the natural logarithm of the potential sweep rate is also linear (Fig. 5c), which indicates that the limiting stage is the irreversible transfer of an electron. This conclusion is also confirmed by the value of the Semerano criterion for the Pt electrode obtained from the slope of the dependence log j – log V (Fig. 5d) which is 0.5 [22].

Platinized titanium electrodes with a platinum content of 8 mg per cm^{-2} are characterized by the large values of the peak potentials of the cathode reduction of the platinum oxides (Fig. 6).

Since the thickness of the active layer of such materials is substantially greater than of the other ones, such coatings are uniform and the potentials of the peaks for the electrodes thermally treated at 503 and 583 K coincide. Probably, the processes of mutual penetration of the active layer and the substrate are less pronounced for the thick platinum coatings because of thermal diffusion.

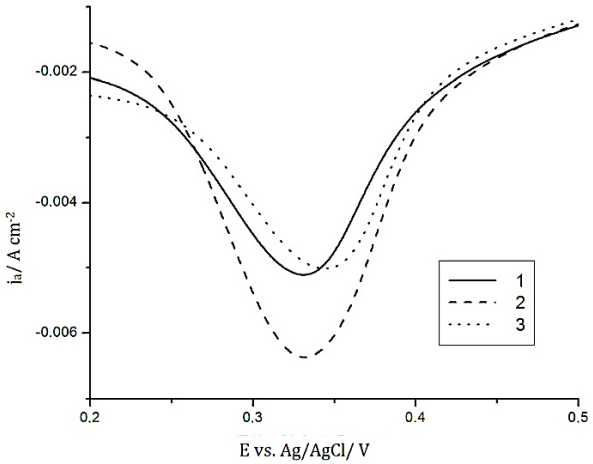


Fig. 6. Reduction peak of platinum oxides in 1 M $HClO_4$ for Ti/Pt electrodes (8 mg Pt per cm^2) thermally treated at 503 (1), 583 (2) and 683 K (3). v=100 mV/s

The peak current for Ti/Pt thermally treated at 583 K is somewhat higher, which is caused by the growth of the true surface of the active layer because of the more uniform distribution of the platinum. Thermal treatment at 683 K leads to thermal diffusion of platinum into titanium and to its oxidation, as a result the peak current decreases.

An increase in the peak potential indicates the formation of mixed oxides of titanium and platinum. An indirect proof of this is the change in the morphology of the electrode surface (see Fig. 4b).

According to the data obtained (Fig. 7a), the overpotential of the oxygen evolution depends on the conditions for obtaining the electrode material. It should also be noted that for all the cases considered there are high slopes of the polarization curves (Table 1), built in semi-logarithmic coordinates (Fig. 7b). The values of the slopes which significantly exceed the theoretical value and the linear form of the dependences clearly indicate the presence of a semiconductor component of the capacitance of the electrode.

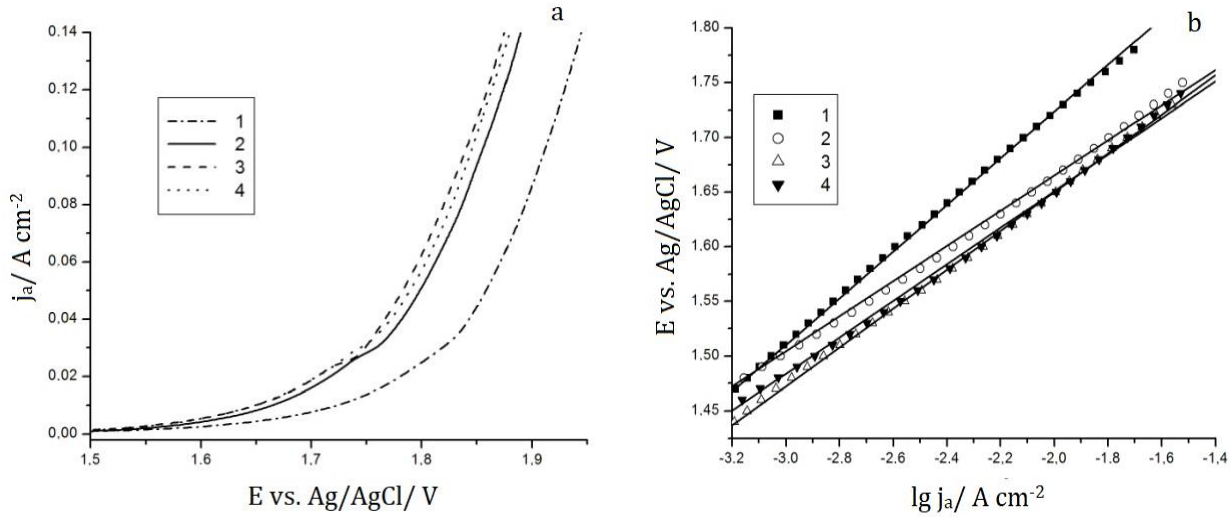


Fig. 7. Polarization curves (a)and E vs. log j_a plots (b) for Ti/Pt electrodes thermally treated at 298 (1), 503 (2), 583 (3) и 683 K (4). Supporting electrolyte 1M $HClO_4$, v=5 mV/s

Table 1

Semiconductor properties of composite Ti/Pt electrodes with 8 mg/cm^{-2} Pt content

Temperature of treatment	The intersept (a) and the slope(b)		Semiconductor characteristics	
	a, V	b, mV	E_{FB}, V	N×10^{-23}, cm^{-3}
298	2.14	212	0.650	2.8
503	1.99	161	0.214	1.3
583	2.00	178	0.530	3.7
683	1.99	167	0.51	2.0

The semiconductor properties of platinized titanium electrodes are caused by the formation of titanium dioxide, which, as it is known [25], is an n-type semiconductor. Devilliers et al. [26] noted that the presence of titanium dioxide in the coating, in the transition layer or substrate affects the electrochemical behavior of other materials, for example, the lead dioxide, which itself has metallic conductivity [27]. The characteristics of titanium dioxide as a semiconductor largely depend on the method of preparation and are determined by the thickness of the oxide film, the stoichiometry of the oxide and its allotropic form [28].

In this regard, we investigated the semiconductor properties of an oxide film obtained on titanium during its thermal treatment in a tube furnace in air at 683 K for an hour (Fig. 8a). Such a material is an n-type semiconductor with a potential of flat zones equal to –0.589 V and a carrier concentration of 6×10^{20} cm^{-3}. Such a high carrier concentration is obviously caused by the small thickness of the oxide film and its nonstoichiometricness, as a result of which the surface is not very depleted of electrons, since metallic titanium acts as their donor. Ti/Pt electrodes are high-alloyed semiconductors, because in this case, along with the metallic titanium, platinum also acts as an electron donor.

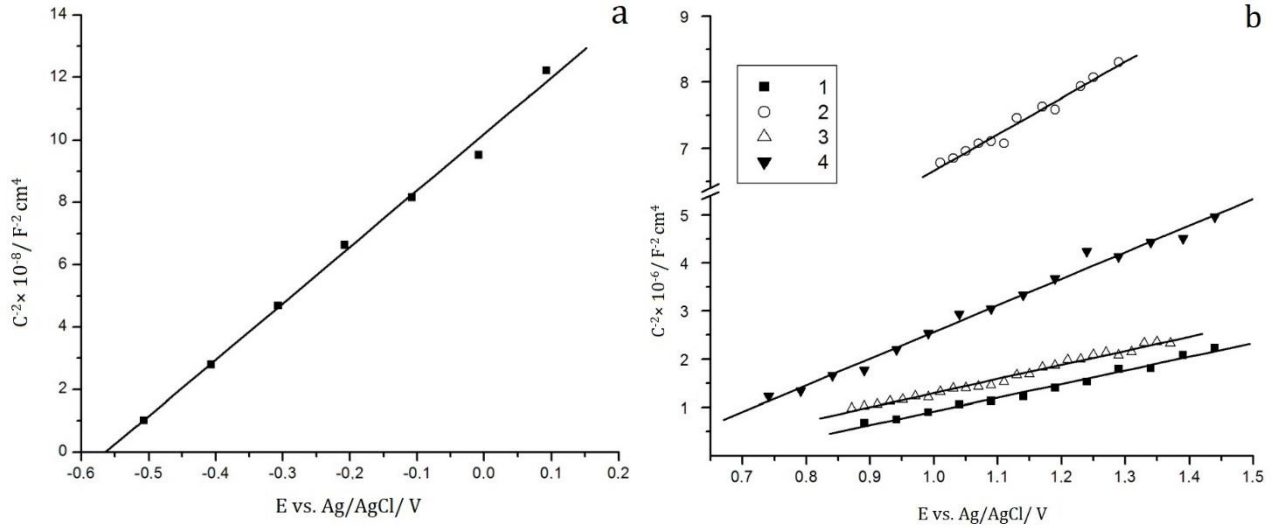


Fig. 8. Mott-Schottky plots of (a)TiO_2, obtained by thermal treatment of titanium at 683 K for one hour and (b) Ti/Pt electrodes thermally treated at 298 (1), 503 (2), 583 (3) and 683 K (4). Alternating current frequency 20 Hz

The number of carriers does not almost depend on the treating temperature for the Ti/Pt electrodes (Fig. 8b). Such phenomenon is observed since the amount of platinum on the surface does not change and such coatings are less defective. The anode, which was not thermally treated, is characterized by a high value of the potential of flat zones (see Table 1), which is caused by a significant amount of platinum (electron donors) on its surface.

As a result, carrier depletion of semiconductor occurs at higher potential. The thermal treatment of such a material leads to the oxidation of platinum with the atmospheric oxygen, as well as to its diffusion to the titanium substrate and the formation of a larger amount of titanium dioxide. At the same time, the potential of flat zones decreases. An increase in the treatment temperature to 583 K leads to an increase in the potential of the flat zones, which may be caused by the thermal diffusion of the Pt into the substrate and its distribution over the volume of titanium dioxide. A further increase in temperature does not lead to a noticeable change in the semiconductor properties, since in the case of thick platinum coatings, the processes of thermal diffusion proceed with great difficulty.The data presented in the Table 1 are agreed upon with the experiment and explain the nature of the change in the slope of the polarization curves given in semi-logarithmic coordinates. Thus, an increase in the number of carriers leads to a decrease in the contribution of the semiconductor component, as a result of which the slope of the polarization curves decreases [27].

Since the peak of the oxygen reduction on the IVA characterizes the number of electrochemically active Pt compounds on the surface of the Ti/Pt electrodes, the amount of electricity used for the reduction of the platinum oxides can be used to predict the electrocatalytic activity of thermally treated materials with the same Pt content. As follows from the data obtained, the electrocatalytic activity of thermally treated Ti/Pt electrodes increases with the increasing of the peak area, i.e. of the amount of electricity (Table 2).

The amount of electricity used for the reduction of Pt oxides for electrodes, thermally treated at 583 K, has a maximum value, because in this case there is the thermal diffusion of platinum over the surface. However, the treatment at higher temperatures leads to the encapsulation of platinum with the titanium oxides.

Table 2

Comparison of the amount of electricity used for the reduction of Pt oxides formed in the OER potential region (E=1.8 V) with the electrocatalytic activity thermally treated Ti/Pt electrodes with 8 mg/cm^{-2} Pt content

Temperature of treatment, K	Q, mC	I, mA
503	0.55	50.0
583	0.65	62.4
683	0.57	51.0

A method for the combined synthesis of dimensionally stable anodes with an active Ti_xO_y/Pt layer on the metallic titanium substrates is proposed, it is based on the electrolytical deposition of the thin layer of platinum on the substrate and the further heat treatment in air, which allows one to control the composition and the properties of the electrodes.

Conclusions

During the platinum deposition on a titanium substrate, a composite coating is formed. It consist of oxides of titanium, metallic titanium, platinum, and the intermetallic compound Ti_xPt_y. The content of the platinum decreases from the surface to the substrate with an increase in the ratio of metallic titanium and TiO_2. Coatings with the content of the platinum of up to 8 mg per cm^{-2} are represented by the titanium, almost completely coated with the platinum with cracks and cavities. Thermal treatment leads to the significant changes in the surface morphology, because the Pt is distributed over the surface and in the bulk due to diffusion and sintering, as well as it leads to an increase in the degree of crystallinity.

The semiconductor properties of composite Ti_xO_y/Pt electrodes on a titanium substrate are caused by the formation of titanium dioxide, which is an n-type semiconductor. It has been established that with the increasing of platinum coating thickness and the temperature of the treatment, the potential of the flat zones and the number of carriers increases. Anomalously high values of the slopes of the polarization curves are caused by the presence of a space charge zone in the semiconductor.

The data obtained indicate the possibility of using the reduction peak of oxygen-containing platinum compounds on the inversion voltammogram as a correlation parameter for predicting the electrocatalytic activity of thermally treated Ti/Pt electrodes in oxygen transfer reactions.

Bibliography

[1] Different strategies for modification of titanium dioxide as heterogeneous catalyst in chemical transformations / S. M. Patil, S. P. Deshmukh, A. G. Dhodamani [et al.] // Curr. Org. Chem. – 2017. – Vol. 21(9). – P. 821–833.

[2] Cai Y. Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2: mechanism and applications / Y. Cai, Y.P. Feng // (2016) Progr. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 91(4). – P. 183–202.

[3] Bacar S. A. Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO_2 nanorods synthesized by novel route with exposed (110) facet / S. A. Bacar, G. Byzynsky, C. Ribeiro // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 666. – P. 38–49.

[4] Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO_2-doped TiO_2 photocatalysts / M. Huang, S. Yu., B. Lin [et al.] // Ceramics Int. – 2014. – Vol. 40(8). – P. 13305–13312.

[5] Electrodeposition of composite PbO_2-TiO_2 materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2017. – Vol. 21. – P. 537–544.

[6] Velichenko A. B. Electrodeposition of PbO_2–TiO_2 nanocomposite materials from suspension electrolytes / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, N. N. Nikolenko // Theor. Exp. Chem. – 2016. – Vol. 52. – P. 127–131.

[7] Deng Y. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment / Y. Deng, R. Zhao // Curr. Pollut. Rep. – 2015. – Vol. 1. – P. 167–76.

[8] Malato S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends / S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco // Catal. Today. – 2009. – Vol. 147. – P. 1–59.

[9] Saratale R. G. Influence of p on the photocatalytic degradation of phenolic contaminants in wastewater using TiO_2/UV system / R. G. Saratale, H. S. Noh, J. Y. Song, D. S. Kim // J. Environ. Sci. Health A. – 2014. – Vol. 49. – P. 1542–52.

[10] Chong M. N. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review / M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint // Water Res. – 2010. – Vol. 44. – P. 2997–3027.

[11] Walsh F. C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying coatings technology / F. C. Walsh, C. Ponce de Leon // Trans. IMF. – 2014. – Vol. 92. – P. 83–98.

[12] Walsh F. C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from methanesulfonic acid / F. C. Walsh, C. Ponce de Leon // Surf. Coat. Tech. – 2014. – Vol. 259. – P. 676–697.

[13] Anwar D. I. Synthesis of Fe-TiO_2 composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue / D. I. Anwar, D. Mulyadi // Procedia Chem. – 2015. – Vol. 17. – P. 49–54.

[14] Siwinska-Stefanska K. The influence of addition of a catalyst and chelating agent on the properties of titanium dioxide synthesized via sol-gel method / K. Siwinska-Stefanska, J. Zdarta, D. Paukszta, T. Jesionowski // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2015. – Vol. 75(2). – P. 264–278.

[15] Role of TiO_2 surface passivation on improving the performance of p-lnP photocathodes / Y. Lin, R. Kapadia, J. Yang [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119(5). – P. 2308–2313.

[16] Oxidation of Cr^{3+}-ions at the composite TiO_x/PtO_y electrode / O. Kasian, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 45(9). – P. 13–18.

[17] Bi-doped PbO_2 anodes: electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko [et. al.] // Electrochim. Acta. 2013, 111, 332–338.

[18] Shmychkova O. Electrodeposition of Ni^{2+}-doped PbO_2 and physicochemical properties of the coating / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // J. Electroanal. Chem. – 2016. – Vol. 774. – P. 88–94.

[19] Ohtani B. Role of platinum deposits on titanium(IV) oxide particles: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions / B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, S. Sato // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101(17). – P. 3349–3359.

[20] Patsai I. O. MTech PGP-550M potentiostat-galvanostat. [Electronic resource]. – Acsess mode: http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm#d48.

[21] Conway B. E. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2, and the role of chemisorbed H / B. E.Conway, B. V.Tilak //

Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47(22–23). – P. 3571–3594.

[22] Lai L.-B. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes / L.-B. Lai, D.-H. Chen, T.-C. Huang // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – P. 1491–1494.

[23] Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis, Chichester: Ellis Horwood, 1976.

[24] Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO_2 / A. B. Velichenko, R. Amadelli, V. A. Knysh [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2009. – Vol. 632. – P. 192–196.

[25] Anitha V. C. Recent developments in TiO_2 as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications / V. C. Anitha, A. N. Banerjee, S. W. Joo // J. Mater. Sci. – 2015. – Vol. 50(23). – P. 7495–7536.

[26] Devilliers D. Modified titanium electrodes: Application to $Ti/TiO_2/PbO_2$ dimensionally stable anodes / D. Devilliers, E. Mahe // Electrochim. Acta. –2010. –Vol. 55. – P. 8207–8214.

[27] Kasian O. I. Electrochemical properties of heat-treated platinized titanium/ O. I. Kasian, T. V. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. B. Velichenko // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2013. – Vol. 49(5). – P. 559–566.

[28] Sellers M. C. K. Measurement method for carrier concentration in TiO_2 via the Mott–Schottky approach / M. C. K. Sellers, E. G. Seebauer // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 2103–2110.

References

[1] Patil, S. M., Deshmukh, S .P., Dhodamani, A.G., More, K. V., Delekar, S. D. (2017). Different strategies for modification of titanium dioxide as heterogeneous catalyst in chemical transformations. *Curr. Org. Chem.*, 21, 821–833. https://doi.org/10.2174/1385272820666161013151816.

[2] Cai, Y. Feng, Y. P. (2016). Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2: mechanism and applications. *Progr. .Surf. Sci.*, 91, 183-202. doi:10.1016/j.progsurf.2016.11.001.

[3] Bacar, S. A., Byzynsky, G., Ribeiro, C. (2016).Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO_2 nanorods synthesized by novel route with exposed (110) facet. *J. Alloys Compd*., 666, 38-49. doi: 10.106/j.jallcom.2016.01.112.

[4] Huang, M., Yu., S., Lin, B., Dongn, L., Zhang, F., Fan, M., Wang, L., Yu, J., Deng, Ch. (2014). Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO_2-doped TiO_2 photocatalysts. *Ceramics Int.*, 40, 13305–13312. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.043

[5] Knysh, V., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Amadelli, R., Velichenko, A. (2017). Electrodeposition of composite PbO_2-TiO_2 materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* 21, 537–544. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.024

[6] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Nikolenko, N. N. (2016). Electrodeposition of PbO_2–TiO_2 nanocomposite materials from suspension electrolytes. *Theor. Exp. Chem.*, 52, 127–131. https://doi.org/10.1007/s11237-016-9461-y

[7] Deng, Y., Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr. Pollut. Rep.*, 1, 167–76. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z

[8] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I. and Blanco, J. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1–59. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018.

[9] Saratale, R. G., Noh, H. S., Song, J. Y. and Kim, D. S. (2014). Influence of parameters on the photocatalytic degradation of phenolic contaminants in wastewater using Ti_{O2}/UV system. *J. Environ. Sci. Health A*, 49, 1542–52. https://doi.org/10.1080/10934529.2014.938532

[10] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 44, 2997–3027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039

[11] Walsh, F. C., Ponce de Leon, C. (2014). A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying coatings technology. *Trans IMF*, 92, 83–98. https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161

[12] Walsh, F. C., Ponce de Leon, C. (2014). Versatile electrochemical coatings and surface layers from methanesulfonic acid. *Surf. Coat. Tech.*, 259, 67–-697. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.010

[13] Anwar, D. I., Mulyadi, D. (2015). Synthesis of Fe-TiO_2 composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Procedia Chem.*, 17, 49–54. https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.131

[14] Siwinska-Stefanska, K., Zdarta, J., Paukszta, D., Jesionowski, T. (2015). The influence of addition of a catalyst and chelating agent on the properties of titanium dioxide synthesized via sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* 75, 264–278. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3696-2

[15] Lin, Y., Kapadia, R., Yang, J., Zheng, M., Chen, K., Hettick, M., Yin, X., Battaglia, C., Sharp, I. D., Ager, J.W. Javey, A. (2015). Role of TiO_2 surface passivation on improving the performance of p-lnP photocathodes. *J. Phys. Chem. C*, 119, 2308–2313. https://doi.org/10.1021/jp5107313

[16] Kasian, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A. (2013). Oxidation of Cr^{3+}-ions at the composite TiO_x/PtO_y electrode. *ECS Transactions*, 45, 13-18. https://doi.org/10.1149/04509.0013ecst

[17] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., Amadelli, R. (2013). Bi-doped Pb_{O2} anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochim. Acta*, *111*, 332–338. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.082

[18] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., Velichenko, A. (2016). Electrodeposition of Ni^{2+}-doped PbO_2 and physicochemical properties of the coating. *J. Electroanal. Chem.*, 774, 88–94. doi: 10.1016/j.jelechem.2016.05.017.

[19] Ohtani, B., Iwai, K., Nishimoto, S., Sato, S. (1997). Role of platinum deposits on titanium(IV) oxide particles: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions. *J. Phys. Chem. B,*101, 3349–3359. https://doi.org/10.1021/jp962060q

[20] Patsai I. O. MTech PGP-550M potentiostat-galvanostat. [Electronic resource]. – Acsess mode: http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm#d48.

[21] Conway, B. E., Tilak, B. V. (2002). Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2, and the role of chemisorbed H. *Electrochim. Acta*, 47, 3571–3594. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00329-8

[22] Lai, L.-B, Chen, D.-H., Huang, T.-C. (2001). Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes. *J. Mater. Chem.*, 11, 1491–1494. https://doi.org/10.1039/B008221J

[23] Galus, Z., Fundamentals of Electrochemical Analysis, Chichester: Ellis Horwood, 1976.

[24] Velichenko, A. B., Amadelli, R., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Danilov, F.I. (2009). Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal $Ti_{O2.}$ *J. Electroanal. Chem.*, 632, 192–196. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.04.021.

[25] Anitha, V. C., Banerjee, A. N., Joo, S. W. (2015). Recent developments in TiO_2 as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications. *J. Mater. Sci.*, 50, 7495–7536. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7

[26] Devilliers, D., Mahe, E. (2010). Modified titanium electrodes: Application to $Ti/TiO_2/PbO_2$ dimensionally stable anodes. *Electrochim. Acta*, 55, 8207–8214. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.098

[27] Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Amadelli, R., Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of heat-treated platinized titanium. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 49, 559–566. https://doi.org/10.1134/S2070205113050043

[28] Sellers, M. C. K., Seebauer, E. G. (2011). Measurement method for carrier concentration in TiO_2 via the Mott–Schottky approach. *Thin Solid Films*, 519, 2103–2110. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.071

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 122-129

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 546.73+546.655+544.47

HIGH ACTIVE CATALYSTS OF CO OXIDATION BASED ON OXIDES OF COBALT AND CERIUM OBTAINED BY CITRATE METHOD

Larisa V. Lutsenko*[1], Luidmila P. Oleksenko[1], Olexandr P. Ripko[1], Inna V. Vasylenko[2]

[1]*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine*
[2]*L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine, 31 Nauki av., Kyiv, 03028, Ukraine*

Received 4 July 2019; accepted 10 October 2019; available online 20 December 2019

Abstract

The article deals with obtaining of highly dispersed oxide materials on the base of cobalt and cerium and their catalytic activity for CO oxidation. Individual cobalt and cerium oxides and binary oxides with Co:Ce molar ratio 1:1 were synthesized by citrate method. The temperature intervals of formation of Co,Ce-citrates, their decomposition to citraconates and decomposition of citraconates resulting to formation of oxides were found by differential thermal analysis. Phase compositions, specific surface areas and catalytic performances towards CO oxidation for the synthesized individual oxides and binary oxide systems were investigated. By XRD analysis it was established that cobalt and cerium oxide materials were obtained as highly dispersed Co_3O_4 with spinel structure and CeO_2 with fluorite structure. Average crystallite sizes in the individual oxides were 36 and 15 nm for Co_3O_4 and CeO_2, respectively. In the case of the binary oxides a decrease of the crystallite sizes to 13 nm (Co_3O_4) and 3–4 nm (CeO_2) was shown. Higher specific surface area values of the binary oxide materials as compared with these values for the individual oxides agrees with XRD data assuming a formation of cobalt and cerium oxide particles with smaller sizes. Higher dispersion of the binary oxide systems is realized probably due to stabilization of Co_3O_4 and CeO_2 particles of small sizes because of their interaction during oxide preparation and as a result formation of interface between them. A catalytic activity study shown that binary Co_3O_4–CeO_2 system with metal ratio Co : Ce = 10 : 1 has demonstrated the highest activity – temperature of CO complete conversion was 148 °C. As a reason of this high catalytic activity, in addition of well-dispersed oxide state, may be formation of active mobile oxygen at the interface between Co_3O_4 and CeO_2 particles.

Keywords: *citrate method; Co_3O_4; CeO_2; catalysts; CO oxidation.*

ВИСОКОАКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ СО НА ОСНОВІ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ І ЦЕРІЮ, ОДЕРЖАНІ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

Лариса В. Луценко*[1], Людмила П. Олексенко[1], Олександр П. Ріпко, Інна В. Василенко[2]

[1]*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна*
[2]*Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського, НАН України, просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна*

Анотація

В даній статті розглядається одержання цитратним методом високодисперсних оксидних матеріалів на основі Кобальту та Церію, а також їх каталітична активність в реакції окиснення СО. Процес розкладу цитратів металів до оксидів вивчено методом диференційно-термічного аналізу. В роботі досліджено фазовий склад, площу питомої поверхні та каталітичну активність в окисненні СО синтезованих індивідуальних оксидів та бінарних оксидних систем. Встановлено, що одержані оксидні матеріали на основі Кобальту та Церію є високодисперсними Co_3O_4 та CeO_2. Бінарні оксидні системи є більш дисперсними, ймовірно, завдяки стабілізації частинок Co_3O_4 і CeO_2 за рахунок їх взаємодії під час розкладу цитратів металів та як результат утворення межі поділу фаз. Бінарна система з молярним співвідношенням металів Co : Ce = 10 : 1 виявила найвищу активність, що може бути обумовлене наявністю нанорозмірних частинок Co_3O_4 (13 нм) та активного рухливого Оксигену на межі поділу фаз між частинками Co_3O_4 і CeO_2.

Keywords: цитратний метод; Co_3O_4; CeO_2; каталізатори; окиснення СО.

Corresponding author: tel.: +38(044)2393228; e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net
© *2019* Oles Honchar Dnipro National University
doi:10.15421/081913

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 122-129

ВИСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Лариса В. Луценко*[1], Людмила П. Олексенко[1], Александр П. Рипко, Инна В. Василенко[2]

[1]*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина*
[2]*Институт физической химии имени Л. В. Писаржевського, НАН Украины, просп. Науки, 31, 03028, Киев, Украина*

Аннотация

В данной статье рассматривается получение цитратным методом высокодисперсных оксидных материалов на основе кобальта и церия, а также их каталитическая активность в реакции окисления СО. Процесс разложения цитратов металлов до оксидов изучен методом дифференциально-термического анализа. В работе исследованы фазовый состав, удельная поверхность и каталитическая активность в окислении СО синтезированных индивидуальных оксидов и бинарных оксидных систем. Установлено, что полученные оксидные материалы на основе кобальта и церия являются высокодисперсными Co_3O_4 и CeO_2. Бинарные оксидные системы являются более дисперсными, вероятно, вследствие стабилизации частиц Co_3O_4 и CeO_2 за счёт их взаимодействия во время разложения цитратов металлов и как результат образования границы раздела фаз между ними. Бинарная система с мольным соотношением металлов Co : Ce = 10 : 1 проявила наивысшую активность, что может быть обусловлено наличием наноразмерных частиц Co_3O_4 (13 нм) и активного, подвижного кислорода на границе фаз между частицами Co_3O_4 и CeO_2.

Keywords: цитратный метод; Co_3O_4; CeO_2; катализаторы; окисление СО.

Вступ

Актуальним завданням сьогодення є розробка нових ефективних матеріалів для подолання негативного впливу індустріального розвитку, зокрема, промислового виробництва та транспорту, на навколишнє середовище та здоров'я людини. Однією з токсичних сполук, яка потрапляє в атмосферу (переважно в результаті неповного згоряння палива у двигунах автотранспорту), є карбон(II) оксид, для каталітичного перетворення якого проводиться пошук альтернативи каталізаторам – благородним металам. Активними каталізаторами окиснення СО зарекомендували себе оксиди перехідних металів, одними з найактивніших серед яких є оксиди Кобальту, а саме кобальт(II) дикобальт(III) оксид Co_3O_4 [1–8]. Для підвищення активності матеріалів на основі перехідних металів доцільним є також використання рідкоземельних металів, оскільки оксидні композиції перехідних та рідкоземельних металів довели свою ефективність у ряді реакцій [9–25]. Позитивний вплив рідкоземельних металів, зокрема Церію, полягає у його високій ємності за Оксигеном: церій(IV) оксид сприяє утворенню активного Оксигену за рахунок легкості переходу $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ [25].

На морфологію, фазовий склад та каталітичні властивості оксидних композиційних матеріалів помітно впливають методи синтезу, умови термічної обробки та формування матеріалів. Одним з методів, що дозволяє одержати високодисперсні оксидні системи, є синтез із використанням гідроксикарбонових кислот як комплексоутворювачів. Серед таких сполук однією з найперспективніших є лимонна кислота завдяки можливості реалізації порівняно невеликої кількості стадій в процесі розкладу цитратів металів та невисоких температур видалення органічних залишків [26–30]. Використання цитратного методу є важливим, зокрема для синтезу високодисперсних оксидних матеріалів із метою створення нових високоактивних каталізаторів окиснення СО.

Таким чином, метою роботи було одержання цитратним методом високодисперсних оксидних матеріалів на основі Кобальту і Церію та дослідження їх каталітичних властивостей у реакції окиснення карбон(II) оксиду.

Експериментальна частина

Для одержання цитратів металів до індивідуальних розчинів нітратів металів та до змішаних їх розчинів додавали розчин лимонної кислоти у мольному співвідношенні метал (або метали) : лимонна кислота = 1 : 2. Розчини випарювали при 80 – 90 °С та проводили термообробку утвореної полімерної смоли при 110 – 120 °С, що супроводжувалась видаленням оксидів Нітрогену та фізично зв'язаної води. Утворені цитрати металів прожарювали при температурі 360 °С протягом 2 год. Таким методом було синтезовано індивідуальні оксиди Кобальту та Церію, а також бінарні оксиди з мольними співвідношеннями металів Co : Ce 1 : 1 та 10 : 1.

Дослідження розкладу цитратів металів термічним аналізом проводили на повітрі зі

швидкістю нагрівання зразків 10 °С/хв за допомогою дериватографа Paulik–Paulik–Erdey.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі Brucker D&Advance при використанні випромінювання CuKα (λ = 1.5418 Å). Ідентифікацію фаз здійснювали при використанні бази еталонів американського комітету стандартизації порошкових дифракційних даних JCPDS–ICDD (комп'ютерна версія – PCDFWIN) [31]. Розміри кристалітів одержаних оксидних систем розраховували за рівнянням Шеррера.

Площу питомої поверхні зразків вимірювали методом теплової десорбції аргону з використанням стандартного зразка Al_2O_3 ($S_{пит}$ = 22 м²/г).

Каталітичну активність оксидів досліджували у реакції окиснення CO (газова реакційна суміш 1% CO + 20 % O_2 + 79 % He) у температурному інтервалі 20 – 400 °С за допомогою хроматографа Shimadzu GC–14B, оснащеного детектором за теплопровідністю.

Результати та їх обговорення

Для визначення температурних умов розкладу цитратів металів до оксидів було проведене дослідження синтезованих зразків цитратів Кобальту та Церію методом диференційного термічного та термогравіметричного аналізу. Втрати маси у різних температурних інтервалах для них наведено у табл. 1. Встановлено, що при розкладі цитратів металів спочатку відбувається відщеплення кристалізаційної води. У випадку індивідуальних цитратів безводний кобальт(II) цитрат $CoC_6H_6O_7$ утворюється в інтервалі температур 20 – 160 °С, безводний церій(IV) цитрат $CeC_6H_4O_7$ – в інтервалі 20 – 220 °С. З подальшим підвищенням температури при відщепленні води та CO_2 цитрати розкладаються до цитраконатів (у випадку кобальт(II) цитрату – у два етапи: стрімко при 160 °С та поступово при 160 – 250 °С, у випадку церій(IV) цитрату – миттєво при 220 °С), після чого відбувається видалення органічних ангідридів та утворення оксидів. Для Co–Ce цитратних систем розклад безводних цитратів починається стрімко при 120 та 160 °С (табл. 1), а подальший розклад до оксидів відбувається поступово та завершується в інтервалі 380 – 390 °С.

Table 1

Results of differential thermal analysis of cobalt and cerium citrates

Таблиця 1

Результати диференційно-термічного аналізу цитратів Кобальту та Церію

Temperature interval, °C	Weight loss, %	Temperature interval, °C	Weight loss, %
Co		Ce	
20–160	2	20–220	13
160	16	220	17.5
160–250	8	220–270	14
250–340	6.5	270–470	4
340–490	33.5	470–550	1
490–780	1	550–780	0.5
Co:Ce=1:1		Co:Ce=10:1	
20–120	2.5	20–160	1.5
120	24	160	22
120–200	3	160–210	2.5
200–295	10.5	210–290	9
295–390	23	290–380	21
390–1000	0.5	380–1000	2.5

З метою вивчення фазового складу отриманих індивідуальних оксидів та бінарних Co–Ce-систем було проведено їх рентгенофазовий аналіз. Було встановлено, що синтезований оксид Co являє собою Co_3O_4 зі шпінельною структурою (JCPDS: 80–1541) (рис. 1), а синтезований оксид Ce – CeO_2 із структурою флюориту (JCPDS: 43–1002) (рис. 1). Середні розміри кристалітів, розраховані за найінтенсивнішими дифракційними піками – (311) для Co_3O_4 та (111) для CeO_2 склали 36 та 15 нм, відповідно. Розраховані періоди ґратки добре співпадають з даними JCPDS: 0.808 нм для Co_3O_4 та 0.541 нм для CeO_2.

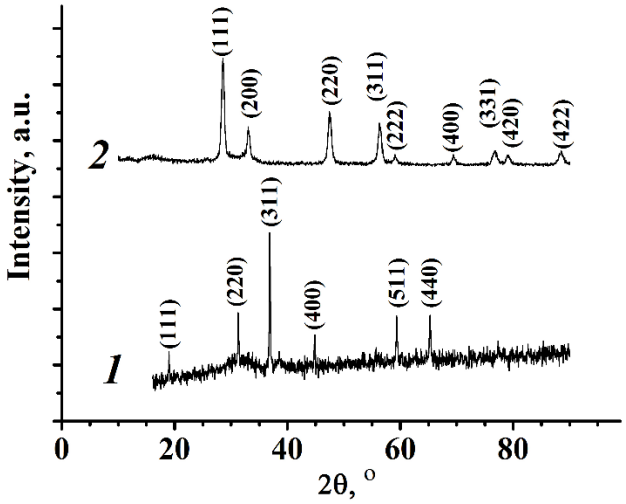


Fig. 1. Diffraction patterns of cobalt oxide (*1*) and cerium oxide (*2*)
Рис. 1. Дифрактограми кобальт(II) дикобальт (III) оксиду (*1*) та церій(IV) оксиду (*2*)

Дифрактограми бінарних систем містять уширені дифракційні піки оксидів, що вказує на малі розміри кристалітів. Очевидно, наявність оксидів різних металів завдяки утворенню межі розділу фаз обумовлює стабілізацію частинок невеликих розмірів окремих оксидних фаз і перешкоджає агломерації частинок Co_3O_4 та CeO_2, що, в свою чергу, сприяє утворенню дисперсних оксидів. На дифрактограмі бінарної системи із співвідношенням Co : Ce = 1 : 1 (рис. 2) присутні лише дифракційні піки, що відповідають CeO_2 (середній розмір кристалітів – 4 нм). Відсутність піків, що відповідають фазам оксидів кобальту у даному випадку можна пояснити міжоксидною взаємодією та/або рівномірним розподіленням частинок (або зародків невеликого розміру) оксидів, що обумовлює їх високодисперсний стан. На дифрактограмі бінарної системи із співвідношенням Co : Ce = 10 : 1 (рис. 2) зафіксовані дифракційні піки як Co_3O_4 із середнім розміром кристалітів 13 нм, так і CeO_2 (середній розмір кристалітів – 3 нм). Слід відзначити зменшення періодів ґратки у випадку бінарних систем: 0.534 та 0.536 нм для CeO_2 для систем із співвідношеннями Co : Ce = 1 : 1 і Co : Ce = 10 : 1 відповідно; 0.793 нм для Co_3O_4 для системи Co : Ce = 10 : 1. Зменшення періодів ґратки може обумовлюватися сильною взаємодією нанорозмірних оксидних частинок. Зафіксоване зниження інтенсивності дифракційних піків та їх зсув у бік більших кутів для змішаних оксидних матеріалів на основі Кобальту та Церію порівняно з індивідуальними оксидами. Це свідчить про зменшення параметрів ґратки, що узгоджується також з даними авторів [32], які пов'язують такі зміни в дифрактограмах із утворенням більш дисперсних фаз оксидів Co_3O_4 і CeO_2 та взаємодією між ними, відповідно.

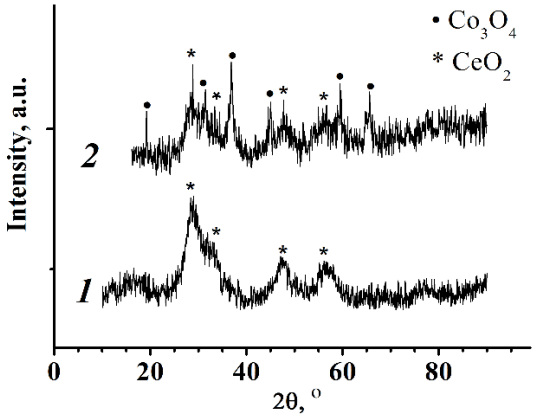


Fig. 2. Diffraction patterns of binary oxide systems with ratio Co : Ce = 1 : 1 (*1*) and Co : Ce = 10 : 1 (*2*)
Рис. 2. Дифрактограми бінарних оксидних систем із співвідношенням Co : Ce = 1 : 1 (*1*) та Co : Ce = 10 : 1 (*2*)

Для одержаних Co Ce-оксидів було визначено величини питомої поверхні. Як видно з наведених у табл. 2 даних, питома поверхня індивідуальних оксидів варіюється у межах 24 – 31 м²/г. Для одержаних бінарних оксидних матеріалів величини питомої поверхні є дещо вищими за аналогічні для індивідуальних оксидів, що пояснюється утворенням в процесі розкладу цитратів металів у змішаних оксидних системах частинок оксидів Кобальту і Церію у більш високодисперсному стані, що узгоджується з даними РФА. Крім цього, взаємодія між частинками оксидів Кобальту та Церію з утворенням межі розділу фаз може перешкоджати збільшенню розміру частинок кожного компоненту і, таким чином, обумовлювати утворення більш високодисперсних оксидних композиційних матеріалів.

Table 2

Specific surface areas of Co-,Ce-oxide-materials

Таблиця 2

Величини питомої поверхні Co-,Ce-оксидних матеріалів

Sample	S, m²/g
Co_3O_4	24
CeO_2	31
Co_3O_4–CeO_2 (Co:Ce=1:1)	44
Co_3O_4–CeO_2 (Co:Ce=10:1)	50

Дані дослідження каталітичної активності одержаних оксидних наноматеріалів у каталітичній реакції окиснення CO наведено на рис. 3. Встановлено, що температури повного перетворення карбон(II) оксиду для індивідуальних оксидів становили 160 °C для Co_3O_4 та 384 °C для CeO_2. Бінарна система Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 1 : 1) показала активність меншу за активність Co_3O_4, що можна пов'язати з екрануванням кобальт(II) дикобальт(III) оксиду церій(IV) оксидом та відсутністю, за даними РФА, окремої фази шпінелі Co_3O_4, яка відзначається найвищою активністю порівняно з іншими оксидами Кобальту (CoO, Co_2O_3) [1]. Бінарна оксидна система Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 10 : 1) виявила найвищу активність: температура повного перетворення карбон(II) оксиду склала 148 °C, що перевищує активність відомого аналога [9].

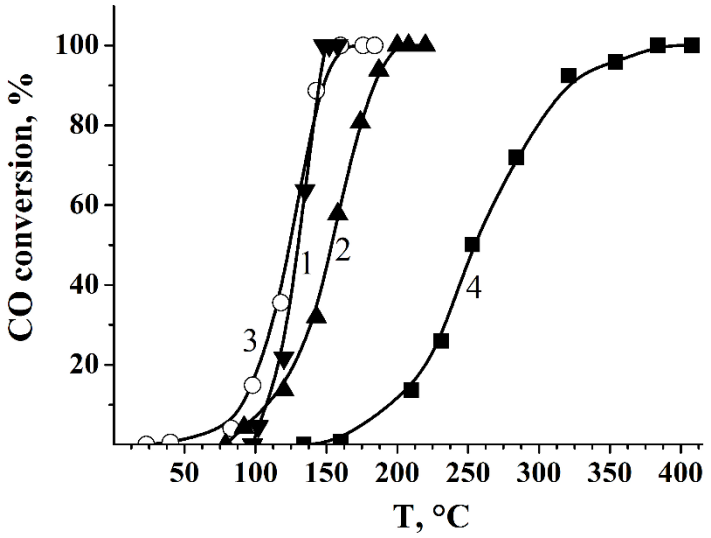


Fig. 3. Temperature dependances of CO conversion over oxide catalysts: Co_3O_4 (*1*), CeO_2 (*2*), Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 1 : 1) (*3*), Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 10 : 1) (*4*)

Рис. 3. Температурні залежності ступеня перетворення CO на оксидних каталізаторах: Co_3O_4 (*1*), CeO_2 (*2*), Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 1 : 1) (*3*), Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 10 : 1) (*4*)

Високу активність бінарної системи із співвідношенням Co : Ce = 10 : 1 можна пояснити впливом допування кобальт(II) дикобальт(III) оксиду церій(IV) оксидом. При цьому слід також відзначити найбільше значення питомої поверхні цієї системи серед всіх досліджених. Локалізація проміж частинками кобальт(II) дикобальт(III) оксиду частинок церій(IV) оксиду перешкоджає їх агломерації і, таким чином, призводить до

утворення високодисперсних нанорозмірних оксидів. Крім цього, церій(IV) оксид, за рахунок притаманної йому високої ємності за Оксигеном, сприяє утворенню високоактивного рухливого Оксигену на межі поділу оксидних фаз Co_3O_4 і CeO_2. Перебіг реакції окиснення CO на каталізаторі Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 10 : 1), ймовірно, відбувається переважно на межі розділу високодисперсних фаз Co_3O_4 і CeO_2 завдяки утворенню значної кількості поверхневих дефектів та наявності високоактивного Оксигену, що узгоджується з [12; 22].

Висновки

Цитратним методом було одержано високодисперсні Co, Ce-оксидні матеріали, досліджено їх фазовий склад та вивчено їх активність у каталітичній реакції окиснення карбон(II) оксиду. Встановлено, що найвищу активність виявляє бінарна система із мольним співвідношенням компонентів Co : Ce=10 : 1. Показано, що допування кобальт(II) дикобальт(III) оксиду церій(IV) оксидом сприяє утворенню високодисперсного нанорозмірного оксиду Co_3O_4, що призводить до підвищення каталітичної активності Co_3O_4. Висока активність бінарної оксидної системи Co_3O_4–CeO_2 (Co : Ce = 10 : 1) може бути пояснена також утворенням високоактивного рухливого Оксигену на межі розділу високодисперсних оксидних фаз, що утворюються при розкладі цитратів металів.

Бібліографічні посилання

[1] Крылов О. В. Гетерогенный катализ /О. В. Крылов. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.

[2] Ultrathin, Polycrystalline, Two-Dimensional Co_3O_4 for Low-Temperature CO Oxidation / Y. Cai, J. Xu, Y. Guo, J. Liu // ACS Catal. – 2019. – Vol. 9, N. 3. – P. 2558–2567.

[3] Catalytic Activity of Co/SiO_2 and Co/TiO_2 Nanosized Systems in the Oxidation of Carbon Monoxide / A. A. Kelyp, N. P. Smirnova, L. P. Oleksenko [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 87, N. 6. – P. 1015–1020.

[4] Evaluation of CO oxidation over Co_3O_4- supported NiO catalysts / M.-C. Sie, P.-D. Jeng, P.-H. Chen [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1877, N. 1. – P. 070004-1–070004-9.

[5] Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation / V. Iablokov, R. Barbosa, G. Pollefeyt [et al.] // ACS Catalysis – 2015. – Vol. 5, N. 10. – P. 5714–5718.

[6] Mingle K. Synthesis-Structure-Activity Relationships in Co_3O_4 Catalyzed CO Oxidation / K. Mingle, J. Lauterbach // Front. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 185-1–185-12.

[7] Oleksenko, N. P. Maksimovich, L. V. Shuvar, I. P. Matushko // Theor. Exper. Chem. – 2013. – Vol. 49, N. 5. – P. 310–314.

[8] Oleksenko L. P. Catalytic activity of bimetal-containing Co,Pd systems in the oxidation of carbon monoxide / L. P. Oleksenko, L. V. Lutsenko // Russ. J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 87, N. 2. – P. 180–184.

[9] CeO_2 nanorods-supported transition metal catalysts for CO oxidation / S. A. Mock, S. E. Sharp, T. R. Stoner [et al.] // J. Colloid Interf. Sci. – 2016. – Vol. 466. – P. 261–267.

[10] Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures / P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah, B. M. Reddy // Appl. Catal. B-Environ. – 2015. – Vol. 162. – P. 122–132.

[11] Synthesis of mesoporous CeO_2-MnO_x binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation / W. Zhan, X. Zhang, Y. Guo [et a.] // J. Rare Earths. – 2014. – Vol. 32, N 2. – P. 146–152.

[12] Mesoporous Co_3O_4–CeO_2 and Pd/Co_3O_4–CeO_2 catalysts: Synthesis, cnaracterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation / J.-Y. Luo, M. Meng, X. Li [et al.] // J. Catal. – 2008. –Vol. 254. – P. 310–324.

[13] Guo Q. MnO_x modified Co_3O_4-CeO_2 catalysts for preferential oxidation of CO in H_2-rich gases / Q. Guo, Y. Liu // Appl. Catal. B: Environ. – 2008. – Vol. 82. – P. 19–26.

[14] Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO_x/CeO_2 in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading / P. Gawade, B. Bayram, A.-M. C. Alexander, U. S. Ozkan // Appl. Catal. B: Environ. – 2012. – Vol. 128. – P. 21–30.

[15] Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO_2 nanoparticles / M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U. S. Ozkan // Appl. Catal. B: Environ. – 2010. – Vol. 97. – P. 28–35.

[16] Catalytic decomposition of N_2O over CeO_2 promoted Co_3O_4 spinel catalyst / L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol. 75. – P. 167–174.

[17] Metal–support interactions and reactivity of Co/CeO_2 catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction / L. Spadaro, F. Arena, M. L. Granados [et al.] // J. Catal. – 2005. – Vol. 234, N. 2. – P. 451–462.

[18] Support effect on the catalytic performance of Au/Co_3O_4–CeO_2 catalysts for CO and CH_4 oxidation / L. F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo [et al.] // Catal. Today. – 2008. – Vol. 139, N. 3. – P. 174–179.

[19] Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods / S. A. C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis [et al.] // Catal. Today. – 2015. – Vol. 244. – P. 161–171.

[20] CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts / T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – Vol. 11:278. – P. 1–9.

[21] The highly active catalysts of nanometric CeO_2-supported cobalt oxides for soot combustion / J. Liu, Z. Zhao, J. Wang [et al.] // Appl. Catal. B: Environ. – 2008. – Vol. 84. – P. 185–195.

[22] Soloviev S. O. Effect of CeO_2 and Al_2O_3 on the activity of Pd/Co_3O_4/cordierite catalyst in the three-way catalyst reactions ($CO/NO/C_nH_m$) / S. O. Soloviev, P. I. Kyriienko, N. O. Popovych // J. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 24, N. 7. – P. 1327–1333.

[23] Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal–ceria interface in CO oxidation, the water–gas shift, CO_2 hydrogenation, and methane and alcohol reforming / J. A. Rodriguez,

D. C. Grinter, Z. Liu [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46, N. 7. – P. 1824-1841.
[24] Highly dispersed silica-supported ceria–zirconia nanocomposites: Preparation and characterization / I. Sulym, D. Sternik , L. Oleksenko [et al.]// Surf. Interf. – 2016. – Vol. 5. – P. 8–14.
[25] Rao G. R. Structural redox and catalytic chemistry of ceria based materials / G. R. Rao, B. G. Mishra // Bull. Catal. Soc. India. – 2003. – Vol. 2. – P. 122–134.
[26] Mesoporous Mixed Oxide La–Co–Ce–O Catalysts Prepared by Citric Acid Complexation–Organic Template Decomposition Method / J. Luo, M. Meng, Y. Qian, Y. Zha // Chin. J. Catal. – 2006. – Vol. 27, N. 6. – P. 471–473.
[27] Cooper-Cerium Oxide Catalyst Prepared by the Pechini Method for CO Removal from Hydrogen-Containing Mixtures / D. I. Potemkin, P. V. Snytnikov, V. P. Pakharukova [et al.]// Kinet. Catal. – 2010. – Vol. 51, N. 1. – P. 119–125.
[28] Liu Z. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO_2 catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen / Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng // J. Molec. Catal. A: Chem. – 2007. – Vol. 267. – P. 137–142.
[29] Marban G. Highly active and selective CuO_x/CeO_2 catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide / G. Marban, A. B. Fuertes // Appl. Catal. B: Environ. – 2005. – Vol. 57. – P. 43–53.
[30] Avgouropoulos G. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO_2 / G. Avgouropoulos, T. Ioannides // Appl. Catal. B: Environ. – 2006. – Vol. 67. – P. 1–11.
[31] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. The International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN Software, 2003.
[32] Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low–temperature CO oxidation / J. Li, G. Lu, G. Wu [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 2. – P. 1865–1871

References

[1] Krylov, O. V. (2004). [Heterogeneous catalysis]. Moscow, Russian Federation: (In Russian).
[2] Cai, Y., Xu, J., Guo, Y., Liu, J. (2019). Ultrathin, Polycrystalline, Two-Dimensional Co_3O_4 for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal., 9*(3), 2558–2567. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04064
[3] Kelyp, A. A., Smirnova, N. P., Oleksenko, L. P., Lutsenko, L. V., Oranskaya, E. I., Ripko, A. P. (2013). Catalytic Activity of Co/SiO_2 and Co/TiO_2 Nanosized Systems in the Oxidation of Carbon Monoxide. *Russ. J. Phys. Chem. A*, *87*(6), 1015–1020. https://doi.org/10.1134/S0036024413060125
[4] Sie, M.-C., Jeng, P.-D.i, Chen, P.-H., Wu, R.-C., Wang, C.-B. (2017). Evaluation of CO oxidation over Co_3O_4-supported NiO catalysts. *AIP Conf. Proc., 1877*(1), 070004-1–070004-9. https://doi.org/10.1063/1.4999890
[5] Iablokov, V., Barbosa, R., Pollefeyt, G., Van Driessche, I., Chenakin, S., Kruse, N. (2015). Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation. *ACS Catal,, 5*(10), 5714–5718. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01452
[6] Mingle, K., Lauterbach, J. (2018). Synthesis-Structure-Activity Relationships in Co_3O_4 Catalyzed CO Oxidation. *Front Chem., 6*, 185-1–185-12. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00185
[7] Oleksenko, L. P., Maksimovich, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized Semiconductor Co_xO_y/SnO_2 Materials for Carbon Monoxide Sensors. *Theor. Exper. Chem., 49*(5), 310–314. https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x
[8] Oleksenko, L. P., Lutsenko, L. V. (2013) Catalytic activity of bimetal-containing Co,Pd systems in the oxidation of carbon monoxide. *Russ. J. Phys. Chem. A, 87*(2), 180–184. https://doi.org/10.1134/S0036024413020210
[9] Mock, S. A., Sharp, S. E., Stoner, T. R., Radetic, M. J., Zell, E. T., Wang, R. (2016). CeO_2 nanorods-supported transition metal catalysts for CO oxidation. *J. Colloid Interf. Sci., 466,* 261–267. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.026
[10] Venkataswamy, P., Rao, K. N., Jampaiah, D., Reddy, B. M. (2015), Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures. *Appl. Catal. B: Environ., 162*, 122–132. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038
[11] Zhan, W., Zhang, X., Guo, Y., Wang, L., Guo, Y., Lu, G. (2014). Synthesis of mesoporous CeO_2-MnO_x binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation. *J. Rare Earths, 32*(2), 146–152. http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60044-2
[12] Luo, J.-Y., Meng, M., Li, X., Li, X.-G., Zha, Y.-Q., Hu, T.-D., Zie, Y.-N., Zhang, J. (2008). Mesoporous Co_3O_4–CeO_2 and Pd/Co_3O_4–CeO_2 catalysts: Synthesis, cnaracterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J. Catal., 254,* 310–324. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.007
[13] Guo, Q., Liu, Y. (2008). MnOx modified Co_3O_4-CeO_2 catalysts for preferential oxidation of CO in H2-rich gases. *Appl. Catal. B: Environ., 82*, 19–26. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.007
[14] Gawade, P., Bayram, B., Alexander, A.-M. C., Ozkan, U. S. (2012). Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO_x/CeO_2 in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. *Appl. Catal. B: Environ., 128*, 21–30. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.032
[15] Woods, M. P., Gawade, P., Tan, B., Ozkan, U. S. (2010). Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO_2 nanoparticles. *Appl. Catal. B: Environ., 97*, 28–35. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.015
[16] Xue, L., Zhang, C., He, H., Teraoka, Y. (2007). Catalytic decomposition of N_2O over CeO_2 promoted Co_3O_4 spinel catalyst. *Appl. Catal. B: Environ., 75*, 167–174. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.013
[17] Spadaro, L., Arena, F., Granados, M. L., Ojeda, M., Fierro, J. L. G., Frusteri, F. (2005). Metal - support interactions and reactivity of Co/CeO_2 catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction. *J. Catal., 234*(2), 451–462. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.006
[18] Liotta, L. F., Di Carlo, G., Longo, A., Pantaleo, G., Venezia, A. M. (2008). Support effect on the catalytic performance of Au/Co_3O_4–CeO_2 catalysts for CO and CH_4 oxidation. *Catal. Today, 139*(3). 174–179. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.025
[19] Carabineiro, S. A. C., Chen, X., Konsolakis, M., Psarras, A. C., Tavares, P. B., Orfao J. J. M., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L. (2015). Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods. *Catal. Today, 244,* 161–171. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.018
[20] Andana, T., Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N., Fino, D., Pirone, R. (2016). CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr

Oxide Catalysts. *Nanoscale Res. Lett. 11*:278, 1–9. https://doi.org/10.0.1186/s11671-016-1494-6

[21] Liu, J., Zhao, Z., Wang, J., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., Yang, Q. (2008). The highly active catalysts of nanometric CeO_2–supported cobalt oxides for soot combustion. *Appl. Catal. B: Environ., 84*, 185–195. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.017

[22] Soloviev, S. O., Kyriienko, P. I., Popovych, N. O. (2012). Effect of CeO_2 and Al_2O_3 on the activity of Pd/Co_3O_4/cordierite catalyst in the three–way catalyst reactions ($CO/NO/C_nH_m$). *J. Environ. Sci. 24*(7), 1327–1333. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60930-3

[23] Rodriguez, J. A., Grinter, D. C., Liu, Z, Palomino, R. M. and Senanayak, S. D. (2017). Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal–ceria interface in CO oxidation, the water–gas shift, CO_2 hydrogenation, and methane and alcohol reforming. *Chem. Soc. Rev., 46*(7), 1824–1841. https://doi.org/10.1039/c6cs00863a

[24] Sulym, I., Sternik, D., Oleksenko, L., Lutsenko, L., Borysenko, M., Derylo-Marczewska, A. (2016). Highly dispersed silica-supported ceria–zirconia nanocomposites: Preparation and characterization. *Surf. Interf. 5*, 8–14. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.08.001

[25] Rao, G. R., Mishra, B. G. (2003). Structural redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bull. Catal. Soc. India, 2*, 122–134.

[26] Luo, J., Meng, M., Qian, Y., Zha, Y. (2006). Mesoporous Mixed Oxide La–Co–Ce–O Catalysts Prepared by Citric Acid Complexation–Organic Template Decomposition Method. *Chin. J. Catal., 27*(6): 471–473. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60027-2

[27] Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Pakharukova, V. P., Semin, G. I., Moroz, E. M., Sobyanin, V. A. (2010). Cooper–Cerium Oxide Catalyst Prepared by the Pechini Method for CO Removal from Hydrogen-Containing Mixtures. *Kinet. Catal., 51*(1), 119–125. https://doi.org/10.1134/S0023158410010192

[28] Liu, Z., Zhou, R., Zheng, X. (2007). Comparative study of different methods of preparing $CuO–CeO_2$ catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *J. Molec. Catal. A: Chem., 267*, 137–142. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.036

[29] Marban, G., Fuertes, A. B. (2005). Highly active and selective CuO_x/CeO_2 catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal. B: Environ., 57*, 43–53. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.011

[30] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. (2006). Effect of synthesis parameters on catalytic properties of $CuO–CeO_2$. *Appl. Catal. B: Environ., 67*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.005

[31] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. The International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN Software (2003).

[32] Li, J., Lu, G., Wu, G., Mao, D., Wang, Y., Guo, Y. (2012). Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low–temperature CO oxidation. Catal. Sci. Technol., 2, 1865–1871. https://doi.org/10.1039/c2cy20118f

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 130-139

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 544.169: 546.824-31

PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION OF AMINOAZODYES OF TITANIUM DIOXIDE WITH SURFACE Ti^{3+} STATES

[1,2]*Georgii V. Sokolsky, [3]*Maksym N. Zahornyi, [3]Tatyana F. Lobunets, [3]Nadiya I. Tyschenko, [3]Alexander. V. Shyrokov, [3]Andrey V. Ragulya, [4]Serhii V. Ivanov, [2]Nadezhda V. Gayuk, [5]Vladimir E. Sokol'skii, [2]Luiza V. Zudina

[1]National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute ", prosp. Victory 37, 03056, Kiev, Ukraine
[2]National Aviation University, Cosmonaut Komarov Avenue 1, 03058, Kiev, Ukraine
[3]Institute for Problems in Materials Science, Str. Krzhizhanovsky, 3, 03142 Kiev, Ukraine
[4]National Academy of Culture and Arts, st. Lavrskaya, 9, Bldg. 15, Kiev, 01015, Ukraine
[5]Taras Shevchenko Kyiv National University, Vladymyrska Str.64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
Received 4 July 2019; accepted 10 October 2019; available online 20 December 2019

Abstract

Process of photoelectrocatalytic aminoazodye methyl orange (MO) degradation was studied in a neutral salt electrolyte under UV irradiation with the titanium dioxide photoelectrocatalyst of nanodispersed morphology and anatase structure synthesized by developed by authors technology from metatitanic acid $TiO(OH)_2$ suspension. The activity was also compared with standard samples (P25 with anatase / rutile phase ratio of 80 : 20, pure rutile). The phase composition, unit cell parameters, and dispersion of the samples were determined. The results of thermogravimetric measurements, characteristics of porosity were also analyzed. The presence of Ti^{3+} defects for the synthesized sample could be the reason of band gap decrease in this semiconductor to 2.75 eV and growth of MOs anode oxidation currents under UV irradiation at high scan rates (above 50 mV / s) and potentials below 500 mV (CSE) comparing with standard samples. The photoelectrocatalytic activity of samples is defined by nanodispersity, crystallite morphology, pore size distribution, varies symbatically with the concentration of Ti^{3+}, surface hydroxide groups.
Key words: titanium dioxide; photoelectrocatalysis; degradation; aminoazo dye.

ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ АМІНОАЗОБАРВНИКІВ ДІОКСИДОМ ТИТАНА З ПОВЕРХНЕВИМИ СТАНАМИ Ti^{3+}

[1,2]*Георгій В. Сокольський, [3]*Максим М. Загорний, [3]Тетяна Ф. Лобунець, [3]Надія І. Тіщенко, [3]Олександр В. Широков, [3]Андрій В. Рагуля, [4]Сергій В. Іванов, [2]Надія В. Гаюк, [5]Володимир Е. Сокольський, [2]Луіза В. Зудіна

[1]Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сикорського», просп. Перемоги 37, 03056, Київ, Україна
[2] Національний авіаційний університет, Проспект космонавта Комарова 1, 03058, Київ, Україна
[3]Институт проблем материалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 3, Кржижанівського, Київ, 03142, Україна
[4]Національна академія керівництва кадрів культури і мистецтв, вул. Лаврська, 9, корп. 15, Київ, 01015, Україна
[5] Київський національний університет імені Тараса Шевченко, вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна

Анотація

Вивчено процес фотоелектрокаталітичної деградації аміноазобарвника метилоранжа (МО) під дією УФ-опромінення в нейтральному солевому електроліті з використанням каталізатора – титан (IV) оксиду нанодисперсної морфології зі структурою анатаза, синтезованого із суспензії гідратованого титан (IV) оксиду $TiO(OH)_2$. Порівняно активність стандартних зразків (Р25 із співвідношенням фаз анатаз/рутил 80 : 20, чистого рутила). Рентгенографічним методом визначені фазовий склад, параметри елементарної комірки, дисперсність зразків. Проаналізовані результати термогравіметричних вимірювань, характеристики поруватості. Показана присутність дефектів Ti^{3+} для синтезованого зразка, що може бути причиною зменшення ширини забороненої зони напівпровідника до 2.75 еВ і збільшення струмів анодного окиснення МО в умовах УФ-опромінення при високих швидкостях сканування (від 50 мВ/с) і потенціалах до 500 мВ (ХСЕ) порівняно із стандартними зразками. Фотоелектрокаталітична активність зразків визначається нанодисперсністю, морфологією кристалітів, розподілом пор за розмірами та змінюється симбатно з концентрацією Ti^{3+}, поверхневих гідроксильних груп.
Ключові слова: діоксид титану; фотоелектрокаталіз; деградація; аміноазобарвник.

**Corresponding author: Tel.: +380954074913; e-mail address: georgii.sokolsky@gmail.com, m.zahornyi@gmail.com*
© 2019 Oles Honchar Dnipro National University
doi: 10.15421/081914

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 130-139

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ АМИНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ДИОКСИДОМ ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ Ti^{3+}

[1,2]*Георгий В. Сокольский, [3]*Максим Н. Загорный, [3]Татьяна Ф. Лобунец, [3]Надежда И. Тищенко, [3]Александр В. Широков, [3]Андрей В. Рагуля, [4]Сергей В. Иванов, [2]Надежда В. Гаюк, [5]Владимир Э. Сокольский, [2]Луиза В. Зудина

[1]Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», просп. Победы 37, 03056, Киев, Украина

[2] Национальный авиационный университет, Проспект космонавта Комарова 1, 03058, Киев, Украина

[3]Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, 3, Кржижановского, Киев, 03142, Украина

[4]Национальная академия руководящих кадров культуры и искусств, ул. Лаврская, 9, корп. 15, Киев, 01015, Україна

[5] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, 01601, Киев, Украина

Аннотация

Изучен процесс фотоэлектрокаталитической деградации аминоазокрасителя метилоранжа (МО) под действием УФ-излучения в нейтральном солевом электролите с использованием катализатора – диоксида титана нанодисперсной морфологии со структурой анатаза, синтезированного из суспензии гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$. Сравнивалась активность стандартных образцов (P25 с соотношением фаз анатаз/рутил 80 : 20, чистого рутила). Определен фазовый состав, параметры элементарной ячейки, дисперсность образцов рентгенографическим методом. Проанализированы результаты термогравиметрических измерений, характеристики пористости. Присутствие дефектов Ti^{3+} показано для синтезированного образца, что может быть причиной уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника до 2.75 эВ и увеличения токов анодного окисления МО в условиях УФ-облучения при высоких скоростях сканирования (от 50 мВ/с) и потенциалах до 500 мВ (ХСЭ) по сравнению со стандартными образцами. Фотоэлектрокаталитическая активность образцов определяется нанодисперсностью, морфологией кристаллитов, распределением пор по размерам, изменяется симбатно с концентрацией Ti^{3+}, поверхностных гидроксильных групп.

Ключевые слова: диоксид титана; фотоэлектрокатализ; деградация; аминоазокраситель

ВВЕДЕНИЕ

Фотоэлектрокатализ (ФЭК) получил значительное распространение после открытия эффекта Хонда-Фуджимы в 1972 году [1]. Эти исследователи впервые показали возможность фотоэлектрокаталитического разложения воды при помощи ячейки с инертным катодом и диоксид титановым анодом со структурой рутила. Являясь эффективным и экономичным способом реализации химических процессов с использованием фотонов, ФЭК особенно целесообразен для применения в случае химических реакций, запрещенных термодинамически. Фотоны здесь поглощаются фотоэлектрокатализатором, чаще всего в неоднородной твердой или твердой среде. ФЭК привлекает все большее внимание как метод очистки воздуха или воды [2–6].

Фотокатализ и электрокатализ, или их комбинация являются особенно полезными для устранения биологически токсичных, устойчивых к деградации материалов, таких как ароматические вещества, пестициды, компоненты нефтепродуктов и летучие органические соединения в сточных водах [7–10]. Материалы-токсиканты в значительной степени превращаются в стабильные неорганические соединения (вода, диоксид углерода и соли), то есть проходят минерализацию [11].

Как показано в предыдущих публикациях [12], наноразмерный TiO_2 является активным фотокатализатором благодаря высокой химической стабильности и фотокаталитической активности. Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений во многих случаях является более эффективной, чем фотокатализ благодаря использованию дополнительных электрохимических параметров управления фотокаталитическим редокс процессом – силы тока и электродного потенциала.

Ранее нами были успешно получены композиты ПАн-TiO_2 методом полимеризации in situ [13; 14]. Частицы проявляли фотокаталитический эффект при разложении фенола под воздействием ультрафиолетового излучения и видимого света по сравнению с наночастицами чистого анатаза TiO_2. Превосходный фотокаталитический эффект ПАн-TiO_2 объясняется синергизмом между ПАн и TiO_2, который способствует эффективности миграции фотогенерированных носителей на границе раздела ПАн-TiO_2.

Диоксид титана может существовать в виде 8 полиморфных модификаций [15; 16], где наиболее стабильными и

фотокаталитически активными являются анатаз и рутил [16]. Как известно, образцы с соотношением фаз анатаз : рутил 80 : 20 используются под коммерческим названием P25 как активные фотокатализаторы. В то же время существенная зависимость функциональных свойств нестехиометрических оксидов от происхождения, дисперсности, формы частиц материала вызывает интерес к поиску новых методов синтеза активных фотоэлектрокатализаторов на основе диоксида титана.

Целью данного исследования было изучение активности композитных электродов на основе диоксида титана различного происхождения и фазового состава в процессе фотоэлектрокаталитической деградации метилоранжа (МО) при УФ-облучении в сравнении с темновым режимом, проанализировать эффективность использования образца диоксида титана, синтезированного из отечественного сырья – суспензии гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$, по сравнению с коммерческими образцами. В работе изучены физико-химические свойства соответствующих материалов с помощью химического и рентгенофазового анализов, электронной микроскопии, УФ-спектроскопии.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучены свойства диоксида титана, полученного в Институте проблем материаловедения НАН Украины (образец №1). Сырьем для получения образца №1 была суспензия гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$ (метатитановая кислота), которая является продуктом промежуточной стадии переработки титановых концентратов и шлаков на ПАО «Сумыхимпром». Для получения TiO_2 анатазной формы суспензию нагревали до температуры 700 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Привлекали также стандартные образцы диоксида титана различных производителей: №2 – реактив (рутил Huntsman TR-92, (США)), №3 – реактив с соотношением фаз анатаза/рутил 80:20 (P25 Evonic (Германия)).

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М в Cu-K_α излучении (λ = 0.154187 нм). Электронно-микроскопические исследования осуществляли с помощью просвечивающего микроскопа JEOL JEM1400. Термогравиметрические исследования порошков TiO_2 проводили на дериватографе марки Q-1000 со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Исследование пористой структуры порошков проводилось адсорбционно-структурным статическим объемным методом на приборе ASAP 2000M (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), предназначенного для определения изотерм адсорбции азота. На основании полученных изотерм рассчитывали суммарный объем пор (V, $см^3/г$), удельную поверхность (S, $м^2/г$), в том числе методом Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. – BET (S_{BET}, $м^2/г$), суммарные объем ($V_{мез}$, $см^3/г$) и поверхность ($S_{мез}$, $см^2/г$) мезопор согласно теории Barrett E.P., Joyner L.S., Halenda P.P. (BJH). Диапазон измерения данного метода находится в интервале эквивалентных размеров пор от 0.3 до 300 нм.

Были изучены спектры поглощения образцов в диапазоне 190 – 400 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC. Вместо обычных кварцевых кювет нами были использованы УФ-прозрачные пластинки полиметилметакрилата. Пластинки вырезали на лазерном станке по параметрам кювет; толщина оргстекла составила – 3 мм. Масса нанесенной суспензии по методике [17] составляла 0.75 $мг/см^2$. На пластинку полиметилметакрилата толщиной 3 мм наносили слой вазелина из расчета 0.75 $мг/см^2$. Затем добавляли навеску образца диоксида титана и снимали спектр поглощения суспензии в УФ-диапазоне. Масса твердой фазы (опытные образцы) – 3.0 мг, масса жидкой фазы (вазелин) – 15.0 мг.

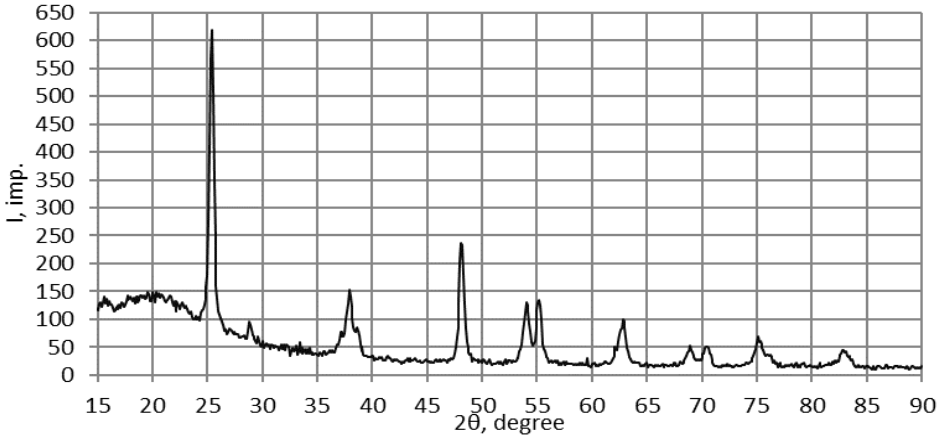
Основным методом исследования фотоэлектрокаталитических свойств TiO_2 в процессе анодного окисления органических соединений был выбран метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (потенциодинамический метод). Использовались также методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциостатический. Хроновольтамперограммы регистрировали на универсальном потенциостат-гальваностате IPC-PRO, состоящем из измерительного блока потенциостата, ПЭВМ с программой IPC2000. Программное обеспечение IPC2000 предназначено для управления процессом измерений на потенциостате-гальваностате, приема данных от потенциостата-гальваностата и их дальнейшей математической обработки.

Электродный потенциал измеряли относительно стандартного хлорид-серебрянного электрода сравнения (ХСЭ). Поляризационные измерения проводили от значения стационарного потенциала. Скорость сканирования потенциала при потенциодинамических исследованиях составляла 0.001 – 0.5 В · с $^{-1}$.

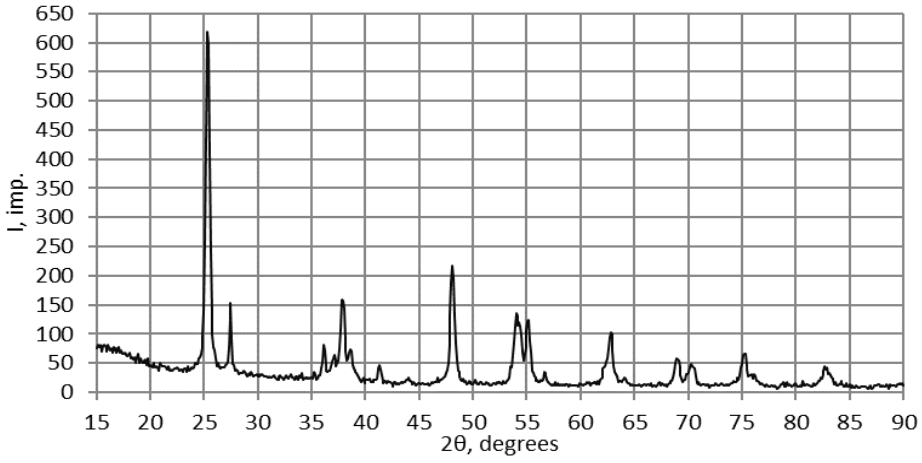
Методика изготовления пастового углеродного электродного материала для фотоэлектрокаталитической деструкции включала несколько последовательных стадий. Образец оксида предварительно перетирали в ступке, затем вместе с постепенно введенным графитом спектральной чистоты для улучшения электропроводности в соотношении графит : TiO_2 50 : 50 или 70 : 30 соответственно. Добавляли фторпластовую эмульсию (Merck, 60% (мас.)) до пластификации полученной электродной массы в ходе перетирания, подпрессовывали с постоянным усилием на медный тококоллектор диаметром 0.3 см. Масса навески электродной активной массы находилась в пределах 10 мг. Капилляр Луггина подводили максимально близко к краю рабочего электрода 3-электродной ячейки. Вспомогательным электродом служила стеклоуглеродная пластинка площадью в 10 раз большей, чем рабочий электрод. Измерения проводили в растворе 10^{-4} М МО с 0.1 М KCl электролитом в темновых условиях и при включенном УФ-излучении. Для этого ячейка помещалась в закрытую емкость с УФ-лампой (OSRAM, PURITEC HNS 6WT5 G5, 212 мм) на расстоянии 5 см. Регистрировали также кривые в фоновом электролите 0.1 М KCl без метилоранжа для оценки эффектов, связанных с фотоэлектрохимическим окислением метилоранжа с и без продувания аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы фотоэлектрокатализаторов изучались физико-химическими методами. Результаты исследований показаны на Рис. 1 а, б, также сведены в Табл. 1, 2.



а



б

Fig. 1. XRD-patterns of samples 1 (a); 3 (b) on Cu-K$_\alpha$ irradiation

Рис. 1. Рентгенограммы образцов №1 (а); №3 (б) на Cu-K$_\alpha$ излучении

Table 1

X-ray phase analysis of some studied TiO_2 samples

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ некоторых исследуемых порошков TiO_2

Образец, №	Фазы	2θ, град	d, нм	hkl	$D_{ср}$ кристаллитов, нм	Параметры решетки, нм	
						a	c
ИПМ (№1)	анатаз	37.05	0.2426	103	19.4	0.37881	0.95176
		37.92	0.2374	004			
		38.56	0.2328	112			
		48.10	0.1890	200			
Evonic (№3)	рутил	36.13	0.2486	101	34.41	0.4590	0.2958
		39.13	0.2302	200			
		41.31	0.2186	111			
		43.92	0.2062	210			
	анатаз	37.02	0.2429	103	26.34	0.37860	0.9492
		37.88	0.2375	004			
		38.61	0.2332	112			
		48.10	0.1892	200			

Table 2

General porosity parameters of studied samples

Таблица 2

Общие характеристики пористости исследованных порошков

Образец, №	V	$S_{exter.}$	BET		BJH		
			S_{BET}	$D_{ср}$	$V_{мез}$	$S_{мез}$	$D_{ср}$
	$см^3/г$	$м^2/г$	$м^2/г$	нм	$см^3/г$	$м^2/г$	Нм
1	0.1910	53.67	57.3	13.3	0.2325	69.1	13.5
3	0.1208	37.85	51.9	12.5	0.1646	51.29	12.8

Структура образцов подтверждена данными рентгенофазового анализа (Табл. 1). Образец №1, полученный из суспензии гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$, по фазовому составу является чистым анатазом. Стандартные образцы имеют структуру анатаза с примесью 20 % фазы рутила – №2 и чистого рутила – №3. Порошок TiO_2 (№1) имеет тетрагональную объемно-центрированную элементарную ячейку с параметрами решетки a = 0.37881 нм c = 0.95176 нм; порошок TiO_2 Evonic (№3) — двухфазный с тетрагональной объемно-центрированной элементарной ячейкой и параметрами решетки a = 0.37861 нм c = 0.9492 нм и модификации рутил – с тетрагональной примитивной элементарной ячейкой и параметрами решетки a = 0.4590 нм c = 0.2958 нм.

Интерес представляют данные о дисперсности образцов и форме кристаллитов, полученные рентгенографически и электронно-микроскопически. Показано, что дисперсность максимальна для синтезированного образца №1. Данный образец состоит из мягких агрегатов размером от 50 нм до 500 нм, средний размер неагрегированных практически моно-дисперсных частиц которых составляет 10 нм. Образец TiO_2 №3 (Evonic) состоит из неоднородных агрегатов сферических кристаллитов, более крупных по сравнению с №1 и с размерностью около 25–35 нм (Рис. 2).

Результаты исследования пористой структуры порошков показывают значительно более развитую поверхность мезопор для образца №1, а также удельную поверхность. В фотоэлектрокатализе, как и в катализе, оптимальное распределение пор по размерам играет определяющую роль в обеспечении переноса заряда и массопереноса соответственно. Выявлено еще одно важное отличие изученных образцов: интенсивный сигнал парамагнитного иона Ti^{3+} в твердой решетке оксида присутствует на спектрах ЭПР только анатазного образца № 1. Влияние дефектных позиций Ti^{3+} на поверхностные состояния очевидно, исходя из размерности частиц данного образца около 10 нм.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 130-139

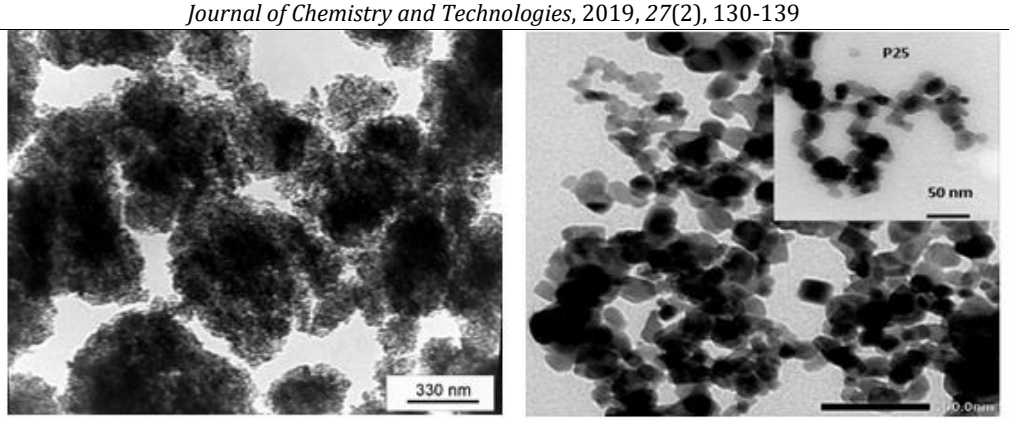


Fig. 2. Electron microscopy images TiO_2 particles of samples 1(a), 3 (b)

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошков TiO_2 №1(а), №3 (б)

Известно, что дефекты Ti^{3+} могут являться результатом фиксирования УФ-генерированных электронов на катионных позициях-ловушках в диоксиде титана. Причину образования значительной концентрации парамагнитных центров Ti^{3+} в решетке оксида образца №1 следует искать в условиях температурного режима обработки (в диапазоне до 700 °C реализуется частичное восстановление Ti^{4+} и потеря кислорода, которая начинается с поверхности зерен материала). Известно также, что разновалентные состояния в решетке оксидных катализаторов являются активными центрами катализа. Стехиометрический TiO_2 отличается значительно худшими фотокаталитическими свойствами. Наличие поверхностных дефектов Ti^{3+} уменьшает ширину запрещенной зоны диоксида титана и способствует тому, что фотокаталитический процесс может инициироваться фотонами ближе к краю видимого диапазона [18].

На основании спектров поглощения образцов в диапазоне 190 – 400 нм проведены оценки ширины запрещенной зоны для прямого и непрямого перехода в координатах Таута [19] $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ с помощью экстраполяции ее линейного участка на ось абсцисс. Оказалось, что ширина запрещенной зоны минимальна для образца №1 и составляет в ряду образцов № 1–3 в случае непрямого перехода 2.75, 3.0, 3.5 эВ соответственно.

Согласно результатам термогравиметрии, потеря веса, отвечающая химически сорбированной воде, является максимальной в образце №1. По сравнению с образцом №3 Evonic образец №1 имеет большую потерю веса в области хемосорбированной воды – 0.5 % и 0.25 % соотвественно, а потери объемных гидроксильных групп приблизительно одинаковы (диапазон до 200 °C обычно связывают с гидроксильными группами поверхности гидратированных оксидов, а до 400 °C – гидроксильными группами объема материала [20]). Эти данные согласуются с большей удельной поверхностью и объемом пор образца №1 по сравнению с №3.

Метод ЦВА позволяет исследовать способность химических соединений к окислительной деградации, в частности, МО к анодному фотоэлектрокаталитическому окислению. Проводили регистрацию вольтамперных зависимостей сначала в темновом режиме и, последовательно, при включенном источнике УФ-излучения. Режим потенциостатирования выбирали, ориентируясь на эффекты ЦВА-кривых. Различные скорости сканирования были использованы для определения диапазона потенциалов, где происходит фотоэлектрохимическое окисление, и оценки его кинетики. Изученное окно сканирования потенциала (–1.4 – +1.6 В) соответствует области стабильности водного электролита, использованного в работе.

Несмотря на использование источника ультрафиолетового излучения малой мощности (6 Вт), фотоэлектрокаталитический эффект проявлялся максимально при высоких скоростях сканирования потенциала (более 0.050 В/с в диапазоне потенциалов электрода –1.0 – +0.5 В) по сравнению с темновыми условиями для образца №1 (Рис. 3), что позволяет значительно увеличить ток окисления при отсутствии значительных изменений в этих же условиях для стандартных образцов №2, 3. Наблюдаемый

процесс фотоэлектрокаталитического окисления сопоставим со скоростью сканирования 0.1 В·с$^{-1}$ (т. к. проявляется максимально при этой скорости сканирования потенциала) и является относительно быстрым. Максимальный рост силы тока анодного окисления составляет около 5–10 % для образцов TiO_2 №2–3. На Рис. 3 приведены кривые анодного окисления с/без УФ-облучения на электроде с образцом №1 за вычетом кривой, снятой с фоновым электролитом 0.1 М KCl без метилоранжа.

МО часто используется как модель минерализации органических красителей. Возможные пути механизма деградации рассмотрены в [21; 22]. Как показано в предыдущих публикациях, наноразмерный TiO_2 является отличным фотокатализатором благодаря высокой химической стабильности и фотокаталитической активности [23].

Фотоэлектрокаталитические процессы изучали потенциостатически при потенциалах, отвечающих эффектам линейной вольтамперометрии (Рис. 4). Нами были выбраны потенциалы 0, 250, 500, 1000 мВ. Возрастание скорости процесса при УФ-облучении наблюдалось по-разному в данном диапазоне потенциалов. При 250 мВ вклад фототока является устойчивым и максимальным (он составляет около 50 % от общей величины). При более высоких потенциалах (500, 900) фототоки существенно возрастают сначала, однако со временем процесс замедляется и эффект фотока нивелируется, вероятно, в силу блокировки поверхности продуктами окисления МО. Сложность данного процесса подтверждает релаксация тока в промежутке между импульсами анодного окисления. Имеет место появление максимумов катодного фототока после ступеньки тока при 250 мВ (Рис. 4), закономерное изменение их природы и интенсивности по мере увеличения потенциала (последовательно появляются и исчезают около четырех таких максимумов, что согласуется с сложным механизмом окисления МО [21]). Таким образом, установлено изменение механизма процесса при переходе от потенциостатирования от 0 В до 1.0 В для анатазного образца №1, в то же время изменения отсутствовали для стандартных образцов 2–3.

Таким образом, образец №1 анатазной модификации по набору физико-химических свойств представляется перспективным материалом для изучения его фотоэлектрокаталитических свойств в процессах деградации органических соединений. Более высокая фотоэлектро-каталитическая активность образца №1 может объясняться тем, что в частицах размером 10 нм при УФ-облучении время выхода электрона на поверхность не превышает 10 пкс, тогда как прямая электрон-дырочная рекомбинация в кристаллах ряда полупроводников, в том числе и диоксида титана, характеризуется величиной τ_{rec} порядка 100 нс. Благодаря такому большому различию между τ_{migr} и τ_{rec} первичное разделение фотогенерированных зарядов в нанокристалле проходит весьма эффективно, они достигают поверхностных ловушек и далее расходуются в процессах облучения [24].

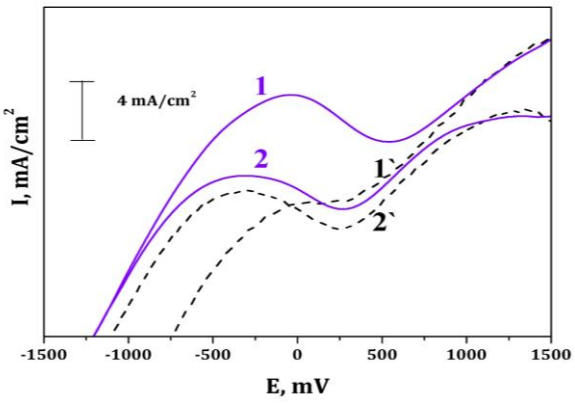


Fig. 3. Polarisation potentiodynamic curves 1, 2 (1', 2') registered on working electrode with TiO_2 sample 1 and 30/70 ratio with graphite, under UV irradiation at potential scan rates 0.1; 0.050 V / s respectively(------- – dash line designates polarization curve without UV) with substracted background current of 0.1 M KCl on the same electrode

Рис. 3. Поляризационные потенциодинамические кривые 1, 2 (1', 2'), зарегистрированные на рабочем электроде с образцом диоксида титана №1 в соотношении 30/70 с графитом при УФ-облучении на скоростях сканирования потенциала 0.1; 0.050 В / с (------- – кривые снятые аналогично в темновых условиях) за вычетом тока фонового деаэрированного электролита 0.1 М KCl в этих же условиях

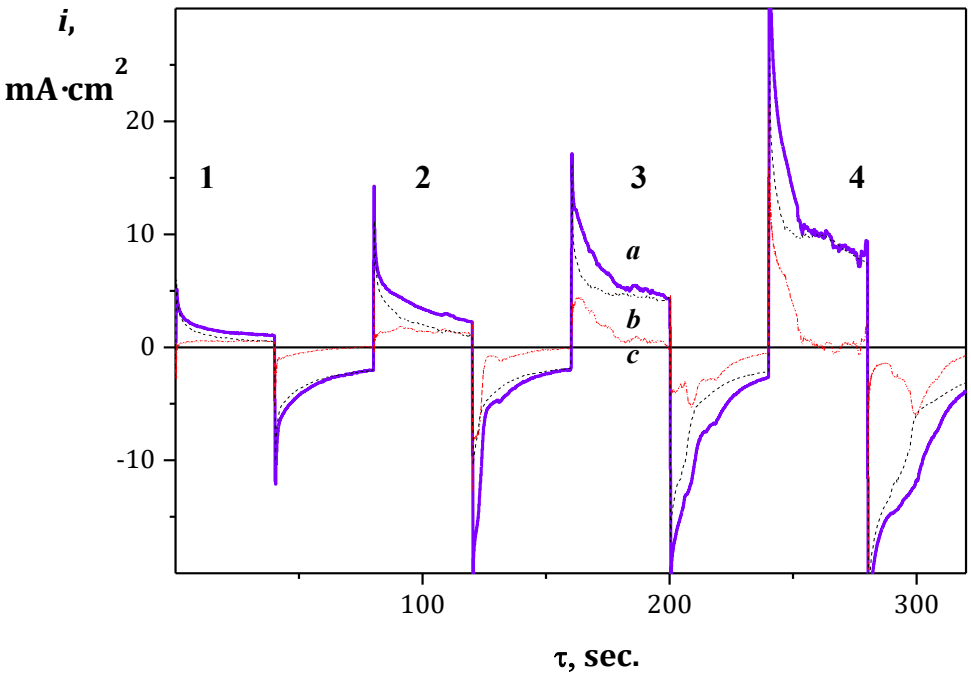


Fig. 4. Potentiostatic curves: a – under UV irradiation, violet colour; b – darkness conditions, black colour; c – difference (c= a – b), red colour, short dot line registered at 0 (1), 250 (2) , 500 (3), 900 (4) mV potential steps and -1200 mV between them on working electrode with TiO_2 sample 1 and 30/70 ratio with graphite

Рис. 4. Потенциостатические кривые: a – под действием ультрафиолетового излучения, фиолетовый цвет; b – темновые условия, черный цвет; c – разность (c = a – b), красный цвет, короткий пунктир, зарегистрированные при 0 (1), 250 (2), 500 (3) 1000 (4) мВ ступеньках потенциала и -1200 мВ между ними на рабочем электроде из TiO_2, образец №1, в соотношении 30/70 с графитом

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведено изучение диоксида титана различного происхождения и фазового состава в процессе фотоэлектрокаталитической деградации аминоазокрасителя, показана эффективность использования образца диоксида титана, синтезированного из отечественного сырья – суспензии гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$ – по сравнению с коммерческими образцами. В рамках исследования проведена характеризация образцов методами РФА, ТГ, ДТГ, ТЭМ, ЭПР и адсорбционно-структурным статическим объемным методом. Изучены углероднопастовые электроды TiO_2 / графит на основе образца анатаза, синтезированного из суспензии гидратированного диоксида титана $TiO(OH)_2$ в сравнении со стандартным образцом рутила и смеси рутил : анатаз 20 : 80. Подтверждено наличие фотоэлектрокаталитического эффекта диоксида титана в процессе деградации аминоазокрасителя при УФ-облучении в солевом электролите. Выявлено потенциодинамическими и потенциостатическими измерениями, что УФ-излучение малой мощности позволяет значительно увеличивать ток окисления при высоких скоростях сканирования (от 50 мВ/с) и потенциалах до 500 мВ для синтезированного образца № 1 при отсутствии значительных изменений в этих же условиях для стандартных образцов № 2–3. Синтезированный образец TiO_2 показал максимальную эффективность фотоэлектрокаталитического процесса. Следует связывать этот эффект с влиянием дефектных позиций Ti^{3+}-центров поверхности вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника Перспективным вариантом также может быть допирование диоксида титана другими катионами, прежде всего марганцем. Следует применять композитные материалы на основе TiO_2 и MnO_2 вследствие их взаимодополняющих свойств окислителя, электрокатализатора, и фотоэлектрокатализатора [25]. В целом как углеродные пастовые электроды с TiO_2, так и проводящие полимерные композиты TiO_2 с ПАн представляют собой многообещающие методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Учитывая синергизм, зафиксированный нами ранее для композитов ПАн-TiO_2 при фотокаталитическом разложении фенола под воздействием ультрафиолетового

излучения и видимого света, отметим, что полианилиновая пленка является хорошим сенсибилизатором, и под воздействием УФ-излучения также может быть перспективна для использования в фотоэлектрокатализе.

Библиографические ссылки

[1] Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature (London). – 1972. – 238. – P. 37–38.

[2] Stability and Synergistic Effect of Polyaniline / TiO_2 Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewate / V. Gilja, K. Novakovic, J. Travas-Sejdic, Z. Hrnjak-Murgic // Nanomaterials. – 2017. –412. – P. 1–16.

[3] Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design / D.A. Keane, K.G. McGuigan, P.F. Ibáñez [et al.] // Catal. Sci. Tech. – 2014. – 4.– P. 1211–1226.

[4] Lyulyukin M. N. Hygienic aspects of TiO_2-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: air purification analysis using a total hazard index / M. N. Lyulyukin, P. A. Kolinko, D. S. Selishchev, D.V. & Kozlov//Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – 220. – P. 386–396.

[5] Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy band gap reduced TiO_2 / Y. Kim, H.M. Hwang, L. Wang [et al.] // Sci. Rep. – 2016. – 6. – P. 25212.

[6] TiO_2 faceted nanocrystals on the nanofibers: homojunction TiO_2 based Z-scheme photocatalyst for air purification / Y. Duan, L. Liang, K. Lv, Q. Li, M. & Li // Applied Surface Science.– 2018.– 456.– P. 817-826.

[7] Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions / G. V. Sokolskii, S. V. Ivanov, N. D. Ivanova [et al.] // J. Water Chem. Technol. – 2012. – 34. – P. 227 – 233.

[8] Photoelectrocatalytic vs. Photocatalytic Degradation of Organic Water Born Pollutants / I. Papagiannis, G. Koutsikou, Z. Frontistis [et al.] // Catalysts. – 2018. – 8. – P. 455.

[9] Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli using $\gamma C_3N_4/TiO_2$ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach / G. Li, X. Nie, J. Chen [et al.] // Water Res. – 2015. – 86. – P. 17–24.

[10] Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO_2-nanotube fixed-bed microreactor / L. Suhadolnik, A. Pohar, B. Likozar, M. & Čeh // Chemical Engineering Journal. –2016. – *303*. – P. 292-301.

[11] Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ni–Pd/TiO_2: Correlation of Light Absorption, Charge-Carrier Dynamics, and Quantum Efficiency / A. Luna, D. Dragoe, K. Wang, P. Beaunier // J. Phys. Chem. C. – 2017. – 121. – P. 14302–14311.

[12] A study of the photocatalytic activity of titanium dioxide nanopowders / A. G. Zhigotskii, E. F. Rynda, N. A. Mishchuk [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – 81. – P. 1942–1948.

[13] Zahornyi M. Functional nanocomposites based of titanium dioxide / M. Zahornyi. – Monogr. Lambert Academic Publishing, 2018. – 157 p.

[14] Фотокаталитические свойства нанокомпозитов на основе полианилина и диоксида титана / А. Г. Жигоцкий, М. Н. Загорный, А. В. Рагуля [и др.] // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – 3. – P. 86–92.

[15] Structural properties of TiO_2 nanomaterials / A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac, P. Zubrzycka, A. Micek-Ilnicka, M. & Radecka // *Journal of Molecular Structure.* –2018. – *1157*. – P. 327-336.

[16] High-pressure polymorphs of anatase TiO_2 / T. Arlt, M. Bermejo, M. A. [et al.] // Physical Review B. – 2000. – 61. – P. 14414.

[17] Xin Q. A new in vitro method to determine sun protection factor/ Q. Xin, Z. Xiaomin, C. Zhihua. // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. – 2016. – 67. – P. 101–108.

[18] Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application / L. Xiong, J. Li, B. Yang and Y. Yu. // Journal of Nanomaterials. – 2012. – P. 13.

[19] Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Tauc // Materials Research Bulletin. – 1968. – 3. – P. 37–46.

[20] Cobalt Additives Influence on Phase Composition and Defect Structure of Manganese Dioxide Prepared from Fluorine Containing Electrolytes / G. Sokolsky, S. Ivanov, N. Ivanova [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2010. – 117(1). – P. 86–90.

[21] Zahornyi M. N. Nanosized Powders as Reinforcement for Photoactive Composites (Overview) / M. N. Zahornyi // Powder Metall Met Ceram. – 2017. – 56. – P. 130–147.

[22] Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles / K. Dai, H. Chen, T. Peng [et al.] // Chemosphere. – 2007. – 69. P. 1361-1367.

[23] Rashed M. N. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO2 under different solar irradiation sources / M. N. Rashed, A. A. & El-Amin // International Journal of Physical Sciences. – 2007. – *2*(3). – P. 73–81.

[24] Нанофотокатализ / А. И. Крюков, А. Л. Строюк, С. А. Кучмий, В. Д. Походенко. – Киев: Академпериодика, 2013. – 618 с.

[25] ORR Electrocatalysis on Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}-Doped Manganese (IV) Oxides / G. Sokolsky, L. Zudina, E. Boldyrev [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2018. – 4. – P. 133.

References

[1] Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature (London),* 238, 37–38. https://doi.org/10.1038/238037a0

[2] Gilja, V., Novakovic, K., Travas-Sejdic, J., Hrnjak-Murgic, J.Z. (2017). Stability and Synergistic Effect of Polyaniline / TiO_2 Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewate. *Nanomaterials,* 412, 1–16. https://doi.org/10.1038/238037a0

[3] Keane, D.A., McGuigan, K.G., Ibáñez, P.F., Polo-López, M.I., Byrne, J.A., Dunlop, P.S., Pillai, S.C. (2014). Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catal. Sci. Tech*, 4, 1211–1226.

https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cy/c4cy00006d/unauth#!divAbstract

[4] Lyulyukin, M. N., Kolinko, P. A., Selishchev, D. S., Kozlov, D. V. (2018). Hygienic aspects of TiO2-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: air purification analysis using a total hazard index. *Applied Catalysis B: Environmental, 220*, 386–396. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337317307579

[5] Kim, Y., Hwang, H.M., Wang, L., Kim, I., Yoon, Y., Lee, H., (2016). Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO_2. *Sci. Rep.*6, 25212. https://www.nature.com/articles/srep25212

[6] Duan, Y., Liang, L., Lv, K., Li, Q., & Li, M. (2018). TiO_2 faceted nanocrystals on the nanofibers: homojunction TiO_2 based Z-scheme photocatalyst for air purification. *Applied Surface Science*, *456*, 817–826. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218316957

[7] Sokolskii, G. V., Ivanov, S. V., Ivanova, N. D., Boldyrev, E.I., Lobunets, T.F., Tomila, T. (2012). Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions. *J. Water Chem. Technol,* 34, 227–233. https://doi.org/10.3103/S1063455X12050037

[8] Papagiannis, I., Koutsikou, G., Frontistis, Z., Konstantinou, I., Avgouropoulos, G., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2018). Photoelectrocatalytic vs. Photocatalytic Degradation of Organic Water Born Pollutants. *Catalysts*, *8*(10), 455. https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/455

[9] Li, G., Nie, X., Chen, J., Jiang, Q., An, T., Wong, P.K., Yamashita, H. (2015). Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli using $\gamma C_3N_4/TiO_2$ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach. *Water Res.* 86, 17–24. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135415300373

[10] Suhadolnik, L., Pohar, A., Likozar, B., Čeh, M. (2016). Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO_2-nanotube fixed-bed microreactor. *Chemical Engineering Journal*, *303*, 292–301. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716308348

[11] Luna A., Dragoe, D., Wang, K. Beaunier, P. Kowalska, E., Ohtani, B., Uribe, D. B., Valenzuela, M. A., Remita, H., Colbeau-Justin, C. (2017). Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ni–Pd/TiO_2: Correlation of Light Ab6sorption, Charge-Carrier Dynamics, and Quantum Efficiency. *J. Phys. Chem. C.,* 121, 14302–14311. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01167

[12] Zhigotskii, A. G., Rynda, E. F., Mishchuk, N. A., Kochkodan, V. M., Ragulya, A. V., Klimenko, V. P., Zagornyi, M. N. (2008). A study of the photocatalytic activity of titanium dioxide nanopowders. *Russ. J. Appl. Chem.,* 8, 1942–1948. https://doi.org/10.1134/S1070427208120021

[13] Zahornyi, M. (2018). Functional nanocomposites based of titanium dioxide, Monogr. *Lambert Academic Publishing*, 157 p.

[14] Zhigotskii, A.G., Zahornyi, M.N., Ragulya, A.V., Rynda, E.F., Mishchuk, N.A. (2009). [*Photocatalytic properties nanocomposites based on polyaniline and dioxide titanium*]. Nanostr. Mater., 3, 86–92 (in Russian). http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/62665

[15] Kusior, A., Banas, J., Trenczek-Zajac, A., Zubrzycka, P., Micek-Ilnicka, A., & Radecka, M. (2018). Structural properties of TiO_2 nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, *1157*, 327–336. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286017316848

[16] Arlt, T., Bermejo, M., Blanco, M. A., Gerward, L., Jiang, J. Z., Olsen, J. S., & Recio, J. M. (2000). High-pressure polymorphs of anatase TiO_2. *Physical Review B*, *61*(21), 14414. https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.61.14414

[17] Xin., Q. Xiaomin, Z., Zhihua., C. (2016). A new in vitro method to determine sun protection factor. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 67, 101–108. http://journal.scconline.org/abstracts/cc2016/cc067n02/p00101-p00108.html https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29394013

[18] Xiong, L., Li, J., Yang, B., Yu, Y. (2012). Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic. *Application Journal of Nanomaterials,* Article ID 831524, 13 p. http://dx.doi.org/10.1155/2012/831524

[19] Tauc, J. (1968) Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3, 37–46. https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8

[20] Sokolsky, G., Ivanov, S., Ivanova, N. (2010) Cobalt Additives Influence on Phase Composition and Defect Structure of Manganese Dioxide Prepared from Fluorine Containing Electrolytes. *Acta Physica Polonica A.*, *117*(1), 86–90. http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.117.86

[21] Zahornyi, M. N. (2017) Nanosized Powders as Reinforcement for Photoactive Composites (Overview). *Powder Metall Met Ceram.*, *56*, 130–147. https://doi.org/10.1007/s11106-017-9880-x

[22] Dai, K., Chen, H., Peng, T. Dingning, K., Huabing, Yi. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. *Chemosphere*, 69, 1361–1367. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.021

[23] Rashed, M. N., & El-Amin, A. A. (2007). Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO_2 under different solar irradiation sources. *International Journal of Physical Sciences*, *2*(3), 73-81.

[24] Kryukov, A. I., Stroyuk, A.L., Kuchmiy, S.A., Pokhodenko, V.D. (2013). [*Nanophotocatalysis*]. Kyiv: Academic Periodicals (in Russian).

[25] Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., & Kiporenko, O. (2018). ORR Electrocatalysis on Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}-Doped Manganese (IV) Oxides. *Acta Physica Polonica, A.*, *133*(4).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 141-148

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC:546.54-328

INTERACTION OF COMPLEX COMPOUNDS OF 1,3,7 – TRIMETHYLXANTHINE WITH ANIONS OF POLYOXOMETALATES OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN WITH ARTIFICIAL RADICAL

Olha S. Panteleieva[1], Kateryna A. Plyasovska[2], Olexandr V. Shtemenko[1]
[1] *Ukrainian State University of Chemical Technology*
[2] *Oles Honchar Dnipro National University*

Abstract

In the course of research on interaction of artificial radicals of triphenyl-verdazyl (TPV) and diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) with complex compounds of 1,3,7-trimethylxanthine with anions of polyoxometalates of molybdenum and tungsten, an anti-radical action of the coordination compounds mentioned above was proved. During the interaction of these compounds with the TPV-radical, deactivation of the latter occurs. This is evidenced, firstly, by a decrease followed by vanishing of characteristic absorption maximum in the visible area of spectroscopy for the radical form – 720 nm and, secondly, by disappearance on i,E-curves of maxima of TPV-radical transition into the anionic form. Unequal decrease in absorption maxima of the cationic and anionic forms of TPV can give evidence of complicated nature of the interaction of the TPV-radical with the complex (Hcaf)$_3$[PMe$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O (where Me = Mo, W). According to the spectroscopy data, compounds (Hcaf)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O showed greater anti-radical action compared to (Hcaf)$_3$[PW $_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O. That is, the antiradical effect of the complex compounds (Hcaf)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (Hcaf)$_3$[PW $_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O was proved.

Keywords: polyoxometalates; 1,3,5-triphenyl-verdazyl radical; DPPH-radical; 1,3,7-trimethylxanthine; complex compounds; anti-radical action

ВЗАЄМОДІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК 1,3,7- ТРИМЕТИЛКСАНТИНІЮ ІЗ АНІОНАМИ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ З ШТУЧНИМИ РАДИКАЛАМИ

Ольга С. Пантелеєва[1], Катерина А. Плясовська[2], Олександр В. Штеменко[1]
[1] *ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет»*
[2] *ДВНЗ «Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара»*

Анотація

В процесі досліджень взаємодії штучних радикалів 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) та дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) із комплексними сполуками 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму було доведено антирадикальну дію вказаних координаційних сполук. При взаємодії даних сполук із ТФВ-радикалом відбувається дезактивация останнього. Про це свідчить, по-перше, зниження, а потім і взагалі зникнення характерного максимуму поглинання у видимій області ЕСП для радикальної форми – 720 нм, а по-друге, зникнення на i,E-кривих максимуму переходу ТФВ-радикала у аніонну форму. Нерівномірне зростання максимумів поглинання катіонної та аніонної форм ТФВ може свідчити про складний характер взаємодії ТФВ-радикалу з комплексом (H*caf*)$_3$[PMe$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O (де Me = Mo, W). За даними спектроскопії сполуки (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O виявили більшу антирадикальну активність у порівнянні з (H*caf*)$_3$[PW $_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O.

Ключові слова: поліоксометалати; ТФВ-радикал; ДФПГ-радикал; антирадикальна дія; 1,3,7-триметилксантин; комплексні сполуки

**Corresponding author: Tel.: +380668775094; e-mail address: panniolga3788@gmail.com*
© 2019 Oles Honchar Dnipro National University
doi: 10.15421/081915

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 141-148

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,3,7-ТРИМЕТИЛКСАНТИНИЯ С АНИОНАМИ ПОЛИОКСОМЕТАЛАТОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ИСКУССТВЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Ольга С. Пантелееа[1], Екатерина А. Плясовская[2], Александр В. Штеменко[1]
[1] ГВУЗ «Украинский химико-технологический университет»
[2] ГВУЗ «Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара»

Аннотация
В процессе исследований взаимодействия радикалов 1,3,5-трифенилвердазил и дифенилпикрилгидразил с комплексными соединениями 1,3,7-триметилксантиния с анионами полиоксометалатов молибдена и вольфрама было доказано антирадикальное действие указанных координационных соединений. При взаимодействии данных соединений с ТФВ-радикалом происходит дезактивация последнего. Об этом свидетельствует, во-первых, снижение, а затем и полное исчезновение характерного максимума поглощения в видимой области ЭСП для радикальной формы – 720 нм, а во-вторых, исчезновение на і, Е-кривых максимума перехода ТФВ-радикала в анионную форму. Неравномерный рост максимумов поглощения катионной и анионной формам ТФВ может свидетельствовать о сложном характере взаимодействия ТФВ-радикала с комплексом (H*caf*)$_3$[PMe$_{12}$O$_{40}$]·6H2O (где Me = Mo, W). По данным спектроскопии обнаружили, что соединения (H*caf*)$_3$[PMe$_{12}$O$_{40}$] ·6H2O проявляют большую антирадикальную активность по сравнению с (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H2O.

Ключевые слова: полиоксометалаты; ТФВ-радикал; ДФПГ-радикал; антирадикальное действие; 1,3,7-триметилксантин; комплексные соединения

Вступ

У даній роботі наведені дані досліджень взаємодії поліоксометалатів (ПОМ) молібдену та вольфраму з 1,3,7-триметилксантинієм зі штучними радикалами. В попередній роботі [1] авторами було описано синтез та будову вказаних комплексних сполук іонного типу, які мають загальні формули: (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O.

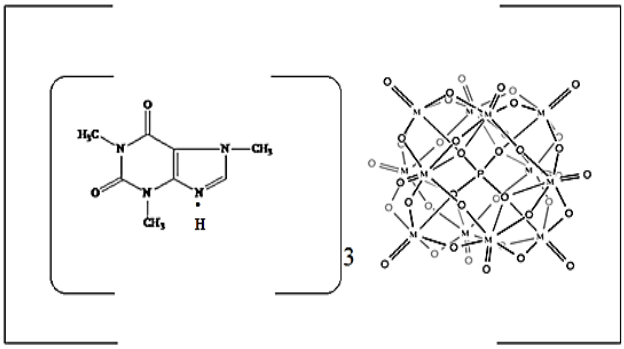


Рис. 1. Будова синтезованих комплексів (H*caf*)$_3$[PM$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, де (M = Mo, W)

Fig. 1. The structure of the synthesized complexes (H*caf*)$_3$[PM$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O, where (M = Mo, W)

Актуальним питанням сьогодення є дослідження нових сполук, які проявляють біоактивність та пригнічують дію вільних радикалів. Це пов'язано зі збільшенням у навколишньому середовищі чинників, які призводять до зростання кількості вільних радикалів, що, в свою чергу, має згубний вплив на живі організми, а саме: змінюється структура білків, спосіб кодування генетичної інформації та її передачі від однієї клітини до іншої. Такі зміни в організмі призводять до ослаблення імунної системи та розвитку ряда патологій [2–3, 17–19].

Оскільки відомо, що деякі поліоксометалати (H$_3$PM$^{IV}_{12}$O$_{40}$) успішно пройшли тест на протипухлинну дію кишково-шлункового тракту [1; 4], то доцільно дослідити новоутворені комплексні сполуки на антирадикальну дію. Для вказаних досліджень було обрано наступні штучні радикали: 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) та дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) [5; 9–10]. Дані радикали були обрані не випадково. Так, ТФВ є одним з найстабільніших штучних радикалів [5–6; 8], ДФПГ – це так званий «харчовий» радикал, бо є стандартом у проведенні досліджень антирадикальної дії харчових продуктів, фармацевтичних препаратів та БАД [5; 7–8].

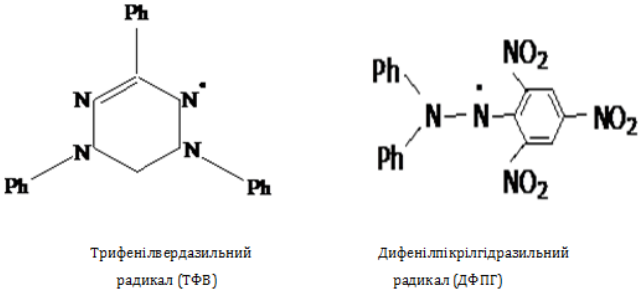


Рис. 2. Будова штучних радикалів, використаних для досліджень

Fig. 2. The structure of artificial radicals used for research

У всіх опрацьованих літературних джерелах відзначається надзвичайна лабільність гідрогенів у складі структур ПОМ, і при взаємодії з кофеїном відбувається протонування останнього за атомом

нітрогену, як показано на рис. 1. До складу розглянутих вольфрамо- та молібдофосфатних сполук входить по 40 атомів оксигену, причому (рис. 1) спостерігається чергування подвійних та одинарних зв'язків, подібно до карбоксильних груп карбонових кислот, але замість Карбона – Молібден або Вольфрам.

Відомо, що карбоксильні групи (особливо у складі комплексних сполук) здатні каталізувати реакції диспропорціювання вільних радикалів, і можна провести аналогію між групами O=Me–O$^-$ гетерополікислот та карбоксильними групами карбонових кислот при їх взаємодії із радикалами ТФВ та ДФПГ. Але у поліоксометалатів повинно спостерігатися значне підсилення поляризації зв'язку Me–O у порівнянні зі зв'язком C–O, тому їх каталітична активність менша. При формуванні сполук (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O (підтверджено рентгеноструктурним аналізом [1]), вірогідно, повинні утворюватись водневі зв`язки =O…H–N=, тобто делокалізація електронної густини у групах [O–Me–O]$^-$ підсилиться, і, як наслідок, каталітична активність теж зросте.

Дослідження для доведення антирадикальних властивостей було проведено не лише з новими комплексами (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, а також зі складовими комплексів: окремо досліджували взаємодію радикалів з кофеїном, окремо з ПОМ молібдену та вольфраму. За одержаними результатами було проведено порівняльні характеристики щодо антирадикальних властивостей складових комплексів та самих комплексів. За результатами проведених досліджень було зроблено висновок, що сумарна дія катіону і аніону підсилюється, тобто спостерігається синергізм дії ПОМ та кофеїну.

Матеріали та методи

Для дослідження антирадикальної дії (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O були використані такі реактиви: 1,3,7 – триметилксантин (кофеїн) марки ч.д.а; 12-молібдофосфатна гетерополікислота H$_3$PMo$_{12}$O$_{40}$·26H$_2$0 (ПОМ молібдену) марки ч.д.а; 12-вольфрамофосфатна гетерополікислота H$_3$PW$_{12}$O$_{40}$·29H$_2$0 (ПОМ вольфраму) марки ч.д.а.

Комплексні сполуки (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O були синтезовані за методикою, що описана у [1]. Дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) використовували марки ч.д.а, а 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) був синтезований авторами за методикою [12; 24]. Дослідження проводили за допомогою спектрофотометра Specord M-40 в УФ- та видимій областях, бо ТФВ-радикал має характерний максимум при 720 нм, а відповідна катіонна форма – при 540 нм, аніонна – при 320 нм [5; 14–15]; ДФПГ має максимум при 540 нм в спиртових розчинах [5; 11; 13].

В якості розчинника було обрано етиловий спирт. У даному розчиннику добре розчинні складові комплексів та самі комплекси, радикали також добре розчиняються та стабільні, щонайменше, протягом: ТФВ – 6 місяців, ДФПГ – 1.5 місяців.

Додатково взаємодію штучних радикалів із комплексами 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену досліджували електрохімічнмими (вольтамперометрія) методами. При дослідженнях використовували потенціостат ПИ-50-1 та стандартну триелектродну комірку з платиновими електродами. Усі виміряні потенціали в статті наведені відносно хлоридносрібного електроду.

Результати та обговорення

Дослідження з ТФВ. ТФВ належить до вердазильних радикалів, які є одними з найстабільніших, та відрізняється високою реакційною здатністю. Даний радикал має максимум поглинання при 720 нм [8; 12]. З літературних джерел відомо, що при руйнуванні ТФВ-радикал може перейти в катіонну форму (максимум поглинання 540 нм), а може утворитися лейковердазил, так звана аніонна форма (має максимум при 320 нм) [5; 8; 14]. Але відомі випадки, коли одночасно чи поступово радикал диспропорціонує з утворенням і катіону, і аніону [5; 8]. При взаємодії комплексних сполук 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму відбувається гальмування радикальної дії (див. рис. 3): максимум поглинання при 720 нм вже у перші хвилини реакції знижується, а потім і зовсім зникає. При цьому виникають максимуми поглинання при 540 нм та 320 нм, що свідчить про утворення сполук нейтрального характеру (див. рис. 3; 4).

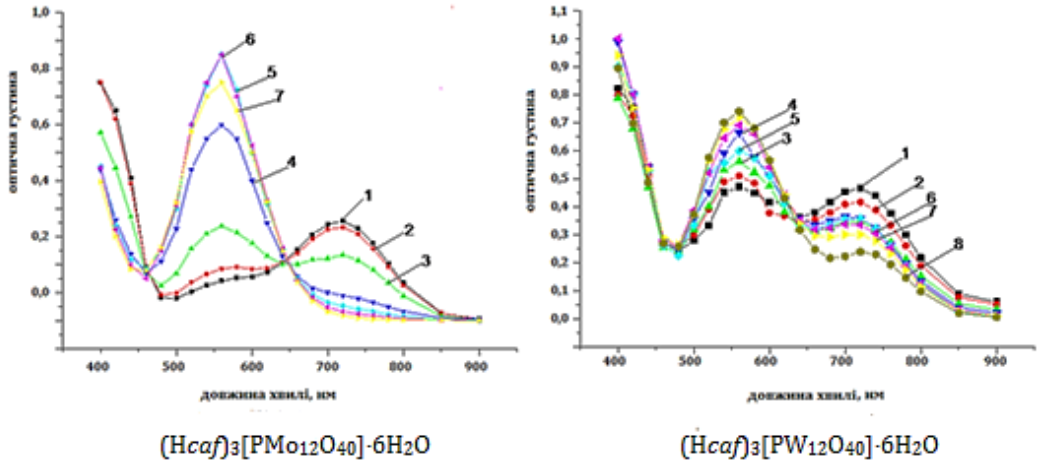


Рис 3. Спектри поглинання при взаємодії комплексів (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O із радикалом ТФВ у видимій області, с = 1,0·10^{-4} моль/л впродовж 1 – 10 хв.; 2 – 30 хв.; 3 – 3 год.; 4 – 1 доба; 5 – 2 доби; 6 – 4 доби; 7 – 7 діб; 8 – 10 діб

Fig. 3. Absorption spectra of the interaction of complexes (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O with the TPV radical in the visible region, c = 1.0 · 10^{-4} mol/l for 1 – 10 min.; 2 – 30 min .; 3 – 3 hours;; 4 – 1 day; 5 – 2 days; 6 – 4 days; 7 – 7 days; 8 – 10 days

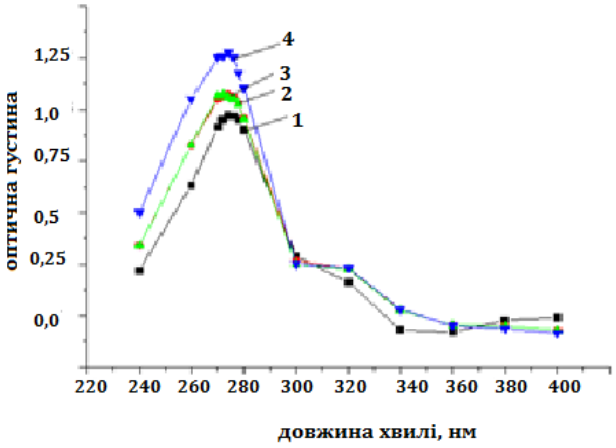


Рис. 4. Спектри поглинання при взаємодії (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O радикалом ТФВ в УФ-області, с = 1,0·10^{-5} моль/л впродовж 1 – 30 хв.; 2 – 2 год.; 3 – 4 год.; 4 – 1 доба

Fig. 4. Absorption spectra of interaction (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O by the TPV radical in the UV region, c = 1.0 · 10^{-5} mol/l for 1 – 30 min .; 2 – 2 hours; 3 – 4 hours; 4 – 1 day

Реакцію взаємодії з радикалом ТФВ було проведено для комплексів 1,3,7-триметилксантинію з полівольфраматом та полімолібдатом у спиртовому розчині.

Оскільки кофеїн проявляє біологічну активність [21–23], то доцільним було дослідити його взаємодію зі стабільними радикалами. За даними про взаємодію кофеїну з радикалом ТФВ було виявлено, що максимум поглинання радикалу починає знижуватися, але при цьому не з'являється максимум катіонної форми. У свою чергу, в УФ-області характерний максимум для кофеїну присутній та не знижується протягом проведення всього досліду. Тобто з експериментальних даних слідує, що сам 1,3,7-триметилксантин пригнічує дію штучних радикалів та проявляє антирадикальну дію, хоча руйнування проходить повільніше, ніж при взаємодії ТФВ із комплексом.

Слід відзначити, що окремі дослідження ПОМ молібдену та вольфраму з ТФВ виявили, що гальмування дії радикалу проходить вже за першу годину досліду. Паралельно спостерігаємо появу максимуму при 540 нм, що свідчить про утворення катіонної форми. Руйнування радикалу проходить протягом двох тижнів, що значно повільніше, ніж у дослідах з комплексами.

За даними, що зафіксовані на рис. 3, 4, робимо висновки: комплексні сполуки спочатку гальмують дію радикала, потім повністю руйнують. Руйнування радикалу відбувається вже у перші хвилини як у комплексі з полівольфраматом, так і у комплексі з полімолібдатом, але повне руйнування ТФВ за наявності (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, відбувається швидше – за 7 діб – у порівнянні з (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, для якого час руйнування складає 10 діб.

Можна припустити, що під дією синтезованих комплексних сполук ТФВ-радикал диспропорціонує, а (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]

проявляє каталітичну дію, оскільки поліоксометалати відомі як активатори органічних речовин та каталізатори гомогенної типу. Але зростання у часі максимумів при 540 нм та 320 нм відбувається нерівномірно, максимум аніонної форми зростає повільніше, ніж катіонної, тому в той же час можна припустити і хімічну взаємодію даних комплексів із радикалами. Визначення механізму цієї взаємодії потребує додаткових досліджень, але сполуки (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O проявляють антирадикальну дію та дезактивують ТФВ.

Вольтамперометричні дослідження. Відтворюванні дані при електрохімічних дослідженнях системи ТФВ – (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O вдалось отримати у розчиннику складу $C_2H_5OH : H_2O$, узятих у об'ємних співвідношеннях 1 : 1. У якості фонового електроліта був використаний $LiClO_4$, який показав відсутність електроактивності у розглянутому інтервалі потенціалів та задовільну розчинність у обраному розчиннику.

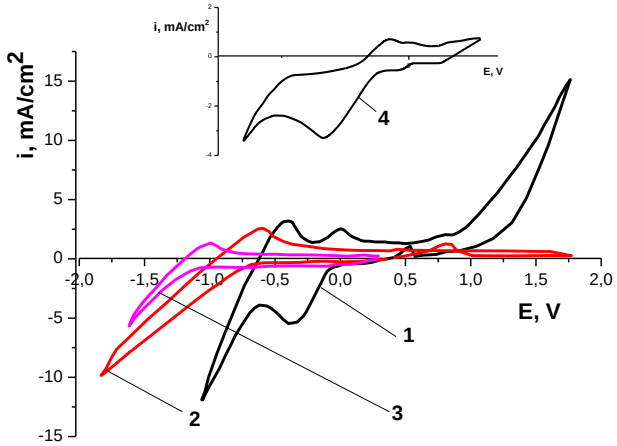


Рис. 5. Вольтамперні залежності (V$_\varphi$ = 20 мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М $LiClO_4$ у присутності: 1 – 1·10^{-3} М ТФВ-радикала; 2 – 1·10^{-3} М ТФВ-радикала + 1·10^{-3} М (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O; 3 – 1·10^{-3} М ТФВ-радикала + 1·10^{-2} М, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O; 4 – 1·10^{-3} М (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O

Fig. 5. Voltamperometric dependencies (Vφ = 20 mV/c) registered in solutions of 0.1 M LiClO4 in the presence of: 1 – 1·10^{-3} M TPV radical; 2 – 1·10^{-3} M TPV radical + 1·10^{-3} M (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O; 3 – 1·10^{-3} M TPV radical + 1·10^{-2} M, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$] ·6H2O; 4 – 1·10-3 M (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O

Як видно з рис. 5, крива 1, ТФВ-радикал в даній системі має катодний максимум при E = –0.35 В, який може відповідати переходу радикала в аніонну форму. Зворотній хід кривої свідчить про оборотність згаданого процесу. Крива відтворюється при значній кількості проведених циклів (> 10). Після введення 1·10^{-3} моль/л (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O спостерігається зникнення цього максимуму (рис. 5, крива 2). Крім того, зникають три хвилі відновлення самого комплексу (рис. 5, крива 4), причому ситуація не змінюється навіть при десятикратному збільшенні концентрації ТФВ-радикалу, що видно з кривої 3.

Повний механізм взаємодії радикалу з (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O за проведеними дослідженнями встановити неможливо, але незворотнє зникнення активності як радикалу, так і комплексу може свідчити про хімічну взаємодію між ними. Наведені дані, подібно даним спектроскопії, підтверджують дезактивацію ТФВ-радикалу у присутності (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O.

Дослідження з ДФПГ. ДФПГ належить до класу гідразильних радикалів, стійких на повітрі та інтенсивно забарвлених. Даний радикал використовується для визначення антирадикальної дії в харчових продуктах, фармацевтичних препаратів та БАД. Про руйнування радикала свідчить той факт, що максимум, характерний для радикальної форми ДФПГ, знижується. В обох комплексах кофеїну з ПОМ максимум поглинання радикалу спочатку знижується, а потім і зовсім зникає, але, як і у попередньому досліді, при взаємодії комплексу (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, з радикалом максимум ДФПГ зникає швидше (рис. 6).

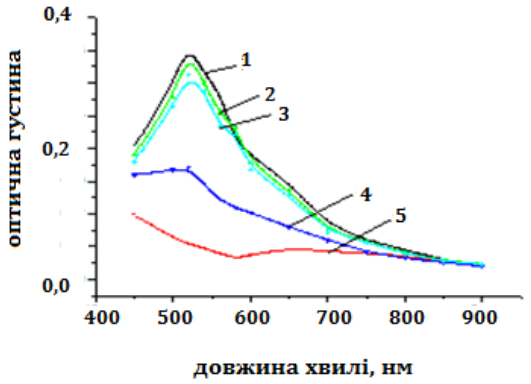


Рис. 6. Спектри поглинання при взаємодії комплексів (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O з радикалом ДФПГ у видимій області, с = 1,0·10^{-5} моль/л, 1 – 0 хв. до початку реакції; 2 – 30 хв.; 3 – 1год.; 4 – 3 год.; 5 – 5 год.
Fig. 6. Absorption spectra of the interaction of complexes (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$] ·6H$_2$O with the DPPH radical in the visible region, c = 1.0 · 10^{-5} mol/l, 1 - 0 min. before the reaction; 2 – 30 min .; 3 – 1 hour; 4 – 3 hours; 5 – 5 hours

Взаємодія чистого кофеїну та ПОМ молібдену і вольфраму з радикалом ДФПГ підтвердила попередні твердження про наявність атирадикальної дії вказаних сполук. При взаємодії кофеїну з ДФПГ спостерігаємо зниження максимум при 540 нм (характерний для радикалу) та спостерігаємо максимум при 274 нм (характерний для кофеїну), котрий є незмінний протягом всього досліду [8]. Також спостерігаємо зниження максимуму, характерного для радикалу, і при взаємодії ПОМ молібдену і вольфраму з ДФПГ.

Одержані дані підтверджують висновки попередніх дослідів з ТФВ про антирадикальні властивості комплексів (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O, (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O та окремо їх складових частин.

Висновки

У результаті проведених досліджень взаємодії комплексних сполук 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму зі штучними радикалами ТФВ та ДФПГ, було встановлено, що руйнація радикалів проходила швидше у присутності комплексу (H*caf*)$_3$[PMo$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O порівняно з (H*caf*)$_3$[PW$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O. Також доведено, що комплекси при взаємодії з радикалами є активнішими, ніж їх складові частини, у чому проявляється синергізм дії катіону та аніону. Механізм взаємодії між комплексами (H*caf*)$_3$[PM$_{12}$O$_{40}$]·6H$_2$O (M = Mo, W) та штучними радикалами ТФВ та ДФПГ потребує додаткових досліджень, але чітко видно, що координаційні сполуки 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму проявляють значну антирадикальну дію.

Бібліографічні посилання

[1] Panteleieva O. S. Face-to-face stacking of caffeinium and [PM$^{VI}_{12}$O$_{40}$]$^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases / O. S. Panteleieva, A. V. Shtemenko, K. V. Domasevitch // Inorganic Chemistry Communications. – 2018. – Vol. 94. – P. 119–122.

[2] Трохимович А. А. Вільнорадикальне окислення і антиоксидантна система в серцево - судинній патології / А. А. Трохимович, М. М. Кишко, Я. І. Сливка, О. Т. Ганич // Науковий вісник Ужгородського університету, Сер. Медицина, – 2011. – Т. 94. – № 2 – С. 361–363.

[3] Nakanishi I Disproportionation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical as a model of reactive oxygen species catalysed by Lewis and/or Bronsted acids / I. Nakanishi, T. Kawashima, K. Ohkubo, T. Waki, Y. U., T. Kamada, T. Ozawa, K. Matsumotoa and S. Fukuzumi // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50 – P. 814–816.

[4] Mukherjee H. Treatment of cancer of the intestinal tract with a complex compound of phosphotungstic phosphomolybdic acids and caffeine / H. Mukherjee // J. Indian Med. Assoc. – 1965. – Vol. 44 – P. 477 - 479.

[5] Третяк С. Ю. Взаимодействие биядерных кластеров рения(III), содержащих связь металл – металл повышенной кратности со свободными радикалами: дисс. … кандидата хим. наук: 02.00.01 / Светлана Юрьевна Третяк. – Д., 2009. – 138 с.

[6] Дегтярев Л. С. О диспропорционировании вердазильных радикалов в присутствии ионов цинка и кадмия / Л. С. Дегтярев, Ю. А. Малетин, А. А. Стеценко // Журн. Общей химии. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2387–2388.

[7] Sharma N. K. Spectrophotometric and physicochemical studies of newly synthesized anticancer Pt(IV) complexes and their interactions with CT-DNA / N. K. Sharma, R. K. Ameta, M. Singh // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 222 – P. 752–761.

[8] Пантелеєва О. С. Синтез, будова та антирадикальна дія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму / О. С. Пантелеєва, О. В. Штеменко // XVII Наукова. конф. «Львівські хімічні читання – 2019». : збірник наукових праць. XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2-5 червня 2019 р.) – Львів, 2019. – С. 11.

[9] Totta X. Nickel(II) complexes of the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Synthesis, structure, antioxidant activity and interaction with albumins and calf-thymus DNA / X. Totta, A. G. Hatzidimitriou, A. N. Papadopoulos, G. Psomas // Polyhedron. – 2016. – Vol. 117 – P. 172–183.

[10] Пантелеєва, О. С. Синтез комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію з аніонами, що містять кластери диренію(III) та інші біоактивні речовини

/ О. С. Пантелеєва, К. В. Домасевич, О. В. Штеменко // XX Укр. конф. з неорг. хім. : тези допов. XX Укр. конф. з неорг. хім. за участю закордонних учених (Дніпро, 17-20 вересня 2018 р.) – Дніпро, 2018. – С. 44.

[11] Kedare S. B. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay / S. B. Kedare, R. P. Singh // J Food Sci Technol . – 2011. – Vol. 48, № 4 – P. 412–422.

[12] Katritzky A. R. A direct one – step preparation of triarylverdazylium salts from the corvespordiny triarylformazans / A. R. Katritzky, S. A. Belyanov // Syntesis. – 1997. - № 4 – P. 17–19.

[13] Третяк С.Ю. Взаимодействие ДФПГ- радикала с цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатами дирения(III) / С.Ю. Третяк , А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // Вісник ОНУ, Сер. Хімія, – 2016. – Т. 21, вип. (3) 59 – С. 51–57.

[14] Величко Е. В. Взаимодействие цис-тетрахлороди-μ-адамантилкарбоксилатов дирения(III) с 1, 3, 5, трифенилвердазильнім радикалом в ацетонитриле / Е. В. Величко, Е. А. Плясовская, С. Ю. Третяк, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии – 2016. – Т. 4 – № 108 - С. 4–7.

[15] Голиченко А. А. Антирадикальная активность цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) / А. А. Голиченко, С. Ю. Третяк, А. В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии – 2016. – Т. 2 – № 106 - С. 21–25.

[16] Величко Е. В. Вольтамперометрическое изучение системы цис-тетрагалогеноди-μ-карбоксилато-дирений(III) – 1,3,5-трифенилвердазильный радикал в ацетонитриле / Е. В. Величко, Е. А. Плясовская, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // Вісник ОНУ, Сер. Хімія, – 2017. – Т. 22. – Вип. (3) 63 – С. 16–23.

[17] Cho Jung Min Scavenging of galvinoxyl spin 1/2 radicals in the processing of organic spintronics / Jung Min Cho, Chang Eun Song, Sang-Jin Moon, Won Suk Shin, Sugyeong Hong, Sun Hee Kim, Sanghee Cho, Jung-Keun Lee // Organic Electronics. – 2018. – Vol. 55. – P. 21–25.

[18] Lampp L. Galvinoxyl radicals: Synthesis of new derivatives, determination of low oxygen contents, and stability studies / L. Lampp , M. Azarkh , M. Drescher , P. Imming // Tetrahedron. – 2019. – Vol. 75 – P. 2737–2747.

[19] Roberts James G. The Hydroxyl Radical is a Critical Intermediate in the Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide / James G. Roberts, Maxim A. Voinov, Andreas C. Schmidt, Tatyana I. Smirnova, and Leslie A. Sombers // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – Vol. 138. – P. 2516–2519.

[20] Kulikov V.Polyoxotungstates in molecular boxes of purine bases / V. Kulikov, G. Meyer, // Crystals. – 2014. – Vol. 4. – P. 64–73.

[21] Nehlig A. Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects / A. Nehlig, J. -L. Daval, Gérard Debry // Brain Research Reviews . – 1992. – Vol. 17. – № 2- .P. 139–170.

[22] Cappelletti S. Caffeine: Cognitive and Physical Performance Enhancer or Psychoactive Drug? / S. Cappelletti, P. Daria, G. Sani, M. Aromatario // Curr Neuropharmacol. – 2015. – Vol. 13. – № 1- P. 71–88.

[23] Augusto da Silva L. Mechanisms and biological effects of Caffeine on substrate metabolism homeostasis: A systematic reviewLuiz / L. Augusto da Silva, J. Wouk, V. Müller R. Weber, C. da Luz Eltchechem, P. de Almeida, J. Cesar Lacerda Martins, C. Ricardo Maneck Malfatti, R. Osiecki // Journal of Applied Pharmaceutical Science – 2017. – Vol. 7. – № 6 - .P. 215–221.

[24] Lipunova G. N. Verdazyls: synthesis, properties, application / G. N. Lipunova, T. G. Fedorchenko, O. N. Chupakhin // Russ. Chemi. Rev. - 2013. – Vol. 82. – № 8 - .P. 701–734.

[25] Gilroy J. B. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals / J. B. Gilroy, St. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks // Org. Lett. - 2007 Vol. 23. – № 9 - .P. 4837–4840.

References

[1] Panteleieva, O. S., Shtemenko, A. V., Domasevitch, K. V (2018). Face-to-face stacking of caffeinium and $[PM^{VI}_{12}O_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases. *Inorganic Chemistry Communications*. 94, 122. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.06.014

[2] Trokhymovych, A. A., Kyshko, M. M., Slyvka, Ya. I., Hanych, O. T. (2011). [Free-radical peroxidation and antioxidant system of cardiovascular patnology]. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu, Ser. Medytsyna. 94*(2), 361–363. (in Ukrainian).

[3] Nakanishi, I, Kawashima, T., Ohkubo, K., Waki, T., Kamada, T., Ozawa, T., Matsumotoa, K., Fukuzumi, S. (2014) Disproportionation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical as a model of reactive oxygen species catalysed by Lewis and/or Bronsted acids *Chem. Commun.* 50, 814–816. https://doi.org/110.1039/c3cc47819j

[4] Mukherjee, H. (1965). Treatment of cancer of the intestinal tract with a complex compound of phosphotungstic phosphomolybdic acids and caffeine *J. Indian Med. Assoc.* 44, 477–479.

[5] Tretiak, S. Yu. (2009) [Interaction of dinuclear clusters of rhenium(III) that contain metal-metal bond of higher multiplication with free radicals]. *Candidate's thesis.* Dnipro (in Russian).

[6] Dehtiarev L. S., Maletyn Yu. A., Stetsenko A. A. (1981). [On the disproportionation of verdazyl radicals in the presence of zinc and cadmium ions]. *Zhurn. Obshchei khymyy. 51*(10), 2387–2388 (in Russian).

[7] Sharma, N. K., Ameta, R. K., Singh, M. (2016). Spectrophotometric and physicochemical studies of newly synthesized anticancer Pt(IV) complexes and their interactions with CT-DNA *Journal of Molecular Liquids.* 222, 752–761. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.1010167-7322

[8] Panteleieva, O. S., Shtemenko, O. V. (2019). [Synthesis, structure and antiradical action of complex compounds 1,3,7 - trimethylxanthinium with anions of molybdenum and tungsten polyoxometalates]. *Zbirnyk naukovykh prats. XVII Naukova konf. «Lvivski khimichni chytannia - 2019»*, 11 (in Ukrainian).

[9] Totta, X., Hatzidimitriou, A. G., Papadopoulos, A. N., (2016). Psomas G. Nickel (II) complexes of the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Synthesis, structure, antioxidant activity and interaction with albumins and calf-thymus DNA *Polyhedron.* 117, 172–183. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.050

[10] Panteleieva, O. S, Domasevych, K. V., O. Shtemenko, O. V. (2018). [Synthesis of complex compounds 1,3,7 - trimethylxanthinium with anions containing clusters of dyrene (III) and other bioactive substances]. *XX Ukr. konf. z neorh. khim. za uchastiu zakordonnykh uchenykh.,* 44 (in Ukrainian).

[11] Kedare, S. B., Singh, R. P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol. 48*(4), 412–422. https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1

[12] Katritzky, A. R., Belyanov, S. A (1997). A direct one – step preparation of triarylverdazylium salts from the corresponding triarylformazans. *Syntesis. 1,* 17–19.

[13] Tretiak, S.Y, Holychenko, A. A., Shtemenko, A.V. (2016). [The interaction of dpph-radical with cistetrachlorodi-μ-carboxylates of dirhenium(III)] *Visnyk ONU, Ser. Khimiia, 21, (3) 59,* 51–57 (in Russian). https://doi.org/10.18524/2304-47.2016.3(59).79588

[14] Velychko, E. V., Pliasovskaia, E. A., Tretiak, S. Yu., Holychenko A. A., Shtemenko A. V. (2016). [Interaction of cis-tetrachloride-μ-adamantylcarboxylates of dirhenium(III) with 1, 3, 5, triphenylverdazyl radical in acetonitrile]. *Voprosы khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy. 4*(108), 4–7 (in Russian).

[15] Holychenko, A. A. Tretiak, S. Yu., Shtemenko, A. V. (2016). [Antiradical activity of cis-tetrachloride-μ-carboxylates of dirhenium(III)]. *Voprosы khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy. 2*(106), 21–25. (in Ukrainian).

[16] Velychko, E. V., Pliasovskaia, E. A., Holychenko, A. A., Shtemenko, A. V. (2017). [Voltammetric study of the system tetragalogenodi cis-μ-karboksilatodireny (III) - 1,3,5-trifenilver dazilny radical in acetonitrile]. *Visnyk ONU, Ser. Khimiia. 22,* (3) 63, 16–23 (in Russian). https://doi.org/10.18524/2304-7.2017.3(63).109385.

[17] Cho, J. M., Song, C. E., Moon, S.-J., Shin, W. S., Hong, S., Kim, S. H., Cho, S., Lee, J.-K. (2018). Scavenging of galvinoxyl spin 1/2 radicals in the processing of organic spintronics. *Organic Electronics.* 55, 21–25. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.01.002

[18] Lampp, L., Azarkh, M., Drescher, M., Imming, P. (2019) Galvinoxyl radicals: Synthesis of new derivatives, determination of low oxygen contents, and stability studies. *Tetrahedron.* 75, 2737–2747. https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.03.051

[19] Roberts, J. G., Voinov, M. A., Schmidt, A. C., Smirnova, T. I., Sombers, L. A. (2016).The Hydroxyl Radical is a Critical Intermediate in the Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide *J. Am. Chem. Soc. 138,* 2516–2519. https://doi.org/10.1021/jacs.6b08856

[20] Kulikov, V., Meyer, G. (2014). Polyoxotungstates in molecular boxes of purine bases. *Crystals.* 4 , 64–73. https://doi.org/10.3390/cryst4010064

[21] Nehlig, A., Dava,l J. -L., Debry, G. (1992). Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects. *Brain Research Reviews. 17*(2), 139–170. https://doi.org/10.1016/0165-0173(92)90012-B

[22] Cappelletti, S., Daria, P., Sani, G., Aromatario, M. (2015). Caffeine: Cognitive and Physical Performance Enhancer or Psychoactive Drug. *Curr Neuropharmacol. 13*(1), 71–88. https://doi.org/10.2174/1570159X13666141210215655

[23] Augusto da Silva, L., Wouk, J., V. Müller, R. Weber, C. da Luz Eltchechem, P. de Almeida, J. Cesar Lacerda Martins, C. Ricardo Maneck Malfatti, Osiecki, R. (2017). Mechanisms and biological effects of Caffeine on substrate metabolism homeostasis: A systematic review Luiz. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. *7*(6), 215–221. https://doi.org/10.7324/JAPS.2017.70632ISSN 2231-3354

[24] Lipunova, G. N., Fedorchenko, T. G., Chupakhin, O. N. (2013). Verdazyls: synthesis, properties, application. *Russ. Chemi. Rev. 82.* (8), 701–734. https://doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341

[25] Gilroy, J. B., McKinnon, St. D. J., Koivisto, B. D., Hicks, R. G. (2007). Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals. *Org. Lett. 23*(9), 4837–4840. https://dx.doi.org/10.1021/o1702163a

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 148-157

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 544. 653.2

FEATURES OF (dπ-pπ)-BINDING OF Cu(I) IONS WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonskyy, Vitaly N. Glushkov

Oles Honchar Dnipro National University,72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 28 October 2019; accepted 17 December 2019, available online 17 January 2020

Abstract

The conducted quantum-chemical modeling (Gaussian 09, B3LYP functional) of competing interaction with Cu^+-ions of water molecules and unsaturated organic acids: acrylic (HA), maleic (H_2M), fumaric (H_2F). As a result found that in the presence of the molecular form and part of the deprotonated forms (HM^-, HF^-, M^{2-}, F^{2-}), the Cu^+-ion is able to attach to three water molecules. In the presence of anions A^- to two. Only the two complexes ($[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$ and $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$) in the (dπ-pπ)-interaction participate with both Carbon atoms of the (C=C) fragment unsaturated acid. In other cases, the π-bond with the central atom forms one Carbon atom, despite the fact that the interatomic distances ($Cu^+–C_1$) and ($Cu^+–C_2$) are close to each other and practically coincide with the corresponding values found experimentally for such compounds. Water molecules act synergistically on the π-bond energy in $[Cu^+(H_2O)_n(L)]$ complexes. In some cases, the $E_b(Cu^+–C_1)$ growth effect reaches 40 %. Herewith, the water molecules offset the difference in the π-bond energy due to the number of carboxyl groups and the geometry of the acid. Furthermore, the mutual influence of σ-bonds ($H_2O–Cu^+$) in π-complexes is antagonistic. Each subsequent water molecule reduces the binding energy of the previous one by at least 20 %.

Keywords: Cu^+ π-complexes; unsaturated organic acids; quantum-chemical modeling; binding energy.

ОСОБЛИВОСТІ (dπ-pπ)-ЗВ'ЯЗУВАННЯ ІОНІВ Cu(I) З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТАФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віктор Ф. Варгалюк, Євген С. Осокін, Володимир А. Полонський, Віталій М. Глушков

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Методом квантово-хімічного моделювання (Gaussian 09, функціонал B3LYP) досліджено конкуруючу взаємодію з Cu^+-іонами молекул води та ненасичених органічних кислот: акрилової (HA), малеїнової (H_2M), фумарової (H_2F). Виявлено, що в присутності молекулярної форми та частини депротонованих форм (HM^-, HF^-, M^{2-}, F^{2-}) Cu^+-іон здатен приєднати до трьох молекул води. У присутності аніонів A^- – до двох. Лише у двох комплексах ($[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$ і $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$) у (dπ-pπ)-взаємодії беруть участь обидва атоми Карбону (C=C)-фрагменту ненасиченої кислоти. В інших випадках π-зв'язок з центральним атомом утворює один атом Карбону, незважаючи на те, що міжатомні відстані ($Cu^+–C_1$) і ($Cu^+–C_2$)близькі між собою і практично збігаються з відповідними величинами, знайденими експериментально для подібних сполук. На енергію π-зв'язку в комплексах $[Cu^+(H_2O)_n(L)]$ молекули води діють синергічно. У окремих випадках ефект зростання $E_b(Cu^+–C_1)$ досягає 40 %. При цьому молекули води нівелюють різницю величин енергії π-зв'язку, яка обумовлена кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ-зв'язків ($H_2O–Cu^+$) в π-комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

Ключові слова: π-комплекси Cu^+; ненасичені органічні кислоти; квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язків.

Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© *2019* Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081916

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 148-157

ОСОБЕННОСТИ (dπ-pπ)-СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ Cu(I) С АКРИЛОВОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Евгений С. Осокин, Владимир А. Полонский, Виталий Н. Глушков
Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днипро, 49010, Украина

Аннотация
Методом квантово-химического моделирования (Gaussian 09 функционал B3LYP) исследовано конкурирующее взаимодействие с Cu^+-ионами молекул воды и ненасыщенных органических кислот: акриловой (HA), малеиновой (H_2M), фумаровой (H_2F). Выявлено, что в присутствии молекулярной формы и части депротонированных форм (HM^-, HF^-, M^{2-}, F^{2-}) Cu^+-ион способен присоединить до трех молекул воды. В присутствии анионов A^- – до двух. Лишь в двух комплексах ($[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$ и $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$) в (dπ-pπ)-взаимодействии участвуют оба атома углерода (C=C)-фрагмента ненасыщенной кислоты. В других случаях π-связь с центральным атомом образует один атом углерода, несмотря на то, что межатомные расстояния ($Cu^+–C_1$) и ($Cu^+–C_2$) близки между собой и практически совпадают с соответствующими величинами, найденными экспериментально для подобных соединений. На энергию π-связи в комплексах $[Cu^+(H_2O)_n(L)]$ молекулы воды действуют синергически. В отдельных случаях эффект роста $E_b(Cu^+–C_1)$ достигает 40 %. При этом молекулы воды нивелируют разницу величин энергии π-связи, которая обусловлена количеством карбоксильных групп и геометрией кислоты. Взаимное влияние σ-связей ($H_2O–Cu^+$) в π-комплексах имеет антагонистический характер. Каждая последующая молекула воды уменьшает энергию связывания предыдущей не менее чем на 20 %.

Ключевые слова: π-комплексы Cu^+; ненасыщенные органические кислоты; квантово-химическое моделирование; энергия связей.

Вступ

У хімії координаційних сполук π-комплекси перехідних металів займають особливе місце завдяки певній специфіці взаємодії центрального атома з лігандом [1–8]. Тут утворюються не тільки ковалентні σ-зв'язки за рахунок розміщення електронної пари донора на вакантних орбіталях акцептора, а й утворюється π-зв'язок за рахунок того, що π-орбіталь ненасиченого (C=C)-фрагмента ліганду може взаємодіяти з деякими валентними електронами центрального атома. Прийнято вважати, що в таких сполуках комплексоутворювач взаємодіє з обома атомами Карбону (C=C)-фрагменту, що забезпечує особливу міцність зв'язування атома металу і дозволяє стабілізувати його нижчі ступені окиснення. До такого висновку нескладно прийти, аналізуючи кристалічну структуру π-комплексів різних олефінових сполук. У них міжатомні відстані ($M–C_1$) і ($M–C_2$) виявляються рівноцінними і такими, що відповідають формату міцного хімічного зв'язку. Так, в π-комплексах Cu^+ загальної формули $[(C_3H_5)_3NC_2H_4N(C_3H_5)_3(Cu_2Br_4)]$ відстані ($Cu^+–C_1$) і ($Cu^+–C_2$) згідно з рентгеноструктурного аналізу, становлять відповідно, 2.102 Å та 2.097 Å [9].

З огляду на те, що однією зі сфер застосування π-комплексів є технологічні процеси електролітичного виділення з водних розчинів ряду перехідних металів, зокрема, міді [10–12], представляло інтерес дослідити не тільки особливості (dπ-pπ)-взаємодії центрального атома з π-лігандом, але і з'ясувати конкуруючий вплив молекул води на структуру і, відповідно, на властивості комплексних частинок реагенту.

Об'єктом дослідження ми обрали комплекси Cu^+ з ненасиченими органічними кислотами: акриловою (HA), малеїновою (H_2M) і фумаровою (H_2F). У цих сполуках в якості функціональної групи, здатної взаємодіяти з Cu^+-іонами, присутня карбоксильна група. Причому сама взаємодія повинна реалізовуватися тільки тоді, коли карбоксильна група депротонована. Таким чином, розглядаючи можливі сполуки іонів металу з молекулярної формою кислоти і її аніонами, можна оцінити не тільки ($H_2O–Cu^+$)-зв'язки, а й відчути вплив (C=O–Cu^+)-зв'язку на взаємодію Cu^+-іонів із (C=C)-фрагментами ненасиченої кислоти. Перехід від акрилової кислоти до малеїнової дає можливість оцінити вплив на π-зв'язування другої карбоксильної групи, а при переході до фумарової – її просторове розташування.

Методологія обчислень

Для оцінки впливу молекул води на процеси утворення π-комплексів Cu^+ з заявленими ненасиченими органічними кислотами нами квантово-хімічними методами моделювалися процеси приєднання молекул H_2O до комплексів $[Cu^+–L]$. У якості базових лігандів розглядалися як молекулярні форми кислот, так і їхні іонізовані форми (A^-, HM^-, HF^-, M^{2-}, F^{2-}). З огляду на те, що в реальних технологічних розчинах співвідношення концентрацій іонів Купруму і молекул води досягає 1 : 100, ми не обмежилися розглядом тільки структур з характерним для Cu^+-іонів

координаційним числом, що дорівнює 2. Тому вихідний кластер $[Cu^+(L)](H_2O)_5$ містив п'ять молекул води. Як показали попередні розрахунки, цього виявилося цілком достатньо для виявлення всіх можливих стійких структур [13].

Оптимізація комплексів та лігандів проводилась за допомогою програми Gaussian 09 [14] з використанням базисного набору Wachters+f [15] для іонів Купруму, та 6-311G(d, p) [16; 17] для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену. Усі розрахунки проводились на рівні DFT за допомогою функціоналу B3LYP [18–20]. Сольватаційні ефекти були враховані за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [21–23]. За допомогою програми AIM2000 [24] проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини *ρ(r)* за методом QTAIM [25]. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявністю критичної точки типу (3, –1) між центральним атомом Cu^+ та sp^2-гібридними атомами Карбону. Енергії знайдених внутрішньомолекулярних контактів розраховані за формулою Еспінози [26; 16]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія міжатомної взаємодії (а.о.), $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці. Усі енергії, про які повідомляється, є сумою електронної енергії та корекції енергії нульових коливань. Для можливості порівняння комплексних сполук між собою підтримувалась стала кількість атомів у системі $[Cu^+(H_2O)_n(L)](H_2O)_{5-n}$.

Результати та обговорення

У табл. 1 представлені результати розрахунків електронної енергії кластерів $[Cu^+(H_2O)_n(L)](H_2O)_{5-n}$ та розподіл заряду на центральному атомі та лігандах у комплексах $[Cu^+(H_2O)_n(L)]$. Як видно з наведених у табл. 1 даних, не всі з вихідних п'яти молекул води можуть потрапити до внутрішньої координаційної сфери. Для молекулярних форм лігандів та практично всіх аніонів характерним є зв'язування іонами Cu^+ до трьох молекул води. У випадку аніонів малеїнової кислоти максимальна кількість молекул води становить три, але при цьому не існує комплекс $[Cu^+(H_2O)(M^{2-})]$. Не утворюється також і π-комплекс складу $[Cu^+(M^{2-})]$. Він трансформується у σ-комплекс із координацією Cu^+-іонів через атоми Оксигену карбоксильної групи.

Поява першої молекули води у внутрішній координаційній сфері комплексів Cu^+ з молекулярними формами кислот призводить до стрибкоподібного зменшення заряду на центральному атомі: $\Delta q(Cu^+)$ становить у присутності акрилової кислоти 0.253e, у присутності малеїнової кислоти – 0.200e, у присутності фумарової кислоти – 0.236e. Друга і третя молекула води мало змінюють $q(Cu^+)$. Закономірним є лише те, що при $n = 2$ спостерігається невелике зростання $q(Cu^+)$, а при $n = 3$ – невелике його зменшення. Відхилення в цілому вимірюється одиницями відсотків.

За присутності у внутрішній координаційній сфері аніонів A^-, HM^- і HF^- зменшення заряду центрального атома під дією першої молекули H_2O не настільки стрімке: $\Delta q(Cu^+)$ відповідно становлять 0.153e, 0.156e і 0.157e. Подальші зміни $\Delta q(Cu^+)$ при переході до $n = 2$ і $n = 3$ тут також незначні.

Донорні властивості молекул води проявляються у локалізації на них позитивного заряду, який мало змінюється при значній зміні вихідного заряду π-ліганду від 0 до –2e. Так, $\Delta q(H_2O)$ при переході від HA до A^- змінюється з 0.221e до 0.191e, при переході від H_2M до HM^- з 0.212e до 0.192e, при переході від H_2F до HF^- з 0.224e до 0.190e.

Вплив σ-зв'язків (Cu^+–OH_2) на π-зв'язування ненасичених органічних кислот з іонами Купруму суттєво краще спостерігається при розгляді результатів розрахунку енергій взаємодії окремих атомів та величин міжатомних відстаней.

Виявилось (табл. 2), що положення іонів Cu^+ відносно sp^2-гібридизованих атомів Карбону є симетричним в усіх структурах (водних та безводних) і, якщо розглядати лише міжатомні відстані (Cu^+–C_1) і (Cu^+–C_2), то можна прийти до логічного висновку про існування між ними (dπ-pπ)-зв'язування. Так, у комплексі $[Cu^+(HA)]$ (позиція № 10, табл. 2) величини $r_b(Cu^+–C_1)$ і $r_b(Cu^+–C_2)$ відрізняються всього на 0.015 Å. Ця різниця при появі у внутрішній координаційній сфері молекули води стає ще меншою і становить для комплексу $[Cu^+(H_2O)(HA^-)]$ всього 0.004 Å. Однак топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини у вузлі (–C_1–Cu^+–C_2–) показав, що лише у двох випадках утворюються по два (Cu^+–C)-зв'язка: в комплексах $[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$ (позиція №6, табл. 2) і $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$ (позиція №27, табл. 2). У всіх інших комплексах Cu^+-іон

утворює сумісну молекулярну орбіталь лише з одним атомом подвійного (C=C)-зв'язку.

Використовуючи відомості табл. 1, ми розрахували величини сумарного енергетичного ефекту реакції приєднання молекул води до комплексу $[Cu^+(L)]$:

$$[Cu^+(L)] + n(H_2O) = [Cu^+(H_2O)_n(L)] + \Delta E_r.$$

Вона є різницею електронної енергії відповідних кластерів:

$$\Delta E_r = E\{[Cu^+(H_2O)_n(L)](H_2O)_{5-n}\} - E\{[Cu^+(L)](H_2O)_5\}.$$

Як видно з рис.1, вплив природи ліганда на ΔE_r не є визначальним. Більш суттєво впливає його заряд. Для порівняння на рис. 1 пунктиром показано як змінюється енергетичний ефект реакції взаємодії Cu^+-іонів лише з молекулами води. Звертає на себе увагу виокремлення поміж інших комплексів із двома молекулами води.

Table 1

The valueof the electronic energy of clusters (*E*, au) and charge magnitudes on Cu(I) ($q(Cu^+)$, e) ions of intra-spheric water molecules ($q(H_2O)$, e) and π-ligands (q(L), e)

Таблиця 1

Значення електронної енергії кластера (*E*, au) і величини зарядів на іонах Cu(I) ($q(Cu^+)$, e), внутрішньосферних молекулах води ($q(H_2O)$, e)та π-лігандах (q(L), e)

№	Clusters	$-E$	$q(Cu^+)$	$q(H_2O)$	q(L)
1	$[Cu^+(HA)](H_2O)_5$	2289.66293	0.693	0.000	0.308
2	$[Cu^+(H_2O)(HA)](H_2O)_4$	2289.70971	0.440	0.221	0.339
3	$[Cu^+(H_2O)_2(HA)](H_2O)_3$	2289.73412	0.463	0.350	0.187
4	$[Cu^+(H_2O)_3(HA)](H_2O)_2$	2289.74667	0.429	0.434	0.143
5	$[Cu^+(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$	2289.61925	0.480	0.000	−0.481
6	$[Cu^+(H_2O)(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$	2289.65514	0.327	0.191	−0.518
7	$[Cu^+(H_2O)_2(A^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$	2289.67543	0.348	0.256	−0.604
8	$[Cu^+(H_2M)](H_2O)_5$	2478.26631	0.673	0.000	0.327
9	$[Cu^+(H_2O)(H_2M)](H_2O)_4$	2478.31031	0.473	0.212	0.315
10	$[Cu^+(H_2O)_2(H_2M)](H_2O)_3$	2478.33878	0.489	0.344	0.168
11	$[Cu^+(H_2O)_3(H_2M)](H_2O)_2$	2478.35295	0.453	0.440	0.132
12	$[Cu^+(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$	2478.23475	0.539	0.000	−0.539
13	$[Cu^+(H_2O)(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$	2478.27199	0.383	0.192	−0.575
14	$[Cu^+(H_2O)_2(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$	2478.2858	0.355	0.294	−0.647
15	$[Cu^+(H_2O)_3(HM^-)](H_3O^+)(H_2O)$	2478.3034	0.372	0.347	−0.720
16	$[Cu^+(H_2O)_2(M^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)$	2478.21808	0.262	0.230	−1.490
17	$[Cu^+(H_2O)_3(M^{2-})](H_3O^+)_2$	2478.23547	0.257	0.245	−1.501
18	$[Cu^+(H_2F)](H_2O)_5$	2478.26026	0.755	0.000	0.225
19	$[Cu^+(H_2O)(H_2F)](H_2O)_4$	2478.30821	0.519	0.224	0.256
20	$[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)](H_2O)_3$	2478.33594	0.588	0.368	0.063
21	$[Cu^+(H_2O)_3(H_2F)](H_2O)_2$	2478.35232	0.517	0.454	0.030
22	$[Cu^+(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_4$	2478.2321	0.561	0.000	−0.559
23	$[Cu^+(H_2O)(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_3$	2478.26924	0.404	0.190	−0.596
24	$[Cu^+(H_2O)_2(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)_2$	2478.28422	0.388	0.317	−0.705
25	$[Cu^+(H_2O)_3(HF^-)](H_3O^+)(H_2O)$	2478.30405	0.394	0.347	−0.740
26	$[Cu^+(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)_3$	2478.16099	0.470	0.000	−1.470
27	$[Cu^+(H_2O)(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)_2$	2478.19594	0.328	0.185	−1.512
28	$[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})](H_3O^+)_2(H_2O)$	2478.22764	0.340	0.172	−1.513
29	$[Cu^+(H_2O)_3(F^{2-})](H_2O^+)_2$	2478.24054	0.292	0.251	−1.542

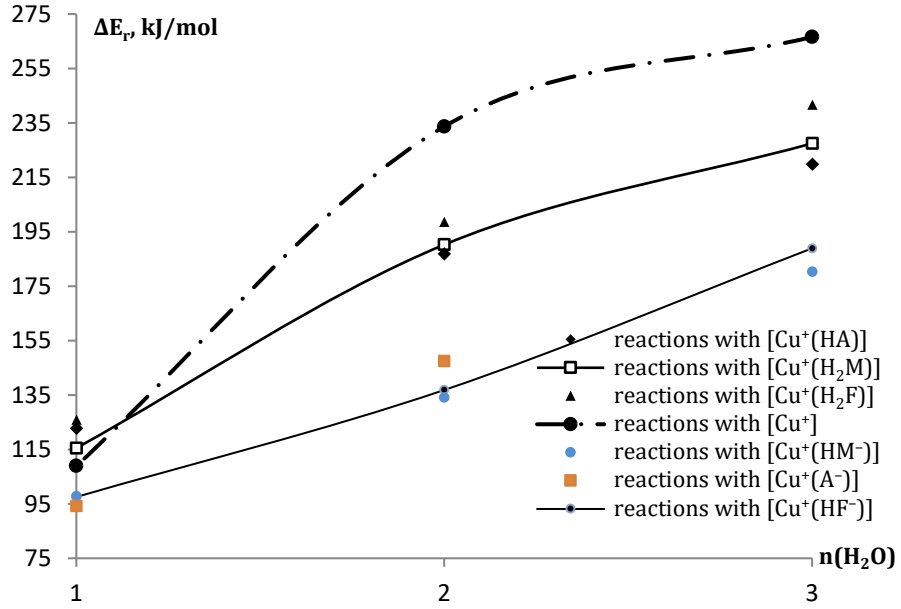


Fig. 1. The magnitudes of the total energy effect of attaching water molecules to Cu⁺ complexes
Рис. 1. Величини сумарного енергетичного ефекту приєднання молекул води до комплексів Cu⁺

Це добре демонструє залежність енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води $\Delta E_{r,n}$ від n, яка представлена на рис. 2. Величину $\Delta E_{r,n}$ розраховували як різницю енергій відповідних кластерів:

$$\Delta E_r = E\{[Cu^+(H_2O)_{n-1}(L)](H_2O)_{6-n}\} - E\{[Cu^+(H_2O)_n(L)](H_2O)_{5-n}\}.$$

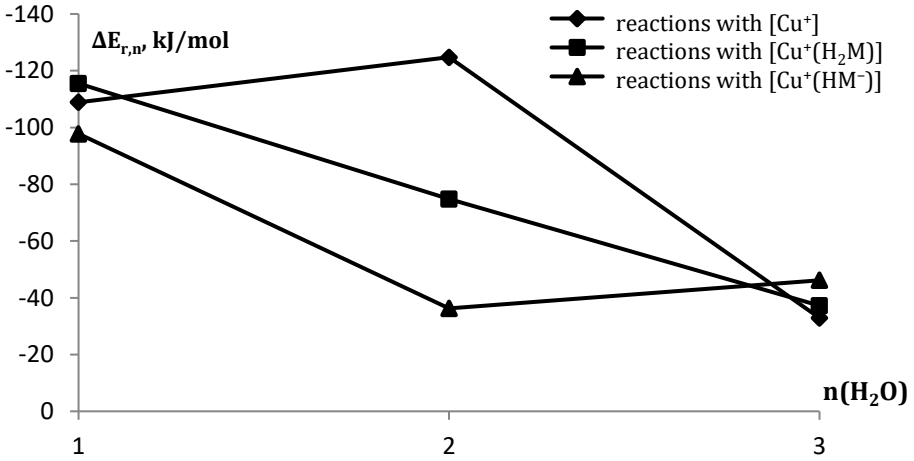


Fig. 2. The magnitudes of the energy effect of the stepwise attachment of water molecules to Cu⁺ complexes
Рис. 2. Величини енергетичного ефекту ступеневого приєднання молекул води до комплексів Cu⁺

З рис. 2 видно, що на енергетичний ефект приєднання першої і третьої молекул води до іонів Cu^+ майже не впливає не лише природа π-ліганда та його заряд, а й взагалі його присутність. У той самий час енергетичний ефект утворення комплексів із двома молекулами H_2O дуже сильно диференціюється. Вірогідно, аномально високе значення $\Delta E_{r,n}$ у комплексів $[Cu^+(H_2O)_2]$ пов'язане з їх симетричною лінійною структурою (рис. 3). Відхилення від цієї структури під дією π-ліганда призводить до значного зменшення $\Delta E_{r,2}$.

Окремої уваги заслуговує аналіз змін енергії (Cu^+–O)- та (Cu^+–C)-зв'язків у процесі формування аквакомплексів. Відомості щодо цих зв'язків представлені у табл. 2.

У процесі введення молекул води до внутрішньої координаційної сфери π-комплексів відбуваються наступні енергетичні зміни. Серед σ(H_2O–Cu^+)-зв'язків має місце взаємний антагоністичний вплив:

кожна наступна молекула води зменшує енергію попереднього (H_2O–Cu^+)-зв'язку і, відчуваючи в свою чергу зворотній вплив, утворює ще менш енергоємний зв'язок. Так, при переході від $[Cu^+(H_2O)(HA)]$ до $[Cu^+(H_2O)_2(HA)]$ $E_{b,1}(H_2O–Cu^+)$, зменшується з –183.3 кДж/моль до –136.7 кДж/моль, а $E_{b,2}(H_2O–Cu^+)$ набуває при цьому ще меншого значення: –129.4 кДж/моль. Поява третьої молекули H_2O зменшує і $E_{b,1}(H_2O–Cu^+)$ до –116.9 кДж/моль, і $E_{b,2}(H_2O–Cu^+)$ до 108.0 кДж/моль. А величина $E_{b,3}(H_2O–Cu^+)$ стає взагалі втричі меншою (–61.4 кДж/моль) порівняно з вихідною для першої молекули води $E_{b,1}(H_2O–Cu^+)$.

У комплексах з малеїновою і фумаровою кислотами спостерігається аналогічна картина. Природа ліганда та його заряд впливають лише на абсолютні значення величин $E_{b,n}(H_2O–Cu^+)$, а не на характер їхніх змін зі зміною n. У той самий час σ(H_2O–Cu^+)-зв'язки синергічно діють на π(Cu^+–C)-зв'язок, збільшуючи його енергію. Це відноситься до першої і другої молекул H_2O. Зокрема, при введенні в акрилатний комплекс $[Cu^+(HA)]$ першої молекули води $E_b(Cu^+–C_1)$ змінюється з –121.0 кДж/моль до –131.1 кДж/моль, при введенні другої – до –133.2 кДж/моль.

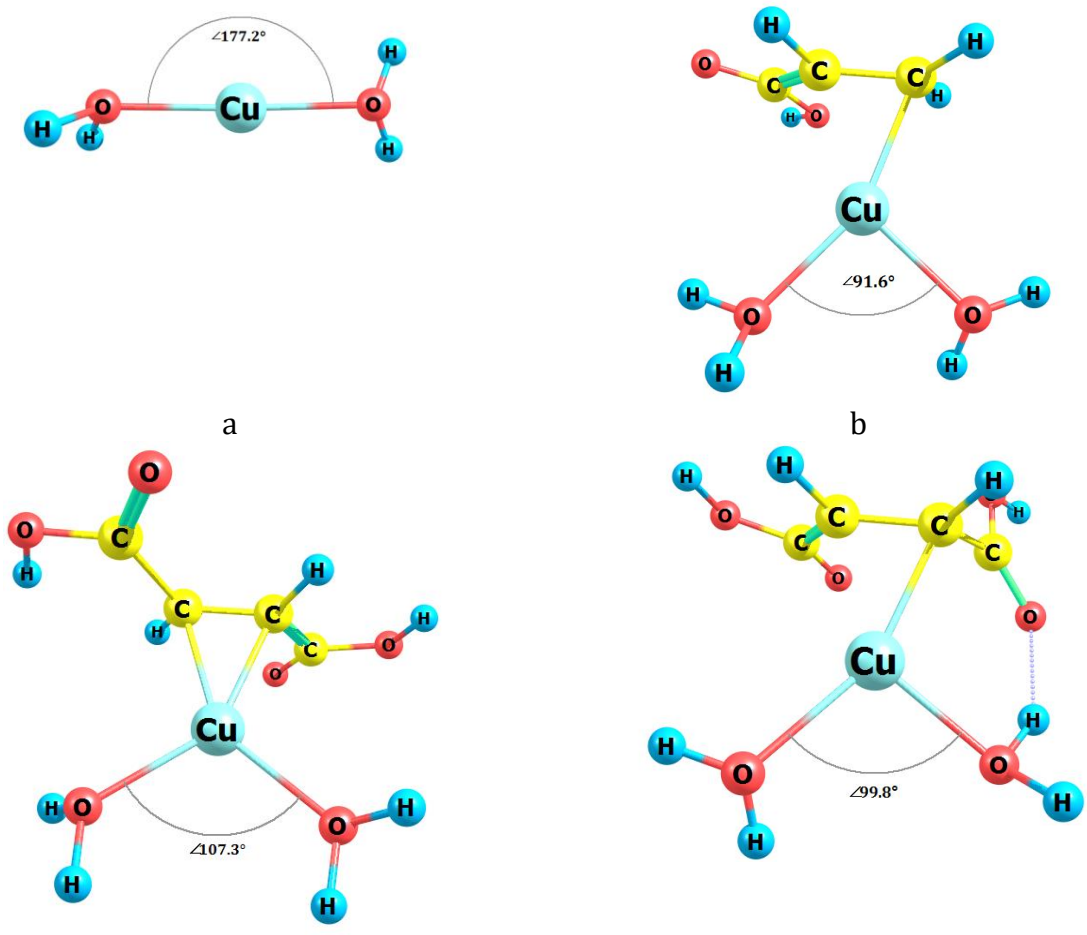


Fig. 3. Structure of the complexes: a – $[Cu^+(H_2O)_2]$, b – $[Cu^+(H_2O)_2(HA)]$, c – $[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$, d – $[Cu^+(H_2O)_2(H_2M)]$
Рис. 3. Структура комплексів: a – $[Cu^+(H_2O)_2]$, b – $[Cu^+(H_2O)_2(HA)]$, c – $[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$, d – $[Cu^+(H_2O)_2(H_2M)]$

При появі третьої молекули води відбувається певне насичення. В комплексах $[Cu^+(H_2O)_3(HA)]$ енергія π-зв'язку стає співмірною з комплексами $[Cu^+(H_2O)(HA)]$.

Характерно, що молекули води нівелюють різницю у величинах $E_b(Cu^+–C_1)$, яка пов'язана з кількістю карбоксильних груп та геометрією кислоти. Якщо в безводних комплексах Cu^+ з HA, H_2M, H_2F $E_b(Cu^+–C_1)$ відповідно становить –121.0 кДж/моль, –95.5 кДж/моль і –119.0 кДж/моль, то при появі у внутрішній координаційній сфері першої молекули води: –131.1 кДж/моль, –125.4 кДж/моль і –130.3 кДж/моль, а при появі другої: –133.2 кДж/моль, –135.6 кДж/моль і –133.5 кДж/моль.

Необхідно відмітити також те, що ефективність (dπ-pπ)-зв'язування

зменшується з появою заряду у лігандів. Так, у випадку малеїнової кислоти перехід від молекулярної форми лігандів до дисоційованої за першим ступенем призводить у моноаквакомплексах до зменшення $E_b(Cu^+–C_1)$ на 26.4 кДж/моль, у випадку фумарової кислоти – на 22.7 кДж/моль, у випадку акрилової кислоти – на 29.9 кДж/моль.

Table 2

The energy values of some bonds in π-complexes of Cu^+ (E_b, kJ/mol) and the interatomic distances (r_b, Å)

Таблиця 2

Величини енергій деяких зв'язків в π-комплексах Cu^+ (E_b, кДж/моль) та міжатомних відстаней (r_b, Å)

№	π–complex	$(Cu^+–C_1)$		$(Cu^+–C_2)$		$(H_2O–Cu^+)$		
		$-E_b$	r_b	$-E_b$	r_b	$-E_{b,1}$	$-E_{b,2}$	$-E_{b,3}$
1	$[Cu^+(H_2O)_3(HA)]$	130.9	2.066	—	2.079	116.9	108.0	61.4
2	$[Cu^+(H_2O)_3(H_2M)]$	129.8	2.069	—	2.080	118.2	117.7	79.8
3	$[Cu^+(H_2O)_3(H_2F)]$	128.2	2.071	—	2.090	122.2	120.8	73.1
4	$[Cu^+(H_2O)_2(HA)]$	133.2	2.050	—	2.068	136.7	129.4	—
5	$[Cu^+(H_2O)_2(H_2M)]$	135.6	2.042	—	2.075	146.3	136.4	—
6	$[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$	133.5	2.067	133.5	2.067	141.3	140.1	—
7	$[Cu^+(H_2O)(HA)]$	131.1	2.084	—	2.088	183.3	—	—
8	$[Cu^+(H_2O)(H_2M)]$	125.4	2.108	—	2.086	182.4	—	—
9	$[Cu^+(H_2O)(H_2F)]$	130.3	2.086	—	2.087	186.6	—	—
10	$[Cu^+(HA)]$	121.0	2.102	—	2.117	—	—	—
11	$[Cu^+(H_2M)]$	95.5	2.154	—	2.274	—	—	—
12	$[Cu^+(H_2F)]$	119.0	2.119	—	2.122	—	—	—
13	$[Cu^+(H_2O)_3(HM^-)]$	122.4	2.079	—	2.112	123.5	106.5	68.9
14	$[Cu^+(H_2O)_3(HF^-)]$	121.8	2.073	—	2.104	134.6	113.7	59.7
15	$[Cu^+(H_2O)_2(A^-)]$	132.5	2.051	—	2.086	137.8	127.5	—
16	$[Cu^+(H_2O)_2(HM^-)]$	109.4	2.116	—	2.167	116.5	105.2	—
17	$[Cu^+(H_2O)_2(HF^-)]$	111.7	2.087	—	2.175	122.3	95.5	—
18	$[Cu^+(H_2O)(A^-)]$	101.2	2.147	—	2.210	157.2	—	—
19	$[Cu^+(H_2O)(HM^-)]$	99.1	2.115	—	2.299	156.9	—	—
20	$[Cu^+(H_2O)(HF^-)]$	35.6	2.533	—	3.296	158.5	—	—
21	$[Cu^+(A^-)]$	94.2	2.178	—	2.240	—	—	—
22	$[Cu^+(HM^-)]$	92.6	2.139	—	2.356	—	—	—
23	$[Cu^+(HF^-)]$	88.7	2.171	—	2.306	—	—	—
24	$[Cu^+(H_2O)_3(M^{2-})]$	124.8	2.087	—	2.119	118.2	95.5	63.7
25	$[Cu^+(H_2O)_3(F^{2-})]$	111.9	2.129	—	2.169	129.8	106.4	59.4
26	$[Cu^+(H_2O)_2(M^{2-})]$	123.1	2.086	—	2.124	123.0	103.5	—
27	$[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$	125.9	2.098	127.2	2.101	143.2	137.4	—
28	$[Cu^+(H_2O)(F^{2-})]$	100.7	2.141	—	2.233	154.9	—	—
29	$[Cu^+(F^{2-})]$	98.1	2.154	—	2.246	—	—	—
30	$[Cu^+H_2O]$	—	—	—	—	172.8	—	—
31	$[Cu^+(H_2O)_2]$	—	—	—	—	194.3	194.3	—
32	$[Cu^+(H_2O)_3]$	—	—	—	—	152.7	171.6	71.3

Висновки

Аналіз результатів квантово-хімічного моделювання конкуруючої взаємодії з Cu^+-іонами молекул води і таких π-лігандів, як акрилова, малеїнова та фумарова кислоти дозволили встановити наступні закономірності:

1. У присутності молекулярної форми ненасиченої кислоти і її депротонованих форм (HM^-, HF^-, M^{2-}, F^{2-}) Cu^+-іон може приєднати до трьох молекул води. У присутності аніонів акрилової кислоти – до двох. У присутності аніонів M^{2-} не утворюються π-комплекси $[Cu^+(M^{2-})]$ і $[Cu^+(H_2O)(M^{2-})]$. Вони трансформуються у σ-комплекси з координацією Cu^+-іона через карбоксильний Оксиген.

2. Лише у двох комплексах ($[Cu^+(H_2O)_2(H_2F)]$ і $[Cu^+(H_2O)_2(F^{2-})]$ в (dπ-pπ)-взаємодії беруть участь обидва атома Карбону (C=C)-фрагменту ненасиченої кислоти. У інших випадках π-зв'язок з центральним атомом утворює один атом Карбону, незважаючи на те, що міжатомні відстані ($Cu^+–C_1$) і ($Cu^+–C_2$)близькі між собою і практично збігаються з відповідними величинами, знайденими експериментально для подібних сполук.

3. На енергію π-зв'язку в комплексах $[Cu^+(H_2O)_n(L)]$ молекули води діють синергічно. У окремих випадках ефект зростання $E_b(Cu^+–C_1)$ досягає 40 %. При цьому молекули води нівелюють різницю величин енергії π-зв'язку, обумовлену кількістю карбоксильних груп і геометрією кислоти. Взаємний вплив σ-зв'язків ($H_2O–Cu^+$) у π-комплексах має антагоністичний характер. Кожна наступна молекула води зменшує енергію зв'язування попередньої не менш ніж на 20 %.

Bibliography

[1] Demircan C. A. Transition Metal Cation−π Interactions: Complexes Formed by Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, and Zn^{2+} Binding with Benzene Molecules / C. A. Demircan, U. Bozkaya // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 121, N 34. – P. 6500–6509.

[2] The first Copper(I) halide π-complexes with allyl derivatives of urea and parabanic acid / A.I. Yanchak , Yu.I. Slyvka, V.V. Kinzhybalo, T.J. Bednarchuk, M.G. Myskiv // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019 – N 3. – P. 67–73.

[3] Сливка Ю. π-комплекси Купрум(I) хлориду та купрум(I) перхлорату з 2-алілтіо-5-метил-1,3,4-тіадіазолом: синтез та кристалічна будова / Ю. Сливка // Вісн. Львівського ун-ту. Серія хімічна. – 2019. – Т. 60, N 1. – С. 155–162.

[4] Cation−π and CH−π Interactions in the Coordination and Solvation of $Cu^+(acetylene)_n$Complexes / A. D. Brathwaite, T. B. Ward, R. S. Walters, M. A. Duncan / J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. – 119, N 22. – P. 5658–5667.

[5] Bissinger P. Unexpected luminescence behavior of coinage metal π-diborene complexes / P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54, N14. – P. 4362–4366.

[6] Синтез та кристалічна структура π-комплексу Купрум(I) сульфамату з2-(N-аліл)-аміно-5 метил-1,3,4-тіадіазолом складу $[Cu_2(C_6H_{10}N_3S_2)_2(NH_2SO_3)_2]$ / М. Лук'янов, Ю. Сливка, Б. Ардан, М. Миськів // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2018. – Т. 59, N 1. – P. 157–163.

[7] Slyvka Yu. I. Structural features of CuCl and Cu_2SiF_6 π-complexeswith 2-allylamino-5-phenYL-1,3,4-thiadiazole of the composition $[CuCl(C_{11}H_{11}N_3S)]$ and $[Cu(C_{11}H_{11}N_3S)(H_2O)(CH_3CN)]_2SiF_6{\cdot}2CH_3CN$ / Yu. I. Slyvka // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – Vol. 56, N 6. – P. 118–1123.

[8] Slyvka Yu. I. Copper(I) chloride π-complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features / Yu. I. Slyvka, B. R. Ardan, M. G. Myskiv // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – Vol. 59, N 2. – P. 388–394.

[9] Мончак М. Синтез та кристалічна будова π-комплексу [(N,N,N,N',N',N'-гексаалілетилендіаміній)(Cu_2Br_4)] / М. Мончак, Є. Горешник, М. Миськів // Вісник львів. ун-ту серія хім. – 2009. – Т. 50. – С. 36–43.

[10] Вплив акрилонітрилу на електродні процеси за участі катіонів КУПРУМу / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Щукін // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія хімія. – 2015. – Vol. 23, N 2. – P. 22–26.

[11] Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням у присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, Н. В. Стець, А. І. Щукін // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серіяхімія. – 2014. – Т. 22, N 2. – P. 47–51.

[12] Варгалюк В. Ф. Электроосаждение меди в присутствии π-связывающих органических соединений / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235.

[13] Осокін Є. С. Особливості dπ-pπ-зв'язування деяких похідних акрилової та малеїнової кислоти з атомами Купруму в низьких ступенях окиснення / Є. С. Осокін, В.Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // «Хімічні проблеми сьогодення» тез. доп. II Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – Вінниця, 2019. – С. 30.

[14] Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.

[15] Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing third row atoms / A. J. H. Wachters // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 1033–1036.

[16] Krishnan R. Self consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 650–654.

[17] Frisch M. J. Self consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets / M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80. – P. 3265–3269.

[18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5656.
[19] Lee C. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 785. – P. 785–789.
[20] Younis A. K. Quantum Chemical Study on the Corrosion Inhibition of Copper Using Some Thiosemicarbazides and Tetrazoles / A. K. Younis, I. M. Ghayad, F. Kandemirli // Chemistry and Materials Research. – 2019. – Vol. 11, N 2. – P. 1–8.
[21] Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 404–417.
[22] Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, N. 8. – P. 2999–3093.
[23] Vargaljuk V. Copper crystallization from aqueous solution: initiation and evolution of the polynuclear clusters / V. Vargaljuk, S. Okovytyy, V. Polonskyy, O. Kramska, A. Shchukin, J. Leszczynski // J. Clust. Sci. – 2016. – P. 1–12.
[24] Biegler-Konig F. AIM2000 a Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-Konig, J. Schonbohm, D. Bayles // Comput. Chem. – 2001. – Vol. 22. – P. 545–559.
[25] Karaush N. DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand / N. Karaush, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev // N. J. Chem. – 2015. – P. 1–6.
[26] Espinosa E. Hydrogen bonds trengths revealed by topological analyses of experimentally observe delectron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.

References

[1] Demircan, C. A., Bozkaya, U. (2017). Transition metal cation-π interactions: complexes formed by Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, and Zn^{2+} binding with benzene molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, *121*(34), 6500–6509. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05759
[2] Yanchak, A. I., Slyvka, Y. I., Kinzhybalo, V. V., Bednarchuk, T. J., Myskiv, M. G. (2019). The First Copper(I) Halide π-Complexes with Allyl Derivatives of Urea and Parabanic Acid.*Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 3,* 67–73. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-67-73
[3] Slyvka, Y. (2019). π-Complexes Copper(I) Chloride and Copper(I) Perchlorate with 2-allylthio-5-methyl-1,3,4-thiadiazole: Synthesis and Crystalline Structure. *Bulletin of the University of Lviv. The series is chemical*, *1*(60),155–162. http://dx.doi.org/10.30970/vch.6001.155
[4] Brathwaite, A. D., Ward, T. B., Walters, R. S., Duncan, M. A. (2015). Cation−π and CH−π Interactions in the Coordination and Solvation of $Cu^{+}(acetylene)_n$ Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, *119*(22), 5658–5667. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03360
[5] Bissinger, P., Steffen, A., Vargas, A., Dewhurst, R. D., Damme, A., Braunschweig, H. (2015). Unexpected Luminescence Behavior of Coinage Metal π-Diborene Complexes.*Angewandte Chemie International Edition*,*54*(14), 4362–4366.https://doi.org/10.1002/anie.201408993
[6] Lukyanov, M., Slyvka, Y., Ardan, B., Myskiv, M. G. (2018). Synthesis and crystalline structure of the copper(I) sulfate with 2-(N-allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole composition $[Cu_2(C_6H_{10}N_3S_2)_2(NH_2SO_3)_2]$.*Bulletin of the University of Lviv. The series is chemical*, *59*(1), 157–163.
[7] Slyvka, Y. I. (2015). Structural features of CuCl and Cu_2SiF_6π-complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition $[CuCl(C_{11}H_{11}N_3S)]$ and $[Cu(C_{11}H_{11}N_3\ S)(H_2O)(CH_3CN)]_2SiF_6 \cdot 2CH_3CN$. *Journal of Structural Chemistry*, *56*(6), 1118–1123. https://doi.org/10.1134/S0022476615060141
[8] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., Mys'kiv, M. G. (2018). Copper(I) Chloride π-Complexes with 2,5-Bis (Allylthio)-1,3,4-Thiadiazole: Synthesis and Structural Features. *Journal of Structural Chemistry*, *59*(2), 388–394. https://doi.org/10.1134/S0022476618020191
[9] Monchak, M., Goreshnik, E., Myskiv, M. G. (2009). Synthesis and crystalline structure of the π-complex [(N,N,N,N',N',N'-hexaalylethylenediamine)(Cu_2Br_4)]. *Bulletin of the Lions. un-chemical series, 50,* 36–43. https://doi.org/10.15421/081514
[10] Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A., Kramskaya, O. S., Shchukin, A. I. (2016). The effect of acrylonitrile on electrode processes involving copper cations. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry, 23*(2), 22–26. https://doi.org/10.15421/081514
[11] Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). Microbiological properties of copper-based dispersion obtained by cathode precipitation in the presence of acrylic acid. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, *22*(2), 47–51. https://doi.org/10.15421/081420
[12] Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). Electrodeposition of copper in the presence of π-binding organic compounds. *Modern problems of electrochemistry,* 234–235.
[13] Osokin, E. S., Vargalyuk, V.F., Polonskyy, V.A. (2019). Features of dπ-pπ-bonding of some acrylic and maleic acid derivatives with low-oxidation copper atoms. *Abs. of the II International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists «Current Chemical Problems»*, 30.
[14] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2009). Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, *200(*28).
[15] Wachters, A. J. (1970). Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms.*The Journal of Chemical Physics*, *52*(3), 1033–1036. https://doi.org/10.1063/1.1673095
[16] Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions.*The Journal of Chemical Physics*, *72*(1), 650–654. https://doi.org/10.1063/1.438955
[17] Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets.*The*

Journal of chemical physics,*80*(7), 3265–3269. https://doi.org/10.1063/1.447079

[18] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange.*Indian Journal of Pure & Applied Physics*,*98*(7), 5648–5656. https://doi.org/10.1063/1.464913

[19] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.*Physical review B*,*37*(2), 785. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

[20] Younis, A. K., Ghayad, I. M., Kandemirli, F. (2019). Quantum Chemical Study on the Corrosion Inhibition of Copper Using Some Thiosemicarbazides and Tetrazoles. *Quantum*, *11*(2), 28–35.https://doi.org/10.7176/CMR/11-2-04

[21] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model.*Journal of Computational Chemistry*, *19*(4), 404–417. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W

[22] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models.*Chemicalreviews*, *105*(8), 2999–3094. https://doi.org/10.1021/cr9904009

[23] Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonskyy, V., Kramska, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). Copper Crystallization from Aqueous Solution: Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters.*Journal of Cluster Science*, *28*(5), 2517–2528. https://doi.org/10.1007/s10876-017-1239-4

[24] König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, *22*(5), 545–559.

[25] Karaush, N. N., Baryshnikov, G. V., Minaeva, V. A., & Minaev, B. F. (2015). A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa [8] circulene-based ligands.*New Journal of Chemistry*,*39*(10), 7815–7821. https://doi.org/10.1039/C5NJ01255D

[26] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities.*Chemical Physics Letters*, *285*(3/4), 170–173. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 158-168

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 662.995: 662.997

OPERATING REGIME OF ADSORPTIVE HEAT-MOISTURE REGENERATORS BASED ON COMPOSITES «SILICA GEL – SODIUM SULPHATE» AND «SILICA GEL – SODIUM ACETATE»

Elena A. Belyanovskaya*[1], Roman D. Lytovchenko[1], Kostyantyn M. Sukhyy[1]. Oleksandr O. Yeremin[2], Irina V. Sukha[1], Elena M. Prokopenko[2]

[1]*State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering», Gagarine av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine*

[2] *National Academy of Metallurgy of Ukraine, Gagarin ave., 4, Dnipro, Ukraine, 49600*

Received 7 July 2019; accepted 22 October 2019; available online 20 December 2019

Abstract

Operational parameters of adsorptive regenerator of low-potential heat and moisture based on composite adsorbents «silica gel - sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» synthesized by sol – gel method were studied. Correlation of the parameters such as airflow rate, switching period, and temperatures of internal and external air, temperature efficiency factor was stated. Purposeful changing the temperature efficiency factor in rather wide ranges is shown when the switching period and airflow rate variated. Maximal values of temperature efficiency factors are stated at the airflow rates and switching over time of at most 0.22 – 0.32 m/s and 5 – 10 min., when composite «silica gel – sodium sulphate» used. Regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» are stated to surpass devices based on «silica gel – sodium acetate» by at least 9 – 10 % of temperature efficiency factors. Efficiency of adsorptive regenerators is revealed to be affected by the meteorological conditions. Maximal values of temperature efficiency factor of regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» are corresponded with the external air temperature of –5 – 0 °C and internal air temperature of 15 – 16 °C.

Key words: adsorptive heat-moisture regenerator; temperature efficiency factor; maximal adsorption; composite adsorbent.

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦІЙНИХ РЕГЕНЕРАТОРІВ ТЕПЛОТИ ТА ВОЛОГИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ «СИЛІКАГЕЛЬ – НАТРІЙ СУЛЬФАТ» ТА «СИЛІКАГЕЛЬ – НАТРІЙ АЦЕТАТ»

Олена А. Бєляновська[1], Роман Д. Литовченко[1], Костянтин М. Сухий[1]. Олександр О. Еремин[2], Ірина В. Суха[1], Олена М. Прокопенко[2]

[1] *ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагарина 8, Дніпро, 49005, Україна*

[2] *Національна Металургійна академія України, пр. Гагаріна 4, Дніпро, 49600, Україна*

Анотація

Досліджено експлуатаційні параметри адсорбційного регенератора низькопотенційного тепла та вологи на основі композитних адсорбентів «силікагель – натрій сульфат» та «силікагель – натрій ацетат», які синтезовано золь-гель методом. Встановлено кореляцію таких параметрів, як швидкість повітряного потоку, період перемикання, температури внутрішнього та зовнішнього повітря, температурного коефіцієнта корисної дії. Показана цілеспрямована зміна коефіцієнта корисної дії в досить широких діапазонах при зміні часу зміни напрямку та швидкості повітряного потоку. Максимальні значення температурних коефіцієнтів корисної дії встановлено при швидкості повітряного потоку і часу перемикання протягом часу не більше 0.22 – 0.32 м/с та 5 – 10 хв. відповідно при використанні композиту «силікагель – натрій сульфат».

Ключові слова: адсорбційний регенератор теплоти та вологи; температурний коефіцієнт корисної дії; максимальна адсорбція; композитний адсорбент.

* *Corresponding author: tel: (050)9688157; e-mail: belyanovskaya@voliacable.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081917

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 158-168

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННЫХ РЕГЕНЕРАТОРОВ ТЕПЛОТЫ И ВЛАГИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ «СИЛИКАГЕЛЬ –СУЛЬФАТ НАТРИЯ» И «СИЛИКАГЕЛЬ – АЦЕТАТ НАТРИЯ»

Елена А. Беляновская[1], Роман Д. Литовченко[1], Константин М. Сухой[1]. Александр О. Еремин[2], Ирина В. Сухая[1], Елена М. Прокопенко[2]

[1] *ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагарина 8, Дніпро, 49005, Україна*
[2] *Національна Металургійна академія України, пр. Гагаріна 4, Дніпро, 49600, Україна*

Аннотация

Исследованы эксплуатационные параметры адсорбционного регенератора низкопотенциального тепла и влаги на основе композитных адсорбентов «силикагель - натрий сульфат» и «силикагель - натрий ацетат», которые синтезированы золь-гель методом. Установлена корреляция таких параметров, как скорость воздушного потока, период переключения, температуры внутреннего и наружного воздуха, температурного коэффициента полезного действия. Показано целенаправленное изменение коэффициента полезного действия в достаточно широких диапазонах при изменении времени изменения направления и скорости воздушного потока. Максимальные значения температурных коэффициентов полезного действия установлено при скорости воздушного потока и времени переключения в течение времени не более 0.22 – 0.32 м / с и 5 – 10 мин. соответственно при использовании композита «силикагель - натрий сульфат».

Ключевые слова: адсорбционный регенератор теплоты и влаги; температурный коэффициент полезного действия, максимальная адсорбция; композитный адсорбент.

Introduction

One of the main and important tasks of ventilation and air conditioning in modern housing and utilities sector is providing optimal climatic conditions in residential premises. Air conditioning and desiccation is achieved in ventilation and air conditioning systems by cooling the air to a temperature below the dew point and then heating to the desired temperature. Generally, such devices work according to traditional steam-compressor cycle [1] that result in significant electric demand, and therefore enlarges consumption of traditional fossil fuels. Conventional steam compressor machines for air conditioning work on compressors with electric drive chillers [2]. Their operation is accompanied by high energy consumption during the peak load season in summer [3]. Air conditioning with the evaporation of a liquid moisture absorber are based on the periodical processes of sorption of moisture from the air and regeneration of the resulting diluted solution [4]. Similar systems based on a pair of ammonia-water usually consist of solar thermal collectors associated with a sorption chiller, a heat storage tank, a heat-cooled device, a cooling system in the room and an auxiliary (backup) subsystem [5–8]. Despite the fact that the cooling temperature is below 0ºC, these devices require controlled heat at temperatures up to 160 - 200 °C [9]. Expansion of their commercial use is heavily limited by the complexity of construction in existing systems for air conditioning and ventilation of residential premises.

The simplest solution to this problem is to use warm air to heat the cold inlet air. For this purpose, regenerative and recuperative heat exchangers are applied [10–14]. These devices are not only suitable for central heating systems based on fossil fuel [15], but also for solar warming systems that can be used as a support for a traditional fuel combustion system [16]. However, the application of heat exchangers does not solve the problems associated with a significant amount of moisture in air ducts, which leads to the formation of ice at the cold end of the heat exchanger and blocks its operation. As a result, there is the moisture balance upset, that is, the outflow of moisture exceeds the input. These processes lead to lower humidity in the room, which unfavorably affects human health.

Silica gel is offered for air dewatering [17]. However, according to the results of mathematical modeling, the temperature in the channel of the silica gel layer does not exceed 20 ° C, which is lower than the temperature of the regeneration of this material. Disadvantages of silica gel are the next: a small sorption capacity, which requires large volumes of heat-accumulating material to provide the demand load. An alternative to traditional materials is the supply and exhaust ventilation with heat recuperation. One of the promising directions for using composite sorbents is regeneration of heat and moisture [18; 19]. Devices based on composite sorbents are promising to maintain

the appropriate humidity of air in ventilated spaces [20; 21], which reduces the energy consumption of heating the incoming air.

Such materials are shown to be promising for adsorptive heat energy storage [22–24] which is one of the most common technical solutions in the conditions of exploitation of low-potential and renewable energy sources. The most promising materials for adsorptive heat energy conversion are composite materials «salt inside porous matrix» [25 - 28] due to their adsorptive capacity and heat of adsorption. Obviously, properties of adsorbent are the crucial factors determining operating regimes of adsorptive device for heat conversion.

The aim of present work is to compare the performance characteristics of the adsorptive heat energy converter based on the composite «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» and to identify the most effective. To achieve this purpose, the following tasks are set:

- to develop a method for calculation the performance characteristics of an adsorptive regenerator based on the composite «silica gel - sodium sulphate» and «silica gel - sodium acetate»;
- to find out the correlation of the parameters of the operation processes and the efficiency factor of adsorptive devices based on the composite «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate»;
-to compare the effectiveness of devices based on the composites «silica gel - sodium sulfate» and «silica gel - sodium acetate».

Experimental

Design of the adsorptive heat-moisture regenerator is presented in Fig. 1 [21]. The length of laboratory prototype is 0.6 m, the diameter being 0.2 m. As heat storage materials composite adsorbents «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel sodium acetate» were used. Both composites were synthesized by sol – gel technique [22; 23]. The device operational regimes are «inflow» and «outflow» which alternate one to another [21].

The outer end of investigated device is considered as cold, the end placed in ventilated premise being warm.

As efficiency criterion of adsorptive heat-moisture regenerator temperature efficiency factor or heat regeneration coefficient η_{tem} was used. Control-flow chart of suggested algorithm is presented on the Fig. 2. Algorithm involves calculation of the temperature efficiency factor or heat regeneration coefficient:

$$\eta_{tem} = \frac{t_{inf} - t_{ext}}{t_{out} - t_{ext}}, \quad (1)$$

where t_{inf} is temperature of inflowing air, °C; t_{ext} is temperature of external air; t_{out} is temperature of outgoing air.

Temperature of inflowing air is computed as a temperature after mixing the cold air from the

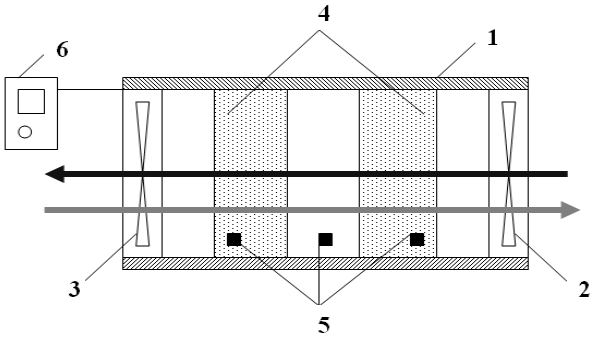


Fig.1. Heat regenerator construction 1 – pipe (case); 2 – external ventilator; 3 – inner ventilator; 4 – heat storage checkerworks; 5 – temperature detector; 6 – operating console [4].

street and the warm air in the room during inflow:

$$t_{fin.r.aft.mix.} = \frac{V_r \cdot t_{0r} + V_{inf} \cdot t_{fin.r}}{V_r + V_{inf}} \quad (2)$$

where V_r is volume of premise, m^3; $t_{0.r}$ is initial air temperature at the room outlet (warm end), °C; $t_{fin.r}$ is final temperature of the inflowing cold air, °C.

Final temperature of cold air-in is computed by equation of thermal balance:

$$t_{fin.r} = (C' \cdot t_{0str} \cdot V_{inf} + 4.19 \cdot t_{0str} \cdot V_{inf} \cdot C_{0.str} + \Delta H_{ads.inf} \cdot M_{ads}) / (C' \cdot V_{inf} + 4.19 \cdot V_{inf} \cdot C_{fin.r}) \quad (3)$$

where C' is volumetric specific heat of air, kJ/m·K; t_{0str}– temperature of outdoor air (near the cold end of regenerator), °C; V_{inf} – volume of the inflow air passed through a layer of heat storage material, m^3; $C_{0.str}$ is initial absolute humidity at the cold end of the regenerator, kg/m^3; $\Delta H_{ads.inf}$ is the heat of adsorption during inflow, kJ/kg; M_{ads} – mass of adsorbent, kg; $C_{fin.r}$ – final absolute humidity at the inflow, kg/m^3.

The volume of air passed through the layer of heat storage material at the inflow or outflow, V_{inf} or V_{outf}, m^3 is calculated as:

$$V = F_s \cdot w \cdot \tau \quad (4)$$

where w is speed of humid air, m/s; τ is time of inflow or outflow, s; F_s is area of the cross-section of the regenerator, m^2.

The temperature of the exhaust air is determined as the temperature after mixing the

cold air from the street and the warm air from the room at the outflow:

$$t_{fin.str.aft.mix.} = \frac{V_{str} \cdot t_{0.str} + V_{outf} \cdot t_{fin.str}}{V_{str} + V_{outf}} \quad (5)$$

where V_{str} is volume of air at the outside end of the regenerator, m^3; $t_{0.str}$ is the initial temperature of the outside air when ejected from the room, °C; $t_{fin.str}$ is final temperature of warm air during outflow, °C.

Final warm air temperature during outflow is alculated by thermal balance equation:

$$t_{fin.str.} = (C' \cdot t_{0r} \cdot V_{outf} + 4.19 \cdot t_{0r} \cdot V_{outf} \times \times C_{0r} + \Delta H_{ads.outf} \cdot M_{ads})/C' \cdot V_{outf} + 4.19 \times V_{outf} \cdot C_{fin.str} \quad (6)$$

where C' is volumetric specific heat of air, kJ/m³·K; t_{0r} is temperature of indoor air (near the warm end of regenerator), °C; V_{outf} is the volume of air passed through the layer of heat-storage material during outflow, m^3; $C_{0.r}$. is initial absolute humidity at the warm end of the regenerator, kg/m^3; $\Delta H_{ads.outf}$ is heat of adsorption at the outflow, kJ/kg; M_{ads} is adsorbent mass, kg; $C_{fin.str}$ is final absolute humidity at the outflow, kg/m^3.

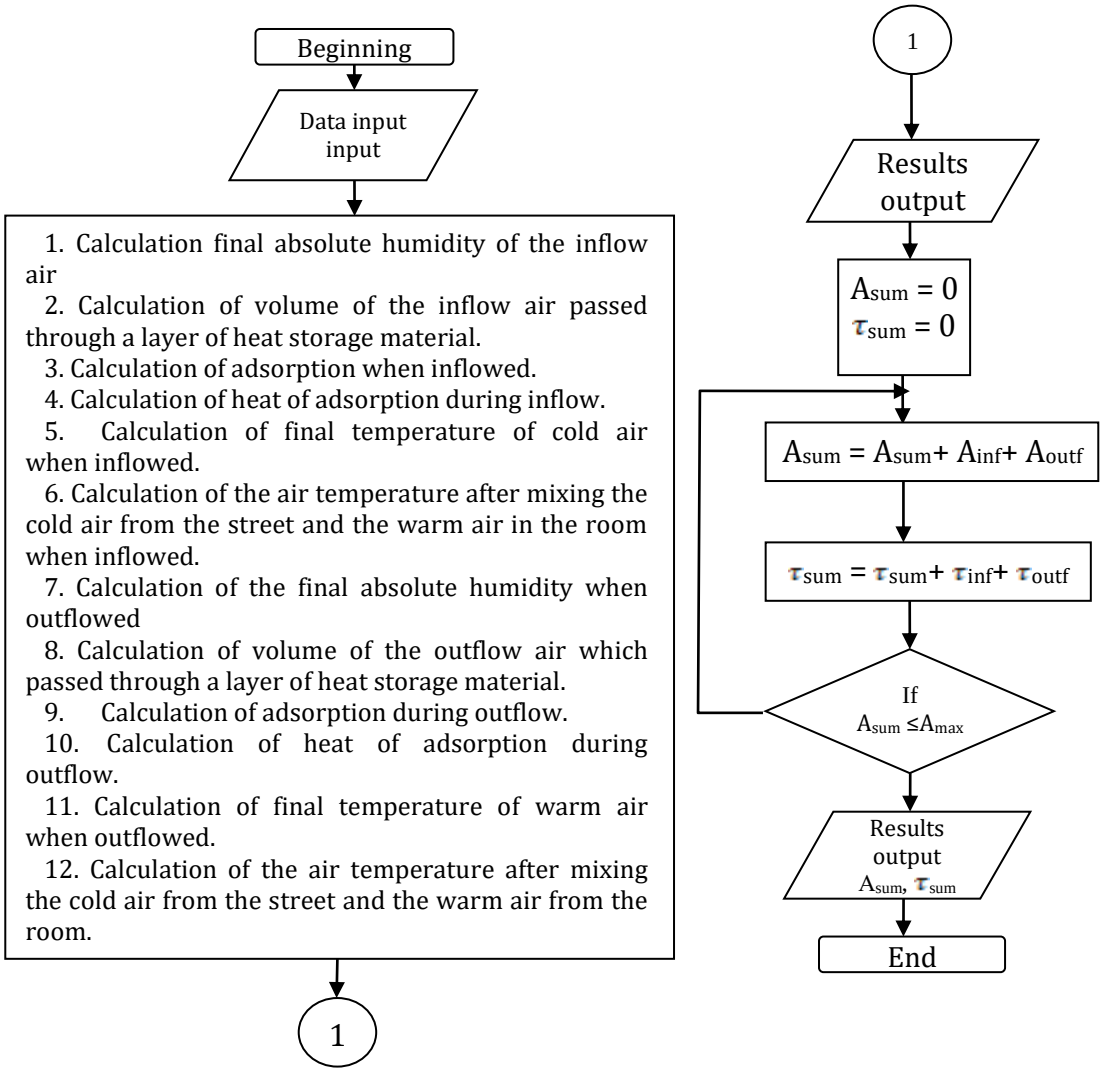


Fig. 2. Control-flow chart for calculation of efficiency factor of adsorptive regenerator

The adsorption heat during inflow or outflow is determined according to [28]:

$$\Delta H_{ads} = \Delta h \cdot A \cdot \frac{1000}{\mu_{H2O}} \quad (7)$$

where Δh is adsorption heat, kJ/mole; A is adsorption during inflow or outflow, kg/kg; μ_{H2O} is molar mass of water, g/mole.

Adsorption at the inflow or outflow is calculated corresponding to [28]:

$$A = \frac{C_0 - C_{fin}}{M_{ads}} \cdot V \quad (8)$$

where V is air volume passed through adsorbent layer, m^3; C_0 is initial absolute humidity at inflow or outflow, kg/m^3; $C_{fin.}$ is final absolute humidity at inflow or outflow, kg/m^3; M_{ads} is adsorbent mass, kg.

Final absolute humidity at the outlet of the regenerator during inflow or outflow is determined according to [29]:

$$C_{fin} = \frac{C_0}{e^{\frac{\left[\beta\cdot\frac{(-\tau\cdot w\cdot C_0)}{A_{max}}+H\right]}{w}}+1} \quad (9)$$

where A_{max} is maximal adsorption, kg/kg; β is mass transfer coefficient, s^{-1}; w is speed of humid air, m/s; H is thickness of the heat storage material layer, m; τ is time of inflow or outflow, s.

The coefficient of mass transfer was calculated according to [28]:

$$\beta = \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{\beta_{lc}} + \frac{1}{\beta_p}\right)^{-1} \quad (10)$$

where $\beta_y, \beta_{lc}, \beta_p$ – coefficients of mass transfer in the gas phase, in the longitudinal cross section and pores, s^{-1}.

Estimation of structural characteristics of adsorptive regenerator is based on calculation of load for inflow air-heating per a day Q_{inf} by traditional procedure according the Sanitary Regulations 2.04.05-91:

$$Q_{inf} = 0{,}28 \cdot L_{inf} \cdot \rho_{air} \cdot c \cdot (t_{in} - t_{ext}) \cdot \tau \quad (11)$$

where L_{inf} is inflowing air consumption, m^3 per hour; ρ_{air} is density of inner air, kg/m^3; c is specific heat of air, kJ/(kg·°C); t_{in} is temperature of inner air, °C; t_{ext} is temperature of external air, °C; τ is operating period, hours per a day.

Then mass of adsorbent M_{ads}, kg is calculated as [28]:

$$M_{ads} = \frac{Q_{inf}}{\Delta H_{ads}}, \quad (12)$$

where ΔH_{ads} is heat of adsorption, kJ/kg which estimated according to (7), the adsorption being maximal or limit.

Volume of an adsorbent is calculated as [28]:

$$V_{ads} = \frac{M_{ads}}{\rho_{ads}}, \quad (13)$$

where ρ_{ads} is adsorbent density, kg/m^3

Results and discussion

Proposed algorithm was confirmed by experimental data for regenerator based on composite «silica gel – sodium acetate» presented in [10]. The results of the calculations reveal the periodic dependence of the temperatures on the cold and warm ends of the adsorptive regenerator with (Fig. 3, curves 1 and 2), which qualitatively corresponds to the experimental data (Fig. 3, curves 1 'and 2').

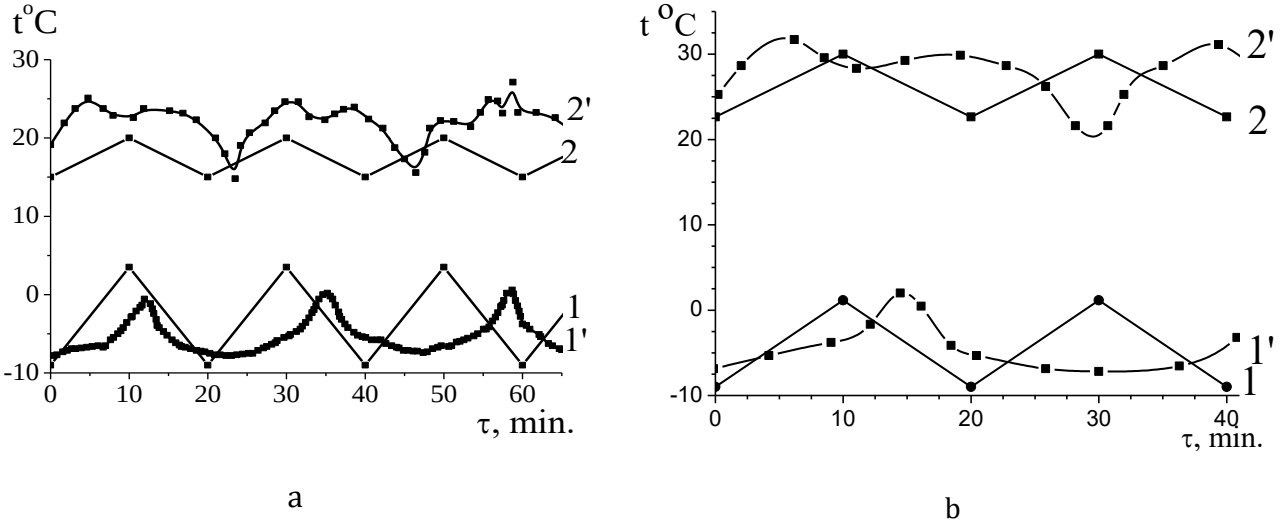


Fig. 3. Periodic temperature dependences for adsorptive heat regenerator based on composites «silica gel – sodium sulphate» (a) and «silica gel – sodium acetate» (b). 1, 2 – calculation results; 1», 2» – experimental data; 1, 1» – temperatures on cold end of regenerator; 2, 2» – temperatures on warm end of regenerator

When composite «silica gel – sodium sulphate» used, the difference between calculated and experimental temperatures does not exceed 2 – 3 ° C at the cold end of the regenerator, and 1 – 5 ° C on the warm. As adsorbent «silica gel – sodium sulphate» applied, the similar deviations are at most 2 – 2.5 ° C for both cold and warm ends of the regenerator. Calculated values of temperature efficiency factors of the regenerators based on «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» are 91 % and 82 %, respectively. According to the experimental data, the temperature efficiency factors of the regenerators based on «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» are approximately 95% and 85 %, respectively. So, this mathematical model is proved to be adequate for qualitative evaluation of the performance characteristics of adsorptive regenerators in ventilation systems.

An adsorptive regenerator can be efficient when the inflow air warmed in the conditions of a residential apartment. According to the results of the calculation by the Sanitary Regulations 2.04.05-91, the thermal load for heating the inflowing air for three-room apartment with a total area of 103 m^2 and a height of 2.5 meters is about 327.9 MJ per a day. Then the mass and volume of the adsorbents corresponding to the thermal load were estimated according by Eq. (12) – (14).

Results of calculation of composites mass are given in Tables 1 and 2.

Table 1

Results of calculation of adsorption heat and mass of composite adsorbents «silica gel – sodium acetate» for inflow air warming (thermal load 327.9 MJ per a day)

Adsorbent composition, wt. %		Maximal adsorption, A_{max} kg/kg	Adsorption heat ΔH_{ads}, kJ/kg	Mass of adsorbent M, kg	Volume of adsorbent V, m^3
Silica gel	Sodium acetate %				
20	80	0.557	1856.10	177	0.25
40	60	0.455	1517.07	216	0.3
60	40	0.353	1178.05	278	0.39
80	20	0.252	1099.11	298	0.41

Table 2

Results of calculation of adsorption heat and mass of composite adsorbents «silica gel – sodium sulphate» for inflow air warming (thermal load 327.9 MJ per a day)

Adsorbent composition, wt. %		Maximal adsorption, A_{max} kg/kg	Adsorption heat ΔH_{ads}, kJ/kg	Mass of adsorbent M, kg	Volume of adsorbent V, m^3
Silica gel	Sodium sulphate %				
20	80	1.055	3506	94	0.130
40	60	0.842	2807	117	0.162
60	40	0.628	2093	157	0.218
80	20	0.414	1380	238	0.330

Calculation results confirm that composites «silica gel – sodium acetate» are inferior in adsorption heat to composites «silica gel – sodium acetate» by a factor of 1.25 – 2.0. So, to support with the same heat load the more mass of «silica gel – CH_3COONa» is necessary as compared with composite adsorbents «silica gel – Na_2SO_4» (Table 1 and 2). So, to fulfill the same heat load mass and volume of composite «silica gel – sodium sulphate» is estimated to be half as much as compared with «silica gel – sodium acetate» with the same content of salt.

So, the composites containing 20 wt. % silica gel and 80 wt. % salts are suggested to use as an adsorptive materials. The weight of the composite «silica gel – sodium acetate» corresponding to the calculated thermal load is estimated at 177 kg and the volume is 0.25 m^3 (Table 1). So, according to an optimal option of installation four adsorptive regenerators, mass of this adsorbent per one regenerator is 45 kg. At the same time, for the same heat load mass of composite «silica gel – Na_2SO_4» of 94 kg is required (Table 2). Accordingly, when the same scheme of installation used, mass of composite «silica gel – Na_2SO_4» per one regenerator is 24 kg.

Then operating of regenerators based on «silica gel – Na_2SO_4» and «silica gel – CH_3COONa» was simulated. Results of mathematical modelling confirm that the temperature efficiency factor η_{tem} of both heat-moisture regenerators strongly depends on airflow rate (Fig. 4). When the rate increased, the temperature efficiency factor is decreased. It is explained by increasing of volume of inflowed air. Similarly, when switching over period (that is changing direction of flows) increased, amplitudes of time-temperature dependences on both cold and warm ends of the device are stated to be magnified. This results in decreasing values of η_{tem} (Fig. 4). Maximal values of temperature efficiency factors are observed at the airflow rates 0.22 – 0.32 m/s and switching over time at most of 5 – 10 min. Time of achieving of maximal adsorption is negligibly affected by switching over time of flows (Fig. 5). However, it is observed to strongly depend on airflow rates. Maximal time of achieving of maximal adsorption is stated at airflow rate of 0.22 m/s, it being stated of 125 and 135 hours for composite «silica gel – sodium acetate» and «silica gel – sodium sulphate».

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 158-168

Also, meteorological conditions affect the efficiency of adsorptive heat-moisture regenerator. For example, the external air temperature and temperature efficiency factor are increased simultaneously (Fig. 6). Obviously, time of achieving of the maximal adsorption is negligibly affected by the external air temperature. Decreasing the internal temperature leads to increasing the temperature efficiency factor (Fig. 7)

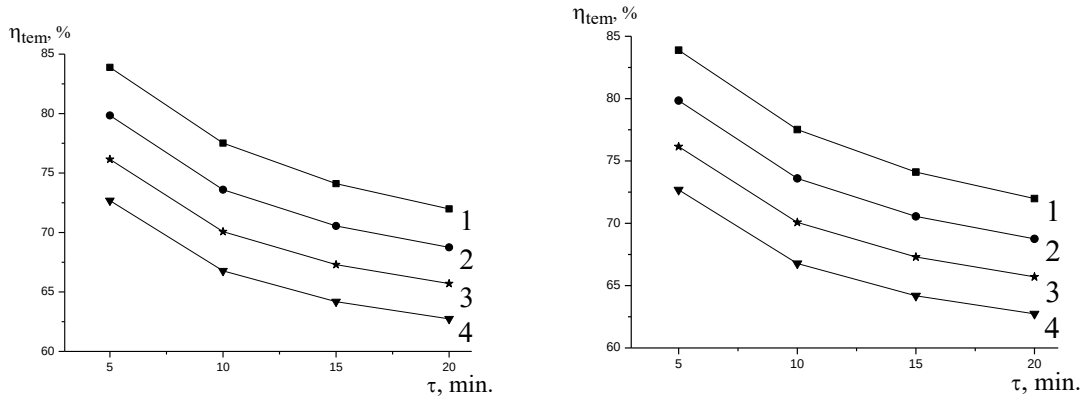


Fig. 4. Temperature efficiency factor vs. switching over time for adsorptive regenerator of heat and moisture based composite «silica gel – sodium sulphate» (A) and «silica gel – sodium acetate» (B). Air flow rate, m/s: 1 – 0.22; 2 – 0.32; 3 – 0.42; 4 – 0.52.

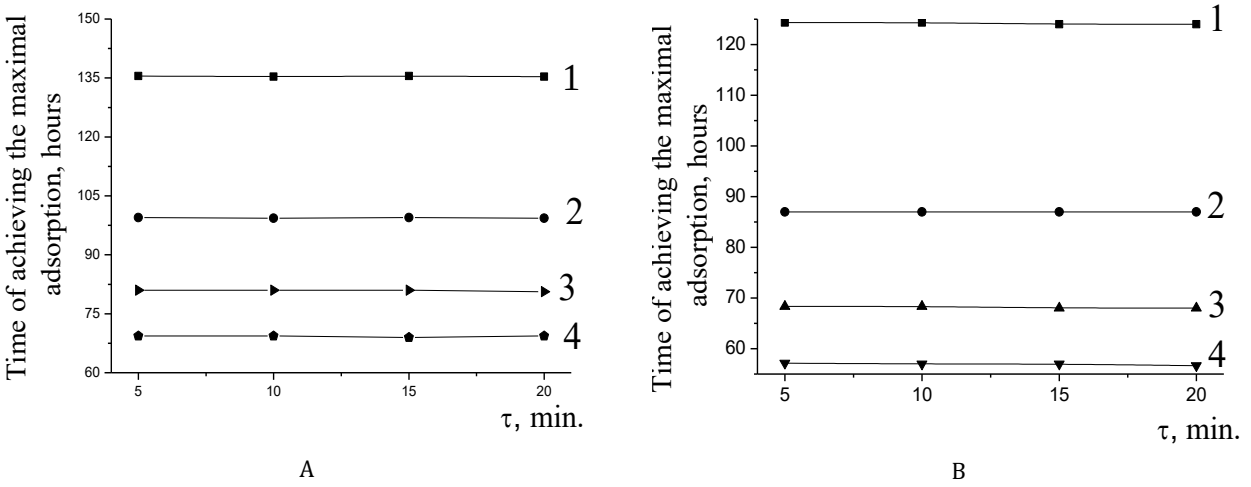


Fig. 5. Time of achieving the maximal adsorption vs. switching over time of adsorptive heat moisture regenerator based composite composite «silica gel – sodium sulphate» (A) and «silica gel – sodium acetate» (B). Air flow rate, m/s: 1 – 0.22; 2 – 0.32; 3 – 0.42; 4 – 0.52.

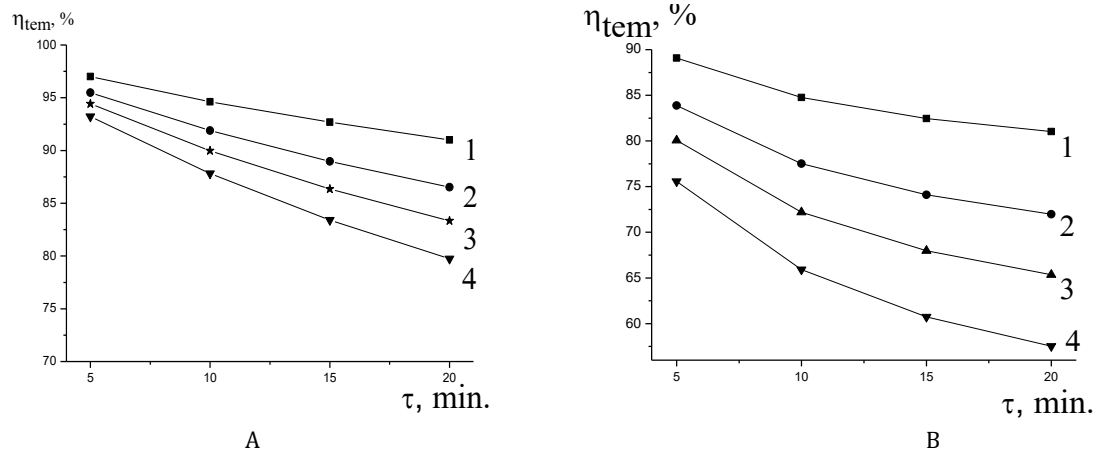


Fig. 6. Temperature efficiency factor vs. switching over time of adsorptive heat moisture regenerator based composite composite «silica gel – sodium sulphate» (A) and «silica gel – sodium acetate» (B) at the temperatures of external air, °C: 1 – –3; 2 – –9; 3 – –15; 4 – –25.

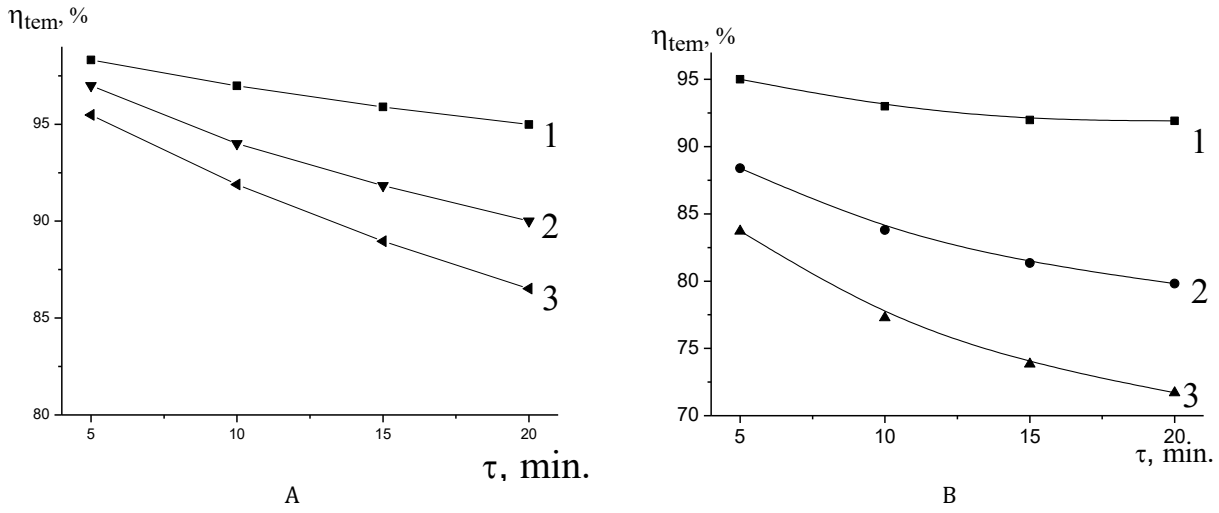


Fig. 7. Temperature efficiency factor vs. switching over time of adsorptive heat moisture regenerator based composite composite «silica gel – sodium sulphate» (A) and «silica gel – sodium acetate» (B) at the temperatures of internal air, °C: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25.

It should be noted that temperature efficiency factors of regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» are stated to exceed η_{tem} for devices based on «silica gel – sodium acetate» by at least 9 – 10 %. This difference becomes more significant at higher airflow rates, switching over times or internal temperature (Fig. 4, 6, 7). It appears to increase when external temperature decreased (Fig. 7)

Therefore, the correlation of the temperature efficiency factor and meteorological conditions were considered for regenerator based on composite «silica gel – sodium sulphate» (Fig. 8). Maximal values of temperature efficiency factor are observed at the external air temperature of – 5 – 0°C and internal air temperature of 15 – 16°C.

Conclusions

Regime of adsorptive heat-moisture regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» were compared in the conditions of ventilation systems of residential premises. An algorithm for calculation of temperature efficiency factor of adsorptive heat was suggested and confirmed by results of testing of the laboratory prototype.

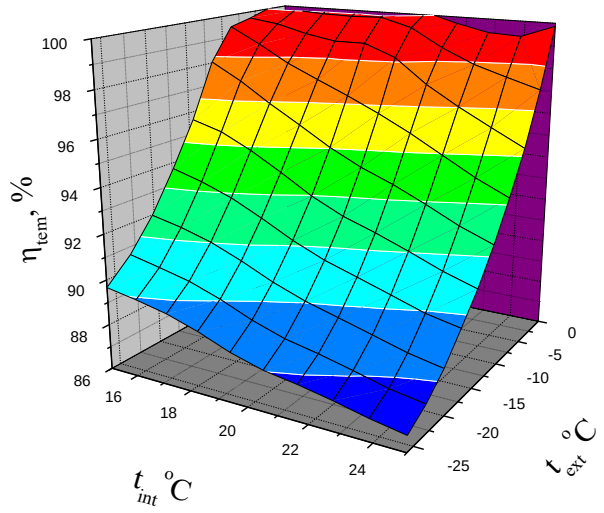


Fig. 8. 3D plot of temperature efficiency factor vs. internal and external temperatures for adsorptive heat-moisture regenerator based composite «silica gel – sodium sulphate»

Performance of heat-moisture regenerators based on composites «silica gel – Na_2SO_4» and «silica gel – CH_3COONa» is simulated in the conditions of typical residential premise. An

optimal composition of adsorbents is stated to be 20 % of silica gel and 80 % of salt, that is, sodium sulphate or sodium acetate. Due to the higher value of maximal adsorption composite «silica gel – Na_2SO_4» is shown to be required in half as much as compared with «silica gel – CH_3COONa».

Correlation of the operating processes parameters and efficiency factor of the temperature efficiency factor is shown. For both composites maximal values of temperature efficiency factors are stated at the airflow rates and switching over time of at most 0.22 – 0.32 m/s and 5 – 10 min. Nevertheless, regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» are in excess of at least 9 – 10 % of temperature efficiency factors as compared with devices based on «silica gel – sodium acetate».

Correspondence of efficiency of regenerators and meteorological conditions is revealed. Maximal values of temperature efficiency factor of regenerators based on composites «silica gel – sodium sulphate» are stated at the external air temperature of –5 – 0 °C and internal air temperature of 15 – 16 °C.

Acknowledgments

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (grant number 0119U002243).

Bibliography

[1] 2012 ASHRAE handbook Heating, Ventilating, And Air-Conditioning SYSTEMS AND EQUIPMENT. – Athlanta: ASHRAE, 2012. – 1081 p.

[2] Системы вентиляции и кондиционирования: теория и практика / В.А. Ананьев, Л.Н. Балуева, А.Д. Гальперин [и др.] – М.: Евроклимат, 2001. – 416 с.

[3] Коломієць О. В. Підвищення ефективності адсорбційних перетворювачів теплової енергії за рахунок використання нових композитних сорбентів "Силікагель-кристалогідрат": дисс. … канд. тех. наук: 01.09.2014: защищена 14.05.2015: затв. 14.05.2015 / Коломієць Олена Вікторівна; Дніпро УДХТУ. – Д., 2015. – 208 с.

[4] Elhelw M. Analysis of energy management for heating, ventilating and air-conditioning systems / M. Elhelw //Alexandria Engineering Journal. – 2016. – Vol. 55, N 2. – P. 22 – 30

[5] Mehta J. Fresh air dehumidification in a novel liquid desiccant-air contacting device / J. Mehta, H.S. Badrakia // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering. – 2014. – Vol. 11. – P. 79-82.

[6] Aman J. Residential solar air conditioning: Energy and exergy analyses of an ammonia – water absorption cooling system / J. Aman, D.S.-K, Ting, P. Henshaw, // Appl. Thermal Eng. – 2014. – Vol. 62. – P. 424–432

[7] Annual operating energy savings of liquid desiccant and evaporative-cooling assisted 100% outdoor air system / M. Kim, J. Park, M. Sung [et al.]// Energy Build. – 2014. – Vol. 76. – P. 538–550.

[8] Buker M. Recent developments in solar assisted liquid desiccant evaporative cooling technology—a review / M. Buker, S. Riffat // Energy Build. – 2015. – Vol. 96. – P. 95–108.

[9] Kim M. Simplified model for packed-bed tower regenerator in a liquid desiccant system / M. Kim, J. Park, J. Jeong // Appl. Therm. Eng. – 2015. – Vol. 89, № 5. – P. 717–726.

[10] Parametric simulation and experimental analysis of earth air heat exchanger with solar air heating duct / S. Jakhar, R. Misra, M.S. Soni, N. Gakkhar // Engineering Science and Technology, an International Journal. – 2016. – Vol. 19, N 2. – P. 1059–1066

[11] Данилевский, Л. Н. Системы принудительной вентиляции с рекуперацией тепловой энергии удаляемого воздуха для жилых зданий / Л. Н. Данилевский. – Минск, 2014. – 128 с.

[12] Балашов А. А. Проектирование систем отопления и вентиляции гражданских зданий: учебное пособие / А. А. Балашов, Н.Ю. Полунина. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2011. – 88 с.

[13] Experimental and numerical analysis on total heat recovery performance of an enthalpy wheel under high temperature high humidity working conditions / H. Fu, X. Liu, Y. Xie, Y. Jiang, // Applied Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 146. – P. 482–494

[14] Tu R. Performance comparison between enthalpy recovery wheels and dehumidification wheels / R. Tu, X.H. Liu, Y. Jiang, // Int. J. Refrig. – 2013. – Vol. 36. – P. 2308–2322.

[15] A CFD-based virtual test-rig for rotating heat exchangers /A. Corsini, G. Delibra, G. Di Meo [et al.] // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 82. –P. 245 – 251

[16] Tyfour W. R. Design and testing of a ready-to-use standalone hot air space heating system / W. R. Tyfour, G. Tashtoush, A. Al-Khayyat // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 74. – P. 1228 – 1238

[17] Manyumbua E. Simple mathematical modeling and simulation to estimate solar-regeneration of a silica gel bed in a naturally ventilated vertical channel for Harare, Zimbabwe / E. Manyumbua, V. Martin, T. Fransson // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 57. –P. 1733 – 1742

[18] Aristov Y.I. VENTIREG—A New Approach to Regenerating Heat and Moisture in Dwellings in Cold Countries / Y.I. Aristov // Desiccant Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems. – Singapore: Springer, 2017. – P. 8–107.

[19] Aristov Y.I. New approach to regenerating heat and moisture in ventilation systems. 1. Laboratory prototype / Yu. I. Aristov, I. S. Mezentsev, V. A. Mukhin // J. Eng. Thermophys. – 2006. – № 79. – P. 143–150.

[20] Aristov Y.I. New approach to regenerating heat and moisture in ventilation systems. 2. Prototype of real unit / Y.I. Aristov, I.S. Mezentsev, V.A. Mukhin // J. Eng. Thermophys. – 2006. – № 79. – P. 151–157.

[21] Performance characteristics of adsorptive regenerator of low-potential heat and moisture based on composite adsorbents 'silica gel – sodium sulphate' synthesized by sol – gel method / E.A. Belyanovskaya, R.D.

Lytovchenko, K.M. Sukhyy [et al.] // Наукові праці ОНАХТ. – 2018. – Т. 82, вип. 1. – P. 37 – 41.

[22] The study of properties of composite adsorptive materials "silica gel – crystalline hydrate" for heat storage devices / Sukhyy K., Belyanovskaya E., Kovalenko V. [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 91, № 1. – P. 52 – 58.

[23] Structure and Adsorption Properties of the Composites 'Silica Gel – Sodium Sulphate', obtained by Sol – Gel Method / K.M. Sukhyy, E.A. Belyanovskaya, Ya.N. Kozlov [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2014. – Vol. 64. – P. 408 – 412.

[24] Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale / L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael [et al.] // Applied Energy. – 2017. – Vol. 190. – P. 920–948.

[25] The impact of adsorbate density models on the simulation of water sorption on nanoporous materials for heat storage / T. Nagel, S. Beckert, N. Böttcher [et al.] // Applied Energy. – 2016. – Vol. 178. – P. 323–345

[26] Grekova A. D. Composite "LiCl/vermiculite" as advanced water sorbent for thermal energy storage / A. D. Grekova, L. G. Gordeeva, Y. I. Aristov // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 124. – P. 1401–1408.

[27] Cabeza L. F. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage / L. F. Cabeza, A. Solé, C. Barreneche // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 110. – P. 3–39.

[28] Sukhyy K.M. Design and performance of adsorptive transformers of heat energy / K.M. Sukhyy, E.A. Belyanovskaya, E.V. Kolomiyets – Riga, Latvia: LAP Lambert Academic Publishing, 2018. – 117 p.

References

[1] 2012 ASHRAE HANDBOOK Heating, Ventilating, And Air-Conditioning SYSTEMS AND EQUIPMENT (2012) Athlanta, USA: ASHRAE

[2] Ananyev, V.A., Baluyeva, L.N., Galperin, A.D., Gorodov A.K., Yereomin M.Y., Zvyagintseva S.M., Murashko V.P., Sedykh I.V. (2001). [*Ventilation and conditioning systems: theory and practice*]. Moskow, Russia: Yevroklimat, (in Russian)

[3] Kolomiyets O.V. (2015) Pidvyshchennya efektyvnosti adsorbtsiynykh peretvoryuvachiv teplovoyi enerhiyi za rakhunok vykorystannya novykh kompozytnykh sorbentiv (Cand. thech. sciences). Retrieved from Dissertations and Theses database. (UMI No. PA430247)

[4] Elhelw, M. (2016) Analysis of energy management for heating, ventilating and air-conditioning systems. *Alexandria Engineering Journal*. 55(2), 22–30 http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.02.021

[5] Mehta, J., Badrakia, H.S. (2014). Fresh air dehumidification in a novel liquid desiccant-air contacting device. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 11, 79–82. https://doi.org/10.9790/1684-11447982.

[6] Aman, J., Ting, D.S.-K, Henshaw, P. (2014): Residential solar air conditioning: Energy and exergy analyses of an ammonia – water absorption cooling system. *Appl. Thermal Eng.* 62, 424–432. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.006

[7] Kim, M., Park, J., Sung, M., Choi, A., Jeong, J. (2014): Annual operating energy savings of liquid desiccant and evaporative-cooling assisted 100% outdoor air system, *Energy Build.* 76, 538–550. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.03.006

[8] Buker, M., Riffat, S. (2015): Recent developments in solar assisted liquid desiccant evaporative cooling technology—a review, *Energy Build*. 96, 95–108. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.03.020

[9] Kim, M., Park, J., Jeong, J. (2015): Simplified model for packed-bed tower regenerator in a liquid desiccant system. *Appl. Therm. Eng. 89*(5), 717–726. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.06.057

[10] Jakhar, S., Misra, R., Soni, M.S., Gakkhar, N. (2016). Parametric simulation and experimental analysis of earth air heat exchanger with solar air heating duct. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 19(2), 1059–1066 http://dx.doi.org/10.1016/j.jestch.2016.01.009

[11] Danilevskiy, L. N. (2014). [*Systems of artificial ventilation with recuperation of heat energy of outflowing air for residential premises*]. Minsk, Byelorussia (in Russian).

[12] Balashev, A. A., Polunina, N. Yu. (2011). [Systems engineering for heating and ventilation of civil buildings]. Tambov, Russia. (in Russian).

[13] Fu, H., Liu, X., Xie, Y., Jiang, Y. (2019). Experimental and numerical analysis on total heat recovery performance of an enthalpy wheel under high temperature high humidity working conditions. *Applied Thermal Engineering*. *146*, 482–494. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.10.026

[14] Tu, R. Liu, X.H., Jiang, Y. (2013). Performance comparison between enthalpy recovery wheels and dehumidification wheels, *Int. J. Refrig.*, 36, 2308–2322. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.014

[15] Corsini, A., Delibra, G., Di Meo, G., Martinia M., Rispolia, F., Santoriello, A. (2015). A CFD-based virtual test-rig for rotating heat exchangers. *Energy Procedia*. *82*, 245–251. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.029

[16] Tyfour, W. R., Tashtoush, G., Al-Khayyat, A. (2015). Design and testing of a ready-to-use standalone hot air space heating system. *Energy Procedia*. 74, 1228 – 1238 https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.767

[17] Manyumbua, E., Martin, V., Fransson, T. (2014). Simple mathematical modeling and simulation to estimate solar-regeneration of a silica gel bed in a naturally ventilated vertical channel for Harare, Zimbabwe. *Energy Procedia*. 57, 1733–1742. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.162

[18] Aristov, Y.I. (2017). VENTIREG—A New Approach to Regenerating Heat and Moisture in Dwellings in Cold Countries. In: *Desiccant Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems* (pp. 87–107). Springer, Singapore. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-3047-5_4.

[19] Aristov, Yu.I., Mezentsev, I.S., Mukhin, V.A. (2006): New approach to regenerating heat and moisture in

ventilation systems. 1. Laboratory prototype. *Eng. Thermophys.* 79, 143–50. http://dx.doi.org/10.1007/s10891-006-0137-7

[20] Aristov, Yu.I., Mezentsev, I.S., Mukhin, V.A. (2006): New approach to regenerating heat and moisture in ventilation systems. 2. Prototype of real unit. *J. Eng. Thermophys*. 79. 151–157.

[21] Belyanovskaya, E.A., Lytovchenko, R.D., Sukhyy, K.M., Sukhyy, M.P., Gubinskyi, M.V. (2018). Performance characteristics of adsorptive regenerator of low-potential heat and moisture based on composite adsorbents 'silica gel – sodium sulphate' synthesized by sol – gel method. *Scientific works*. *82*(1), 37–41. http://dx.doi.org/10.15673/swonaft.v82i1.1003

[22] Sukhyy K., Belyanovskaya E., Kovalenko V., Kotok V., Sukhyy M., Kolomiyets E., Gubynskyi M., Yeromin O., Prokopenko O. (2018). The study of properties of composite adsorptive materials "silica gel – crystalline hydrate" for heat storage devices. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 91(1). 52–58. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123896

[23] Sukhyy K.M., Belyanovskaya E.A., Kozlov Ya.N., Kolomiyets E.V., Sukhyy M.P. (2014) Structure and Adsorption Properties of the Composites 'Silica Gel – Sodium Sulphate', obtained by Sol – Gel Method. *Applied Thermal Engineering*, *64,* 408–412. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.013

[24] Scapino L., Zondag H. A., Van Bael J., Diriken J., Rindt C. C. M. (2017) Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale. *Applied Energy*, 190. 920–948. http://doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.148

[25] Nagel, T., Beckert, S., Böttcher, N., Gläser R., Kolditz, O. (2016). Multi-physical continuum models of thermochemical heat storage and transformation in porous media and powder beds – A review. *Applied Energy*, 178, 323–345. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.051

[26] Grekova, A. D., Gordeeva, L. G., Aristov, Y. I. (2017) Composite "LiCl/vermiculite" as advanced water sorbent for thermal energy storage. Applied Thermal Engineering, 124, 1401–1408. http://doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.122

[27] Cabeza, L. F., Solé, A., Barreneche, C. (2017). Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage. *Renewable Energy*, 110, 3–39. http://doi: 10.1016/j.renene.2016.09.059

[28] Sukhyy, K.M., Belyanovskaya, E.A., Kolomiyets, E.V. (2018). *Design and performance of adsorptive transformers of heat energy*. Riga, Latvia: LAP Lambert Academic Publishing.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 169-178

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 662.2.032

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF NITRATION OF STARCH WITH NITROGEN-SULFUR ACID MIXTURE

Vladimir K. Lukashov, Vita I. Sereda, Sergey D. Tishchenko

Shostka Institute of Sumy State University,
st. Gagarin, 1, Shostka Sumy region, 41100, Ukraine
Received 2019; accepted 2019; available online 2019

Abstract

To establish patterns of starch nitration process, allowing to justify the choice of the composition of the nitrating mixture and the regime parameters of nitration. The degree of nitration was expressed in terms of the nitrogen content in the resulting starch nitrate, which was determined by the ferrosulfate method. It also carried out an assessment of the surface state of the starch grains and starch nitrate at a 300-fold magnification using an optical microscope. It was established that the dependences of the nitrogen content in starch nitrate on the composition of the nitrating mixture and the operating parameters of the process pass through maxima. At certain values of the composition of the nitrous mixture, the nitration process is disturbed, which is associated with side reactions. When starch is nitrated with a nitrogen-sulfuric acid mixture, the resulting starch nitrate retains the granular structure of the original starch, but characteristic defects are formed on the surface of its grains. The maximum nitrogen content in starch nitrate is achieved at $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$, a water concentration in the nitrating mixture 8 – 10 %, temperature 35 – 40 °C, nitration time 30 – 35 minutes and nitration module 30–40. The ratio of the rates of the nitration process and side reactions determines the stability of the nitration process. It is broken when $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0.5$ and $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$ as well as when the concentration of water in the nitrous mixture $C_{H2O} \geq 20$ %. The surface defects of starch nitrate grains are associated with dissolution and extraction into a nitrating mixture of amylose nitrate, as a result of which one should expect changes in the internal structure of starch nitrate grains.

Keywords: nitration; starch; starch nitrate; amylose nitrate; nitrogen content; acid hydrolysis.

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ НИТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ АЗОТНО-СІРЧАНОКИСЛОТНОЮ СУМІШШЮ

Володимир К. Лукашов, Віта І. Середа, Сергій Д. Тищенко

Шосткинський інститут Сумського державного університету,
вул. Гагаріна, 1, г. Шостка Сумська обл., 41100, Україна

Анотація

В статті представлені результати експериментального дослідження процесу нітрування картопляного крохмалю, метою якого було встановлення його закономірностей, що дозволяють обґрунтувати вибір режимів технології виготовлення вибухової речовини – нітрату крохмалю. Показано, що залежності вмісту Нітрогену в нітраті крохмалю, що отримується, від вмісту нітруючої суміші та режимних параметрів процесу нітрування характеризуються наявністю максимумів, які обумовлені протіканням побічних реакцій. Особливістю залежності вмісту Нітрогену від складу нітруючої суміші є порушення процесу нітрування при певному масовому співвідношенні кислот і концентрації води в нітруючій суміші, що пов'язано із розчиненням крохмалю та його гідролізом. Одержаний нітрат крохмалю зберігає зернисту структуру вихідного крохмалю, але у процесі нітрування змінюється стан поверхні зерен. На ній утворюються характерні дефекти, які свідчать про зміну внутрішньої структури зерен у результаті екстрагування нітрату амілози сульфатною кислотою з аморфних областей зерен. Передбачається, що така зміна внутрішньої структури може визначати характеристики кінцевого продукту, а присутність розчиненого нітрату амілози у відпрацьованій нітруючій суміші необхідно враховувати при її регенерації.

Ключові слова: нітрування; крохмаль; нітрат крохмалю; нітрат амілози; вміст Нітрогену; кислотний гідроліз.

Corresponding author: e-mail address: vitalina.onda@gmail.com
© *2019* Oles Honchar Dnipro National University
doi:10.15421/081918

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 169-178

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НИТРОВАНИЯ КРАХМАЛА АЗОТНО-СЕРНОКИСЛОТНОЙ СМЕСЬЮ

Владимир К. Лукашев, Вита И. Середа, Сергей Д. Тищенко

Шосткинский институт Сумского государственного университета, ул. Гагарина, 1, г. Шостка Сумской обл., 41100, Украина

Аннотация

В статье представлены результаты экспериментального исследования процесса нитрования картофельного крахмала, целью которого являлось установление закономерностей, позволяющих обосновать выбор режимов технологии изготовления взрывчатого вещества – нитрата крахмала. Показано, что зависимости содержания азота в получаемом нитрате крахмала от состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса нитрования характеризуются наличием максимумов, которые обусловлены протеканием побочных реакций. Особенностью зависимостей содержания азота от состава нитрующей смеси является также нарушение процесса нитрования при определенном массовом отношении кислот и концентрации воды в нитрующей смеси, что связано с растворением крахмала и его гидролизом. Получаемый нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но в процессе нитрования изменяется состояние поверхности зерен. На ней образуются характерные дефекты, которые свидетельствуют об изменении внутренней структуры зерен в результате экстрагирования нитрата амилозы серной кислотой из аморфных областей зерен. Предполагается, что такое изменение внутренней структуры может влиять на характеристики конечного продукта, а присутствие растворенного нитрата амилозы в отработанной нитрующей смеси необходимо учитывать при ее регенерации.

Ключевые слова: нитрование; крахмал; нитрат крахмала; нитрат амилозы; содержание азота; кислотный гидролиз.

Введение

Сырьем для изготовления большинства видов порохов служит целлюлоза – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из остатков глюкозы. В результате полимераналогичного превращения (нитрования) целлюлозы получают нитраты целлюлозы, из которых после пластификации растворителями формируют пороховые элементы с заданными характеристиками.

Известно высокомолекулярное соединение, структурной единицей (мономерным звеном) которого также является глюкоза и, соответственно, имеющее такой же химический состав, что и целлюлоза – это крахмал. Несмотря на высокую пищевую ценность, крахмал все больше используется для технических целей [1–6]. Его нитрование приводит к образованию нитрата крахмала – высокомолекулярного взрывчатого вещества, по своим характеристикам близкого к нитратам целлюлозы. По имеющимся сведениям, нитрат крахмала применяется в США для производства взрывчатых составов бризантного типа и порохов [7]. В указанной работе рассматриваются ряд методов получения нитрата крахмала обработкой крахмала: смесью азотной кислоты с растворенным в ней азотным ангидридом; смесью азотной кислоты с раствором азотного ангидрида в хлороформе; смесью азотной и фосфорной кислот; азотной кислотой с растворенным в ней фосфорным ангидридом. Однако в производстве применяется только нитрующая смесь азотной и серной кислот. Другие методы из-за таких недостатков, как высокая стоимость компонентов, отсутствие технологии регенерации отработанной нитрующей смеси и др., не имеют практического значения. В работе [8] дан обзор технологий нитрования крахмала с конкретными режимами. В то же время в рассмотренных литературных источниках отсутствуют сведения о закономерностях процесса нитрования, обосновывающих эти режимы. Тем более, что в разных источниках режимы различаются. Нет сведений о связи механизма нитрования со структурой крахмальных зерен.

В Украине отсутствует сырьевая база целлюлозы, необходимая для изготовления нитратов целлюлозы, но имеется развитое производство крахмала. Информации о процессе нитрования крахмала в литературных источниках недостаточно для разработки технологии производства нитрата крахмала. В первую очередь, это относится к обоснованию выбора состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса нитрования, обеспечивающих необходимое содержание азота в нитрате крахмала, а соответственно, его энергетические характеристики.

Цель данной работы – установить закономерности процесса нитрования крахмала, позволяющие обосновать выбор состава нитрующей смеси и режимных параметров нитрования.

Согласно современным представлениям, процесс нитрования органических соединений, содержащих гидроксильные группы (спирты, полисахариды) представляют собой реакцию О-нитрования [9; 10]. Ее механизм основан на существовании в нитрующей смеси реакционно-активных катионов нитрония NO_2^+, которые замещают атомы водорода в гидроксильных группах. В качестве источника катионов нитрония, как правило, выступает азотная кислота. Но использование только одной азотной кислоты не дает высокозамещенных продуктов нитрования. Поэтому при изготовлении нитрующих смесей к азотной кислоте добавляют более сильную кислоту, обычно серную, которая способствует образованию катионов нитрония и связывает реакционную воду [11; 12]. При таком составе нитрующей смеси нитрование сопровождается побочными реакциями, в первую очередь – кислотным гидролизом, а также реакциями окисления и нитрования образующихся продуктов и примесей, содержащихся в исходном крахмале [11]. Эти реакции оказывают существенное влияние на основной процесс нитрования.

Процесс нитрования определяется не только свойствами нитрующей смеси. На него влияют условия проведения, а также особенности взаимодействия нитрующей смеси с объектом нитрования. Последнее подтверждается, например, тем, что низкомолекулярные спирты нитруются относительно короткое время, тогда как при нитровании целлюлозы для доведения процесса до состояния равновесия требуются не только десятки минут, но даже десятки часов [11]. Это обусловлено таким осложняющим фактором, как структура целлюлозы [13; 14].

По своей структуре крахмал в значительной степени отличается от целлюлозы. Если целлюлоза имеет волокнистую структуру, что связано с линейностью макромолекул и фибриллярным строением надмолекулярных образований, то крахмал представляет собой зерна (гранулы), состоящие из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина, имеющих соответственно линейные и разветвленные макромолекулы. Оба полисахарида формируют структуру зерен крахмала, которая состоит из чередующихся концентрических слоев (колец роста) разной плотности и кристалличности [15–17]. Причем предполагается, что их кристалличность связана с характером разветвлений молекулярных цепей амилопектина. Короткие цепи в его молекуле образуют двойные спирали, которые формируют кристаллические ламели (кристаллиты). Зоны ответвлений этих цепей с участием цепей амилозы образуют аморфные области зерен [17–21].

Такая структура крахмала определяет механизм его взаимодействия с химическими агентами [17; 18; 22–25]. Аморфные области в первую очередь подвергаются действию химического агента, так эти области более доступны. Для проникновения в кристаллические области требуется предварительное набухание крахмальных зерен. В результате набухания происходит разрыхление плотно упакованных полимерных цепей, и эти области становятся доступными для реагента.

В соответствии с такими представлениями, при взаимодействии крахмала с нитрующей смесью содержащиеся в ней катионы нитрония сначала поступают в аморфные области. Их проникновение в области повышенной кристалличности возможно после поступления туда носителя катионов нитрония, способного нарушить связи между макромолекулами. На основании данных по нитрованию целлюлозы можно утверждать, что такими носителями могут быть серная, фосфорная, трифторуксусная кислоты, а также органические растворители [8; 26; 27]. Практическое значение, как указывалось выше, имеет серная кислота. Следует ожидать, что явления, которые протекают при взаимодействии крахмала с нитрующей смесью, могут приводить к образованию структуры зерен нитрата крахмала, отличающейся от структуры зерен исходного крахмала.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе были поставлены следующие задачи исследования:

– установить влияние состава нитрующей смеси на содержание азота в получаемом нитрате крахмала;

– определить зависимость содержания азота в нитрате крахмала от режимных параметров процесса нитрования;

– оценить изменение структуры крахмальных зерен в процессе нитрования.

Методика исследования

Экспериментальные исследования процесса нитрования крахмала проводили с

использованием кислотной смеси разного состава, которую готовили из 98 %-ной азотной и 96 %-ной серной кислот с добавлением при необходимости воды. Состав смеси характеризовали массовым соотношением H_2SO_4/HNO_3 и начальной массовой долей (концентрацией) воды, которые в опытах изменяли соответственно от 0 до 10 и от 4.3 % до 20 %.

Для нитрования использовали картофельный крахмал ДСТУ 4286-2004 (изготовитель ТОВ «Олимп», г. Харьков). Перед нитрованием, с целью удаления жировых примесей и пектиновых веществ, крахмал промывали сначала слабым содовым раствором (0.25 %), затем дважды водой при комнатной температуре. Промытый крахмал сушили при температуре 50–55 °С до установления постоянной массы. Нитрование крахмала осуществляли в условиях перемешивания при заданном составе нитрующей смеси и значениях режимных параметров: температуры, модуля (отношения массы нитрующей смеси к массе крахмала) и времени нитрования. Значения режимных параметров изменяли: температуры – от 4 °С до 60 °С; модуля – от 5 до 60, времени нитрования – от 300 с (5 мин) до 4800 с (1 ч 20 мин). После завершения процесса нитрования реакционную смесь выливали в воду, объем которой пятикратно превышал объем кислотной смеси, перемешивали и отстаивали. Затем избыток воды сливали, доливали свежей водой до первоначального объема и полученный нитрат крахмала подвергали стабилизации с целью обеспечения его химической стойкости. Стабилизация заключалась в кипячении в течение 4-х часов, промывке сначала горячей (при температуре 80–90 °С), затем холодной водой при комнатной температуре, кипячении в слабом содовом растворе (0.1 %) в течении такого же времени с последующей промывкой горячей и холодной водой. Промытый нитрат крахмала сушили в присутствии лакмусовой бумаги до постоянной массы при температуре 50–60 °С и анализировали на содержание азота. Для анализа использовали ранее разработанную методику, основанную на ферросульфатном методе [28]. Относительная погрешность анализа составляла 3 %. Наряду с определением содержания азота проводили оценку состояния поверхности зерен при 300-кратном увеличении с помощью оптического микроскопа XJP-146 TP (Китай) с цифровой видеокамерой DSM130.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние состава нитрующей смеси на содержание азота в нитрате крахмала. Результаты данного исследования показали, что с увеличением массового отношения серной и азотной кислот в нитрующей смеси (рис. 1) содержание азота в нитрате крахмала сначала повышается, достигает максимального значения при $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$, затем снижается.

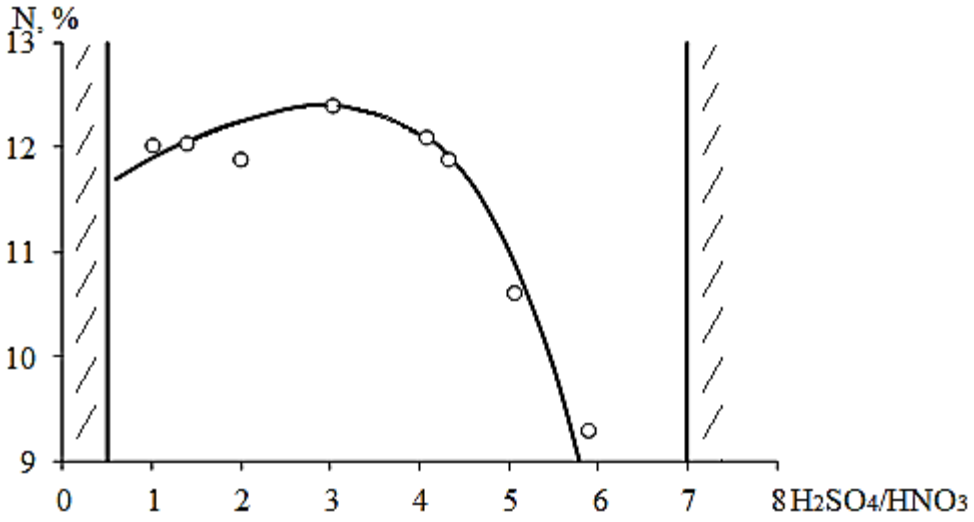


Fig. 1. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate on the mass ratio of acids in the nitrating mixture
Рис. 1. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от массового соотношения кислот в нитрующей смеси

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 169-178

Эта зависимость получена в условиях постоянной начальной массовой доли воды в нитрующей смеси, а также постоянных температуре нитрующей смеси, модуле нитрования и времени нитрования, равных соответственно $C_{H2O} = 4.3$ %, t = 40°C, μ = 40, τ = 3600 с.

Установлено, что особенностью зависимости содержания азота в нитрате крахмала от массового отношения кислот в нитрующей смеси, кроме наличия максимума, является также нарушение процесса нитрования при значениях $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0.5$ и $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$.

В первом случае наблюдалось слипание зерен крахмала в один большой ком при недостаточной интенсивности перемешивания или образование крупных агломератов при интенсивном перемешивании, что затрудняло доступ нитрующей смеси внутрь зерен. Это явление связано с тем, что азотная кислота при достижении определенной концентрации в нитрующей смеси (в данных опытах равной 63 %) растворяет крахмал. Сначала растворялись поверхностные слои зерен, что и приводило их к слипанию. Увеличение концентрации азотной кислоты в нитрующей смеси ускоряет продвижение зоны растворения (пластификации) внутрь зерен. Это подтверждается тем, что при отношении $H_2SO_4/HNO_3 = 0$ (присутствует только азотная кислота) крахмал полностью растворялся и процесс нитрования протекал в гомогенной среде с образованием раствора нитрата крахмала. Введение этого раствора в большое количество воды приводило к осаждению нитрата крахмала в виде рыхлой массы, содержание азота в которой при тех же параметрах процесса нитрования составило 12.15 % ± 0.4 %.

При значениях $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$ крахмал также переходил в раствор, но без предварительного слипания частиц. Введение полученного раствора в большое количество воды не приводило к образованию осадка твердой фазы. Такой характер взаимодействия крахмала с нитрующей смесью можно объяснить тем, что крахмал в этом случае подвергался гидролитической деструкции без нитрования. Так как гидролиз проходил в среде высококонцентрированных кислот в условиях недостатка воды (≈ 4.3 %), эта реакция не доходила до конца, а образовавшиеся продукты оставались в растворе и при введении в воду.

Очевидно, что гидролиз в процессе нитрования крахмала протекает во всем диапазоне изменения массового отношения кислот, но при малых значениях этого отношения его скорость меньше скорости нитрования. Высокая скорость нитрования в этих условиях связана с присутствием в определенном количестве нитрующей смеси серной кислоты, которая способствует образованию катионов нитрония в результате ее взаимодействия с азотной кислотой. С увеличением количества серной кислоты в нитрующей смеси снижается относительное содержание в ней азотной кислоты и, соответственно, снижается концентрация катиона нитрония, а также, по аналогии с нитратами целлюлозы, повышается скорость гидролиза [11]. Таким образом, наличие максимума на кривой зависимости содержания азота в нитрате крахмала от соотношения кислот (рис. 1) можно объяснить разными скоростями протекания двух основных реакций: нитрования и кислотного гидролиза.

Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от начальной массовой доли воды в нитрующей смеси также имеет экстремальный характер, максимум достигается при 8–10 % воды (рис. 2).

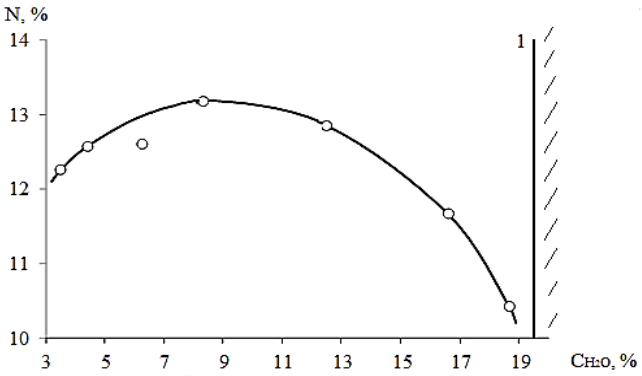


Fig. 2. The dependence of nitrogen content in starch nitrate on the initial mass fraction of water in the nitrating mixture

Рис. 2. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от начальной массовой доли воды в нитрующей смеси

При массовой доле воды в нитрующей смеси 20 % из-за сильного разбавления азотной кислоты процесс нитрования не идет. Полученный раствор при осаждении в воду не дает твердой фазы, что позволяет также предположить протекание гидролиза крахмала в этих условиях с образованием растворимых продуктов. Но в данном случае гидролиз отличается от предыдущего тем, что он протекает в условиях разбавления

кислотной смеси при постоянном соотношении кислот (H_2SO_4/HNO_3 = 3.0).

Наличие максимума на кривой зависимости, представленной на рисунке 2, так же, как и в предыдущем случае, свидетельствует о конкурентном протекании реакций нитрования и гидролиза. При малом содержании воды некоторое увеличение ее массовой доли в нитрующей смеси облегчает диссоциацию азотной кислоты и повышает концентрацию катионов нитрония. Это приводит к увеличению скорости нитрования и повышению содержания азота в нитрате крахмала. Однако после достижения критического значения массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение концентрации катионов нитрония в результате разбавления смеси. Соответственно скорость нитрования уменьшается и увеличивается скорость гидролиза – содержание азота в нитрате крахмала снижается.

Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от режимных параметров процесса нитрования. Данное исследование проводили при постоянном составе нитрующей смеси, который соответствовал соотношению кислот в смеси H_2SO_4/HNO_3 = 3.0 и массовой доле воды C_{H2O} = 4.3 %. Каждый режимный параметр изменяли при постоянных значениях остальных.

Полученные экспериментальные данные показали (рис. 3), что с увеличением температуры нитрующей смеси содержание азота в нитрате крахмала растет, а после достижения t ≈ 35–40 °C снижается

Такой характер этой зависимости объясняется увеличением с ростом температуры скоростей как основной реакции нитрования, так и последующих побочных реакций (окисления, гидролиза, сульфирования и др.). Увеличение скорости побочных реакций приводит к нецелевому расходу компонентов нитрующей смеси, а соответственно, к снижению содержания азота в нитрате крахмала. Побочные реакции при нитровании хорошо изучены в применении к нитратам целлюлозы и освещены в литературе, например, [11; 26].

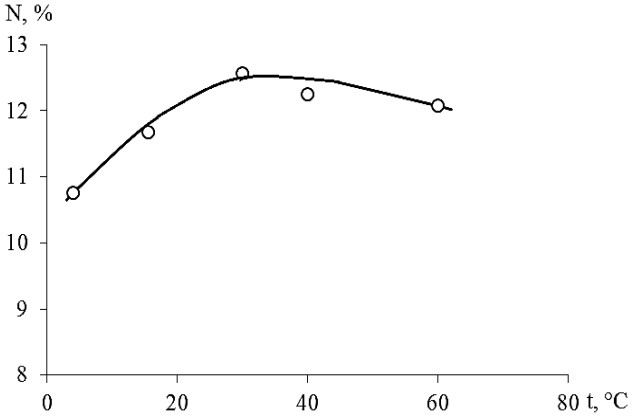


Fig. 3. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate on the temperature of the nitrating mixture
Рис. 3. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от температуры нитрующей смеси

Продолжительность нитрования влияет на содержание азота в нитрате крахмала следующим образом: в начальный момент процесс протекает быстро, затем замедляется. В течение (первых) 5–6 минут в условиях проведения данных опытов содержание азота достигало 11 %, за следующие 20–30 минут оно приближалось к 13 %, после чего дальнейшее нитрование приводило к медленному падению содержания азота (рис. 4).

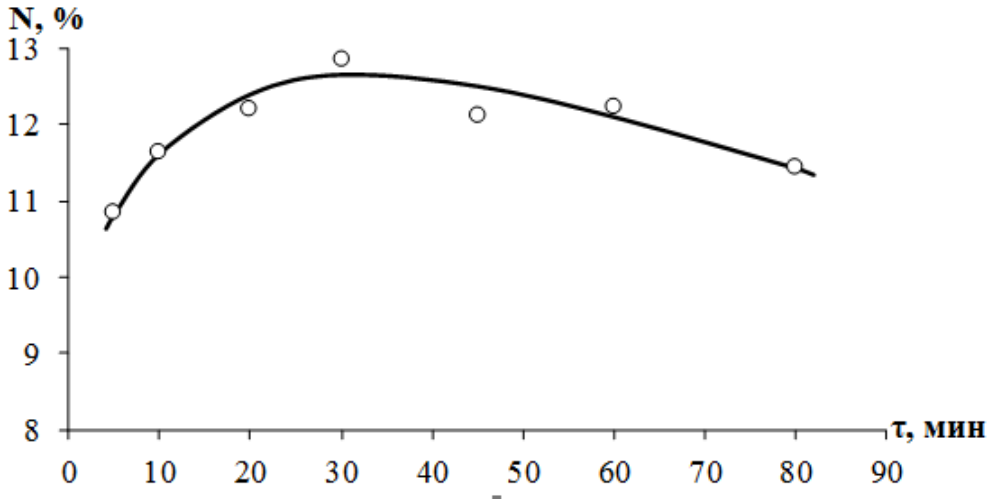


Fig. 4. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate from the time of nitration
Рис. 4. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от времени нитрования

Зависимость содержания азота от времени нитрования можно объяснить обратимостью реакции нитрования с увеличением в ней содержания воды, в результате гидролиза нитрата крахмала при его длительном контакте с кислотной смесью. Из полученных данных следует, что оптимальное время нитрования крахмала составляет 30–35 минут при модуле 40.

С увеличением модуля нитрования содержание азота в нитрате крахмала сначала растет, в условиях проведенных опытов достигая примерно 12.5 %, затем, когда модуль становится равным 30 – 40, начинает падать (рис. 5).

Данная зависимость объясняется тем, что с увеличением модуля нитрования возрастает количество нитрующей смеси, в том числе и азотной кислоты, приходящееся на единицу массы нитруемого крахмала. Это сначала повышает скорость нитрования, но затем, при большом количестве кислотной смеси, начинает проявляться ее окисляющее действие, а возрастающее количество воды, поступающей с кислотной смесью, усиливает гидролиз образующегося нитрата крахмала.

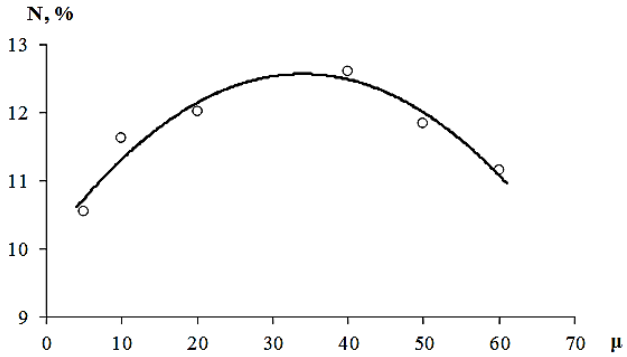


Fig. 5. Dependence of nitrogen content in starch nitrate on the value of the nitration modulus

Рис. 5. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от величины модуля нитрования

Изменение структуры крахмальных зерен при нитровании. Микроскопический анализ показал, что получаемый в результате нитрования нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но изменяется состояние поверхности зерен. Характер изменений зависит от условий нитрования. Наибольшее влияние на состояние поверхности оказывает соотношение кислот в нитрующей смеси.

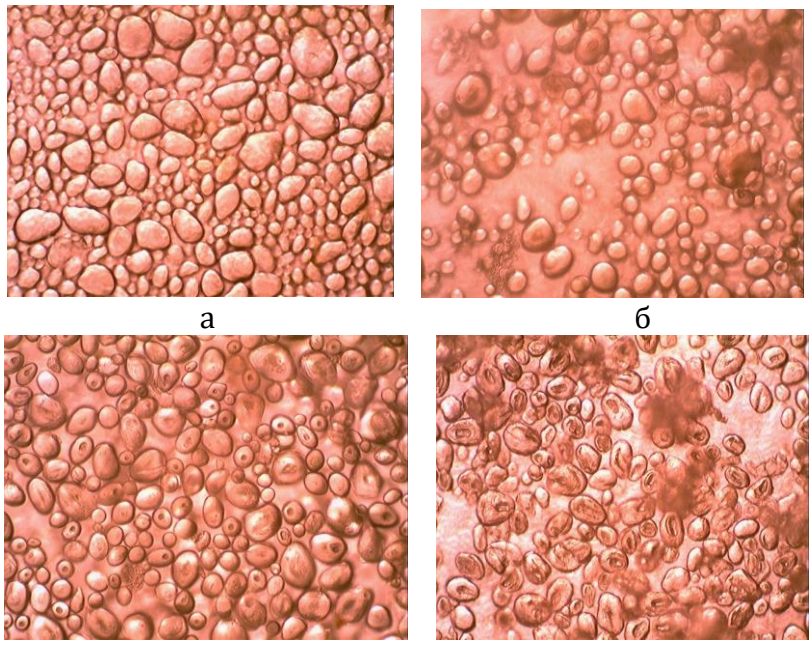


Fig. 6. Dependence of the state of the starch nitrate grains surface on the composition of the nitrating mixture (C_{H2O} = 43 %, t = 40 °C, μ = 40, τ = 1 hour): a is the original starch; b - starch nitrate at H_2SO_4/HNO_3 = 1.0; (C_{H2SO4} = 47.9 %); c - H_2SO_4/HNO_3 = 2.0; (C_{H2SO4} = 63.4 %); g –H_2SO_4/HNO_3 = 3.0; (C_{H2SO4} = 72.0 %)

Рис. 6. Зависимость состояния поверхности зерен нитрата крахмала от состава нитрующей смеси (C_{H2O} = 43 %, t = 40 °C,μ = 40, τ = 1 час): а – исходный крахмал; б – нитрат крахмала при H_2SO_4/HNO_3=1.0; (C_{H2SO4} = 47.9 %); в – H_2SO_4/HNO_3 = 2.0; (C_{H2SO4} = 63.4 %); г –H_2SO_4/HNO_3 = 3.0; (C_{H2SO4} = 72.0 %)

На рис. 6 представлено сопоставление микрофотографий зерен исходного крахмала и нитрата крахмала, полученного при разных массовых отношениях кислот. Зерна исходного крахмала имеют гладкую поверхность, без существенных дефектов (рис.

6а). Зерна нитрата крахмала, полученного с использованием нитрующей смеси с соотношением $H_2SO_4/HNO_3 = 1.0$, характеризуются появлением на поверхности дефектов (рис. 6б), которые с увеличением соотношения до $H_2SO_4/HNO_3 = 2.0$ в исходной смеси проявляются в виде четких каверн (рис. 6в). С увеличением соотношения кислот до $H_2SO_4/HNO_3 = 3.0$, поверхность зерен становится складчатой (морщинистой), с вмятинами (рис. 6г). Дальнейшее увеличение этого отношения не приводит к существенному изменению поверхности зерен нитрата крахмала, но при приближении к $H_2SO_4/HNO_3 = 7.0$ указанные дефекты поверхности проявляются в меньшей степени, что связано с изменением нитрующей способности смеси. Полученные данные позволяют сделать вывод об определяющей роли серной кислоты в формировании поверхности зерен при нитровании. По аналогии с клейстеризацией крахмала в горячей воде [16], можно предположить следующий механизм этого процесса.

Высококонцентрированная серная кислота является хорошим растворителем нитрата крахмала и носителем катиона нитрония. В результате ее первоочередного проникновения в аморфные области зерен крахмала, содержание амилозы в которых больше, чем в кристаллических, происходит нитрование амилозы, затем растворение и экстрагирование нитрата амилозы в нитрующую смесь. При этом амилопектин, находящийся в кристаллических областях, нитруется медленнее и остается в нерастворенном состоянии. Его слои, расположенные ближе к поверхности зерен, образуют поверхностную оболочку, под которой расположены полости, возникшие после удаления нитрата амилозы. Потеря устойчивости оболочки зерна над этими полостями приводит к формированию каверн и других дефектов поверхности. Таким образом, изменение состояния поверхности зерен нитрата крахмала является следствием изменения их внутренней структуры, которая определяет такие важные для взрывчатого вещества характеристики, как пористость и плотность. Для подтверждения предложенного механизма изменения структуры зерен крахмала при нитровании, необходимо прямое определение их внутренней структуры. Очевидно, что присутствие нитрата амилозы в нитрующей смеси после нитрования следует учитывать при ее регенерации.

Выводы

На основании экспериментального исследования нитрования крахмала азотно-сернокислотнй смесью установлены следующие закономерности этого процесса.

1. Зависимости содержания азота в получаемом нитрате крахмала от состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса проходят через максимумы, которые достигаются при массовом соотношении кислот в нитрующей смеси $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$, концентрации в ней воды 8–10 %, значениях температуры 35–40 °С, времени нитрования 30–35 минут и модуля нитрования 30–40.

2. Влияние состава нитрующей смеси характеризуется нарушением процесса нитрования крахмала при соотношении кислот в смеси $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0{,}5$ и $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$, а также при концентрации воды в смеси 20 % и более. В первом случае это происходит из-за растворения крахмала при высокой концентрации азотной кислоты, в других – в результате кислотного гидролиза.

Получаемый нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но в процессе нитрования на поверхности зерен образуются характерные дефекты, которые являются следствием изменения внутренней структуры зерен. Это изменение связано с экстрагированием нитрата амилозы серной кислотой из аморфных областей зерен нитрата крахмала и определяет такие важные для взрывчатого вещества характеристики, как пористость и плотность. Присутствие нитрата амилозы в нитрующей смеси после нитрования следует учитывать при регенерации смеси.

Бібліографічні посилання

[1] Суворова А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 494 – 504.

[2] Карпунин И. И. Классификация биологически разлагаемых полимеров / И. И. Карпунин, В. В. Кузьмич, Р. Ф. Балабанова // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С. 53 – 59.

[3] Раззоков Х. К. Исследование физико-механических свойств композиций на основе природных и синтетических водорастворимых полимеров и их применение / Х. К. Раззоков // Ученый XXI века. – 2017. – № 1 – 3 (26). – 36 – 39.

[4] Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, А. А. Алексеенко [и др.] // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2015. – № 2. – С. 31 – 41.

[5] О влиянии химической природы клеевых составов на эффективность адгезии целлюлозных композиционных материалов / Н. Д. Корниенко, Е. Г. Лыгина, Л. В. Чупурова [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11 (часть 1). – С. 54 – 57.

[6] Кряжев В. Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала / В. Н. Кряжев, В. В. Романов, В. А. Широков // Химия растительного сырья. – 2010. - № 1. – С. 5 – 12.

[7] TM9 – 1300 – 214. Department of the Army Technical Manual/ Military Explosives. – Washington: U. S. Government Printing Office, 1995 – 388 421 / 140013/

[8] Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия; 1973. – 688 с.

[9] Butrim S. M. Heterogeneus O-Nitration of Carboxystarch / S. M. Butrim, T. O. Bil´dynkevich, S. N. Butrim, T. L. Yurkshtovich // Russion Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75, № 8. – P. – 1320 – 1324.

[10] Israelashvili S. Mehanism of the Nitration of Starch / S. Israelashvili // Nature. – 1950. – № 165. – p. 686.

[11] Малахов Р. А. Физико-химические основы процесса нитрования целлюлозы / Р. А. Малахов. – М.: ОНТИ; 1960. – 286 с.

[12] Разработка способа определения в составе кислотной смеси HNO_3 – H_2SO_4 – H_2O нитрозилсерной кислоты / Н. Ю. Козлова, Н. А. Романько, А. И. Хацринов, Р. Ф. Гатина // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 14. – С. 66 – 69.

[13] Химическая физика нитрования целлюлозы / С. В. Стовбун, С. Н. Никольский, В. П. Мельников [и др.] // Химическая физика. – 2016. – Т. 35; № 4. – С. 20 – 35.

[14] Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / К. С. Болотова, Д. Г. Чухлин, П. В. Майер, А. А. Гурьянова // Лесной журнал. – 2016. - № 6. – С. 153 – 165.

[15] Лобанова В. С. Особенности водопоглощения и жиропоглощения картофельного и гречневого крахмалов за счет обработки их электромагнитными волнами микроволнового диапазона / В. С. Лобанова // Фундаментальные исследования. – 2014. - № 6. – С. 719 –722.

[16] Физико-химические свойства картофельного крахмала / Д. Ш. Ягофаров, А. В. Канарский, Ю. Д. Сидоров, М. А. Поливанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15; № 12. – С. 212 – 215.

[17] Литвяк В. Формирование крахмальных гранул и механизм химической модификации крахмала / В. Литвяк, М. Алексеенко, А. Канарский // Наука и инновации. – 2016. - № 3 (157), С. 63 – 67.

[18] Морфологические, структурные и реологические свойства катионированного в водной суспензии крахмала / А. Ю. Винокуров, Е. К. Коптелова, Н. Д. Лунин [и др.] / Вестник Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 135 – 140.

[19] Jane J. Current Understanding on Starch Granule Structure / J. Jane // Journale of Applied Glycoscience. – 2006. – V. 53, № 3. – pp. 205 – 213. https://doi.org/10.5458/jag.53.205

[20] Starch granules: Structure and Biosynthesis / A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball // International Journal Biological Macromolecules. – 1998. – № 23. – P. 85 – 112.

[21] Литвяк В. В. Фундаментальные и прикладные исследования крахмала и крахмалопродуктов / В. В. Литвяк, З. В. Ловкис // Труды Белорус. госуд. ун-та. – 2014. – Т. 9, ч. 2. – С. 152 – 163.

[22] Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала / В. Литвяк, В. Москва, О. Ромашко [и др.] // Наука и инновации. – 2012. – № 9 (115). – С. 64 – 69.

[23] Литвяк В. В. Особенности катионизации α-D-глюкопиранозы крахмала в положении 3С-атома N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом / В. В. Литвяк, И. В. Канарский // Пластические массы. – 2016. - № 7 – 8. – С. 27 – 31.

[24] Бутрим С. М. Особенности катионизации 3-хлор-2-гидроксипропил-триметиламмоний хлоридом тапиокового крахмала / С. М. Бутрим, В. В. Литвяк // Известия высш. учеб. завед. Сер. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, вып. 4. – С. 90 – 94.

[25] Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства биопленок / А. Ш. Закирова, Т. Н. Монахова, А. В. Канарский, З. А. Канарская // Вестник Казанск. технол.ун-та. – 2013. – Т. 16, № 6. – С. 117 – 121.

[26] Панченко О. А. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы / О. А. Панченко, О. А. Титова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 85 – 88.

[27] Изучение связи нитрующей активности и кислотности серно-азотных кислотных смесей в широком интервале составов / Н. В. Юдин, Дао Тхань Вьет, Д. Б. Якубов, В. Л. Збарский // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 21, № 4 (84). – С. 73 – 74.

[28] Тищенко С. Д., Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю / С. Д. Тищенко, В. К. Лукашов // Матеріали ІІІ Всеукр. наук.-метод. конф.: «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», м. Шостка, 19 квітня 2018 р. – Суми: СумДУ, 2018. – С. 29 – 30.

References

[1] Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. (2000). Biodegradable polymeric materials based on starch. *Uspehi himii*, 6, 494 – 504 (in Russian).

[2] Karpunin I.I., Kuzmich V.V., Balabanova R.F. (2015). Classification of biodegradable polymers. *Nauka i tehnika*, 5, 53 – 59 (in Russian).

[3] Razzokov Kh.K. (2017). Investigation of the physicomechanical properties of compositions based on natural and synthetic water-soluble polymers and their application. *Ucheniy XXI veka*, 1 – 3 (26), 36 – 39. (in Russian).

[4] Poddenezhny E.N., Boyko A.A., Alekseenko A.A., Drobyshevskaya N.E., Uretskaya O.V. (2015). Progress in obtaining starch-based biodegradable composite materials. *Vestnik GGTU im. P. O. Suhogo*, 2, 31 – 41. (in Russian).

[5] Kornienko N.D. Lygina E.G., Chupurova L.V., Pinchukova K.V., Mullina E.R., Mishurina O.A. (2015).On the influence of the chemical nature of adhesive compositions on the adhesion efficiency of cellulosic composite materials. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*, 11 (part 1), 54 – 57 (in Russian).

[6] Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. (2010). Recent advances in chemistry and technology of starch derivatives. Himiya rastitelnogo syirya, 1, 5 – 12.

[7] Department of the Army Technical Manual Military Explosives. (1995). TM9 – 1300 – 214. *U. S. Government Printing Office*, 388 421 / 140013.

[8] Orlova E. Yu. (1973). Chemistry and technology of blasting explosives. *Khimiya*, 688 (in Russian).
[9] Butrim S.M., Bil´dynkevich T.O., Butrim S.N., Yurkshtovich T.L. (2002). Heterogeneus O.Nitration of Carboxystarch. Russion Journal of Applied Chemistry, 75 (8), 1320 – 1324.
[10] Israelashvili S, (1950). Mehanism of the Nitration of Starch. Nature, 165, 686.
[11] Malakhov R. A. (1960). Physico-chemical bases of the process of nitration of cellulose. *ONTI*, 286 (in Russian).
[12] Kozlova N.Yu., Romanko N.A., Khatsrinov A.I., Gatina R.F. (2016). Development of methods for the determination of nitrosylsulfuric acid in the composition of the acid mixture HNO_3 - H_2SO4 - H_2O. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*, 19 (14), 66 – 69 (in Russian).
[13] Stovbun S. V., Nikolsky S. N., Melnikov V. P., Mikhalev M. G., Litvin M. A. (2016).Chemical Physics of Cellulose Nitration. *Himicheskaya fizika*, 35 (4), 20 – 35 (in Russian).
[14] Bolotova K.S., Chukhlin D.G., Mayer P.V. Guryanova, A. A. (2016). Morphological features of the fibrillar structure of plant and bacterial cellulose. *Lesnoy zhurnal*, 6, 153 – 165 (in Russian).
[15] Lobanova V. S. (2014). Features of water absorption and fat absorption of potato and buckwheat starches by treating them with electromagnetic waves of the microwave range. *Fundamentalnyie issledovaniya*, 6, 719 -722 (in Russian).
[16] Yagofarov D. Sh., Kanarsky A. V., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. (2012). Physical and chemical properties of potato starch. *Vestnik Kazan. tehnol. un-t.,* 15 (12), 212 – 215 (in Russian).
[17] Litvyak V., Alekseenko M., Kanarsky A. (2016). Formation of starch granules and the mechanism of chemical modification of starch. *Nauka i innovatsii*, 3 (157), 63 – 67 (in Russian).
[18] Vinokurov A. Yu., Koptelova E.K., Lunin N. D., Kanarsky A. V., Vodyashkin A. A., Zabolotsky A. I. (2015). Morphological, structural and rheological properties of starch cationized in an aqueous suspension. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta,*18 (19), 135 – 140 (in Russian).
[19] Jane J. Current. (2006) Understanding on Starch Granule Structure. Journale of Applied Glycoscience, 53, (3), 205 – 213.
[20] Buleon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. (1998). Starch granules: Structure and Biosynthesis. International Journal Biological Macromolecules, 23, 85 – 112.
[21] Litvyak V.V., Lovkie Z. V. (2014). Fundamental and applied studies of starch and starch products. Trudyi Belorus. gosud. un-ta, 9, Part 2, 152 – 163 (in Russian).
[22] Litvyak V., Moscva V., Romashko O., Yurkshtovich N., Kanutsky F.(2012). Investigation of the features of the mechanism of chemical modification of starch. Nauka i innovatsii, 9 (115), 64 – 69 (in Russian).
[23] Litvyak V.V., Canary I. V. (2016). Features of cationization of α-D-glucopyranose starch in the 3C-position of N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride. *Plasticheskie massyi*, (7 – 8), 27 – 31 (in Russian).
[24] Butrim S.M., Litvyak V.V. (2014). Peculiarities of cationization of 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride of tapioca starch. *Izvestiya vyissh. ucheb. zaved. Ser. Himiya i himicheskaya tehnologiya*, 57 (4), 90 – 94 (in Russian).
[25] Zakirova A. Sh., Monakhova T. N., Kanarsky A. V., Kanarskaya Z. A. (2013). Influence of enzymatic processing of potato starch on the physicomechanical properties of biofilms. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*,16 (6), 117 – 12159 (in Russian).
[26] Panchenko O. A., Titova O. A.(2005).Problems and achievements in obtaining cellulose nitrates. *Himiya rastitelnogo syirya*, 3, 85 – 88 (in Russian).
[27] Yudin N. V., Dao Thanh Viet, Yakubov D. B., Zbarsky V. L.(2008). Study of the connection of nitrating activity and acidity of sulfur-nitric acid mixtures in a wide range of compositions. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*, 21 (4) (84), 73–74 (in Russian).
[28] Tishchenko, S. D., Lukashov, V. K. (2018). Development of a method for determining the content of nitrogen in nitrate of starch. MaterIali III Vseukr. nauk.-metod. konf.: «OsvIta, nauka ta virobnitstvo: rozvitok ta perspektivi», m. Shostka. Sumi: SumDU, 2–30 (in Ukrainian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 179-200

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 547.7+547.8+547.1+547.386

MODERN DIRECTIONS OF SCIENTIFIC ENGINEERING OF THE BURNING RATE MODIFIERS FOR COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

Olena S. Kositsyna, Olena Yu. Nesterova

Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 23 April 2019; accepted 11 October 2019; available online 20 December 2019

Abstract

Energetic materials are used in many applications, from rocket propellants, high explosives, gun propellants to various pyrotechnic devices, military or commercial. The composite solid propellants are the main chemical propulsive force behind missiles and rockets. An excellent solid propellant should have an extremely stable burning rate and a low pressure exponent. To achieve this aim one of the best ways is to add a burning rate modifier into the propellant. Nowadays, burning rate catalysts mainly include transition metal oxides, nano-metal particles, metal chelates, ferrocene-based polymers and derivatives. There are ongoing research programs worldwide to develop propellants with higher performance. The use of energetic additives is considered to be one of the practical ways to improve the energy level and other technical performances of solid propellants.

In this paper, recent developments of high energy materials are reviewed. Attention is directed to the synthesis aspects and some of the physico-chemical properties and structure of such ballistic modifiers as energetic coordination compounds, high nitrogen content materials, ferrocene-based polymers.

Keywords: the composite solid propellants; burning rate modifier; ferrocene derivatives; transition metal oxides; high energy materials; high energy coordination compounds; high nitrogen content energetic materials.

СУЧАСНІ НАПРЯМКИ НАУКОВИХ РОЗРОБОК ЗІ СТВОРЕННЯ РЕГУЛЯТОРІВ ШВИДКОСТІ ГОРІННЯ ТВЕРДИХ РАКЕТНИХ ПАЛИВ

Олена С. Косіцина, Олена Ю. Нестерова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Енергонасичені матеріали широко застосовуються у виробах як військового, так і цивільного призначення, починаючи від твердого ракетного палива, вибухових речовин до піротехнічних сумішей. Сумішеві тверді ракетні палива є головним хімічним джерелом енергії реактивних снарядів та ракет. Досконале тверде паливо повинно мати стабільну швидкість горіння та низьку експоненту тиску. Кращим способом для досягнення цієї мети є використання регуляторів швидкості горіння. Регуляторами швидкості горіння, насамперед, є оксиди перехідних металів, нано-метали, координаційні сполуки, фероценовмісні полімери та їх похідні. На даний час пріоритетним напрямком в науці є розробка твердих ракетних палив високої продуктивності. Використання енергонасичених та поліфункціональних добавок в складі твердого палива вважається найкращим практичним способом вдосконалення його енергетичних та інших експлуатаційних характеристик.

У даному огляді розглянуто основні напрямки наукових досліджень зі створення різних поліфункціональних каталітичних систем, що забезпечують регулювання швидкості горіння твердого ракетного палива. В огляді висвітлюються аспекти синтезу, деякі фізико-хімічні властивості і структура регуляторів швидкості горіння, в якості яких розглянуто оксиди металів, похідні ферроцена, енергонасичені координаційні сполуки зі збагаченими нітрогеном органічними лігандами, полімери, що містять молекули фероцену.

Ключові слова: тверде ракетне паливо, регулятор швидкості горіння, похідні фероцену, оксиди перехідних металів, енергонасичені матеріали, енергонасичені координаційні сполуки, сполуки з високим вмістом нітрогену.

**Corresponding author: Tel. +380968940302; e-mail address: ekositsina84@gmail.com*

2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081919

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(1), 179-200

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК ПО СОЗДАНИЮ РЕГУЛЯТОРОВ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Елена С. Косицина, Елена Ю. Нестерова

Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днипро, 49010, Украина

Аннотация

Энергонасыщенные материалы широко применяются в изделиях как военного, так и гражданского назначения, начиная от твердого ракетного топлива, взрывчатых веществ до пиротехнических смесей. Смесевые твердые ракетные топлива являются главным химическим источником энергии реактивных снарядов и ракет. Превосходное ракетное топливо должно иметь стабильную скорость горения и низкую экспоненту давления. Лучшим способом для достижения этой цели является использование регуляторов скорости горения. В качестве регуляторов скорости горения, прежде всего, применяют оксиды переходных металлов, нано-металлы, координационные соединения, ферроценсодержащие полимеры и их производные. На данный момент приоритетным направлением в науке является разработка твердых ракетных топлив высокой производительности. Использование энергонасыщенных и полифункциональных добавок в составе твердого топлива считается лучшим практическим способом усовершенствования его энергетических и эксплуатационных свойств.

В данном обзоре рассмотрены основные направления научных исследований по созданию различных полифункциональных каталитических систем, обеспечивающих регулирование скорости горения твердых ракетных топлив. В обзоре освещаются аспекты синтеза, некоторые физико-химические свойства и структура регуляторов скорости горения, в качестве которых рассмотрены оксиды металлов, производные ферроцена, энергонасыщенные координационные соединения с обогащенными азотом органическими лигандами, полимеры, содержащие молекулы ферроцена.

Ключевые слова: твердое ракетное топливо, регулятор скорости горения, производные ферроцена, оксиды переходных металлов, энергонасыщенные материалы, энергонасыщенные координационные соединения, соединения с высоким содержанием азота.

Вступ

Енергонасичені композиції – вибухові та піротехнічні суміші, тверде ракетне паливо (ТРП) – широко використовуються як з цивільною, так і військовою метою [1]. Основою таких композицій є енергонасичені речовини, до яких відносяться неорганічні солі: перхлорати та нітрати амонію і лужних металів; органічні сполуки: нітросполуки, нітраміни, азиди, гетероциклічні сполуки з N-N зв'язками; координаційні сполуки з молекулами гідразинів, гідразидів, карбогідразидів у якості лігандів; полімери, що містять азо-, нітро, нітрокси-групи, збагачені нітрогеном гетероциклічні фрагменти, тощо [2; 3]. Такі речовини зберігають велику кількість енергії в компактній формі, яку виділяють під час розкладу у вигляді теплової енергії та стиснутих газів. Вони використовуються [4] у військових снарядах, ракетних двигунах різної конструкції для отримання тяги та прискорення руху за рахунок енергії хімічної реакції (горіння).

Різноманітність використання енергонасичених композицій передбачає необхідність регулювання їх енергетичних характеристик у широкому діапазоні [5]. Енергетичні характеристики ТРП тісно зв'язані зі швидкістю горіння композиції, регулювання якої можливе завдяки, наприклад, зміні дисперсності компонентів, збільшенню частки окисника, що, як правило, обмежено вимогами до реології паливної маси [6], або використанню регуляторів швидкості горіння (РШГ). Останній спосіб є найбільш поширеним для регулювання енергетичних та балістичних властивостей зарядів ТРП. РШГ, які застосовуються у складі ТРП, умовно можна поділити на три групи: неорганічні, металоорганічні та комплексні сполуки. Усе різноманіття РШГ об'єднує обов'язкова присутність іону металу змінної валентності, що свідчить про окисно-відновлювальний механізм їх дії.

1.Регулятори швидкості горіння неорганічної природи. У якості РШГ як сумішевих, так і баліститних ТРП здавна широко використовуються такі неорганічні оксиди перехідних металів, як оксиди феруму (III), ніколу (III), манґану (II), купруму (II), а також суміші оксидів, наприклад, хроміт купруму, тощо [7–18]. Проте введення цих оксидів металів до складу палива в кількості більше 1–2 % за рахунок зменшення вмісту окисника або енергетичної добавки приводить до зменшення загальної енергії системи через інертну природу оксидів [19; 20].

В якості РШГ ТРП були досліджені також нанокомпозити (Cu-Cr-O) та сплави металів (Cu-Zn, Ni-Zn, Zn-Fe, Ti-Co, Ti-Ni, Ti-Zn) [21–24]. Суміші оксидів металів показали більш високий каталітичний ефект, ніж звичайні оксиди перехідних металів через їх синергетичну дію. Встановлено, що суміші оксидів металів мають великий вплив на механізм термічної деструкції окисника в складі ТРП [11].

Відомо також про використання нанорозмірних порошків металів (Ni, Co) в якості РШГ у складі ТРП на основі перхлорату амонію [25; 26]. Оскільки каталітична активність пов'язана з площею поверхні, то активність твердих РШГ значно збільшується зі зменшенням розмірів частинок до нано-розмірів, проте їх важко диспергувати в паливній масі, а також поверхню частинок необхідно пасивувати для уникнення їх самозаймання [27–29].

Використання твердих неорганічних РШГ може бути обмежено тим, що каталізу підлягає тільки невелика частка окисника – перхлорату амонію (ПХА). До того ж металеві регулятори не мають необхідної сумісності з компонентами палива та зі збільшенням вмісту РШГ у складі ТРП зростають втрати питомого імпульсу тяги [6].

2. Металоорганічні регулятори швидкості горіння. Відносно новими та більш ефективними РШГ (у порівнянні з оксидами металів) є сполуки на основі фероцену [30]. У якості РШГ ТРП використовуються переважно рідкі похідні фероцену: *н*-бутилфероцен, діетилфероцен, фероценове масло, 1,1'-біс(диметилоктоксисиліл)фероцен, катацен, бутацен тощо [31].

Ефективність фероцену та його похідних в якості РШГ залежить від вмісту в них феруму та будови органічної частини молекули, а саме її здатності до окиснення. Посилення електронно-донорних властивостей функціональних груп похідних фероцену приводить до підвищення ефективності РШГ [31].

Використання рідких похідних фероцену у складі ТРП відкрило новий підхід до створення РШГ: поєднання властивостей каталізаторів горіння та пластифікаторів паливної маси.

2.1. Рідкі похідні фероцену. Рідкі похідні фероцену в складі твердого палива, що поєднують функції РШГ та пластифікатора, в структурі паливної маси розподіляються у вигляді крапель, які знаходяться у полімерній сітці зв'язувального. При цьому має місце тільки їх макромолекулярний розподіл у паливі [31]. Завдяки рідкій природі сполуки фероцену спрощують технологію змішування компонентів палива та дозволяють підвищити вміст твердих компонентів [2].

Одним із найбільш поширених модифікаторів горіння твердого палива є *трет*-бутилфероцен, так зване «фероценове масло», що часто використовується в твердих паливах із підвищеною швидкістю горіння, наприклад, у системах ракетних комплексів протиповітряної оборони. «Фероценове масло» має дві функції – регулятора горіння та пластифікатору, що добре змішується з композиціями паливних зв'язувальних речовин. За технологією синтезу, що розроблена для одержання *трет*-бутилфероцену, з фероцену та 2-метилпропену у присутності безводного хлориду алюмінію за допомогою реакції Фріделя-Крафтса в інертному розчиннику утворюється суміш, яка містить вихідний фероцен, *трет*-бутил фероцен та біс-*трет*-бутилфероцен. Із отриманої суміші методом сублімації відокремлюють фероцен, а потім розділяють його заміщені продукти методом ректифікації [32].

Пізніше [32], на основі похідних фероцену, був одержаний інший пластифікатор та регулятор горіння твердого палива – біс-2-етилгексил-оксидиметилсиліл фероцен (OSF). Його синтез здійснюють у два етапи. На першому етапі отримують *ди*-метил-хлор-(2-етилгексилокси)-силан, який на другому етапі реагує з фероценом у присутності $AlCl_3$ за реакцією Фріделя-Крафтса в розчині метиленхлориду з утворенням продукту OSF (**1**) (рис. 1).

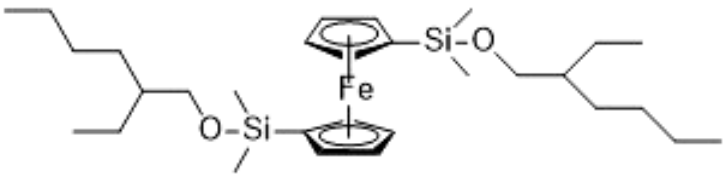


Fig. 1. Bis-2-ethylhexyl-oxy-dimethyl-silyl ferrocene (OSF)
Рис. 1. Біс-2-етилгексил-оксидиметилсиліл фероцен (OSF)

Цей продукт має більш високу температуру кипіння ніж «фероценове масло», а за пластифікуючими властивостями він подібний до діоктилфталату.

Наявність органічно зв'язаного феруму обумовлює значний каталітичний ефект під час горіння сумішевого ТРП, особливо в системах з низьким коефіцієнтом надлишку окисника де важливим є вплив міжфазних реакцій на швидкість горіння системи.

Під час термічного розкладу похідних фероцену утворюються нанорозмірні частки оксиду феруму, отже, площа поверхні каталізатору значно підвищується. Цей ефект дозволяє зменшити вміст похідних фероцену для одержання такої ж каталітичної дії, як і добавка оксиду феруму [33; 34].

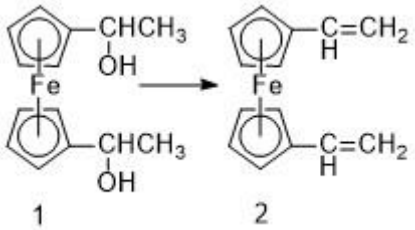
Основним недоліком цих РШГ є здатність до міграції на поверхню заряду та чутливість до окиснення киснем повітря. Так, наприклад, *н*-бутилфероцен, розроблений спеціально для ТРП, здатен до міграції на поверхню палива через високу швидкість дифузії, а за умови його використання в кількості більше 2–3 %, він зазнає окиснення протягом зберігання з утворенням чутливих до електростатичного розряду похідних [2; 35].

2.2. Фероценовмісні полімери. Для подолання проблеми міграції похідних фероцену на поверхню заряду з 70-х років минулого століття багато уваги приділяється створенню фероценовмісних полімерів та способам введення цих полімерів до складу ТРП [36; 37]. Включення фероценового компонента в макромолекулярні або полімерні ансамблі відкриває безліч можливостей. Введення полімерів та співполімерів фероцену до складу твердих палив в якості пального-зв'язувального (та одночасно РШГ) є більш ефективним ніж додавання звичайних каталізаторів горіння, таких як *н*-бутилфероцен або Fe_2O_3, при однаковому вмісті заліза [2; 38]. Перспективними є розробки методів синтезу та дослідження окисно-відновних властивостей фероцензаміщених гетероциклічних сполук, які можуть бути вбудованими у ланцюг полімерних паливних зв'язувальних та одночасно можуть бути регуляторами горіння ТРП [39; 40].

Фероценовмісні полімери зазвичай поділяються на два основних типи: полімери, де фероцен міститься в основному ланцюзі макромолекули та полімери, де фероценільний замісник міститься у бічному ланцюзі макромолекули [37].

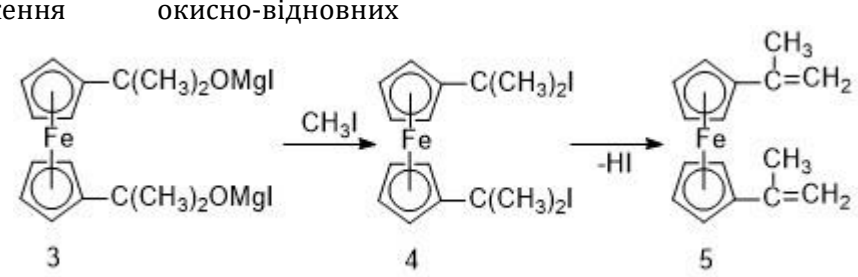
2.2.1. Полімери з ненасичених похідних фероцену. Синтези полімерів з фероценом у головному ланцюзі пов'язані з отриманням відповідних мономерів, що містять фероценовий фрагмент, та методів їх полімеризації. На даний час розроблено методи синтезу багатьох ненасичених мономерів – похідних фероцену, таких як вініл- та дивінілфероцен [41], моно- та диізопропенілфероцен [42], фероценіл-акрилат та фероценілдіакрилат [43; 44], фероценілбутадієн [45; 46] тощо.

Основним методом отримання вінільної групи у фероценовій системі є дегідратація α-фероценілетанолу, який утворюється при відновленні ацетилфероцену. Так, за схемою 1 під час вакуумної сублімації 1,1ˈ-ди(1-оксиетил) фероцену (**1**) в присутності Al_2O_3 одержують як моно-, так і 1,1'-дивінілфероцен (**2**).



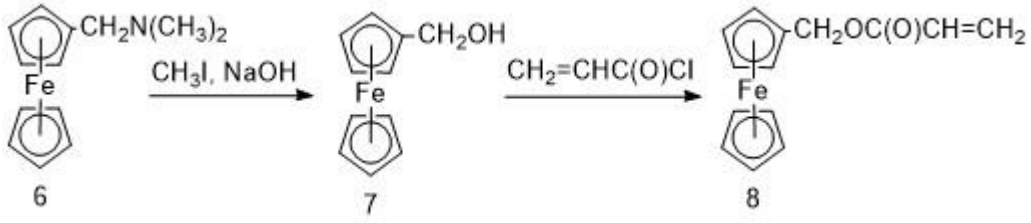
Scheme 1. Formation of 1,1'-divinyl ferrocene
Схема 1. Утворення 1,1'-дивінілфероцену

На основі ацетилфероценів під дією реактиву Гріньяра одержують 1,1′-диізопропенілфероцен (**5**) (схема 2) [42].



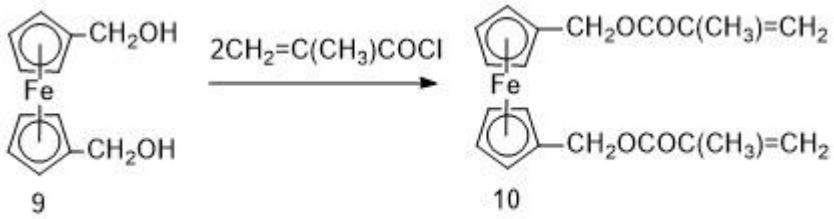
Scheme 2. Formation of 1,1'-diisopropenyl ferrocene
Схема 2. Утворення 1,1'-диізопропенілфероцену

Під час синтезу фероценілакрилату з доступного диметиламінометилфероцену (**6**) одержують фероценілкарбінол (**7**), який далі під дією хлорангідриду акрилової кислоти утворює відповідний мономер (**8**) (схема 3) [43; 44].



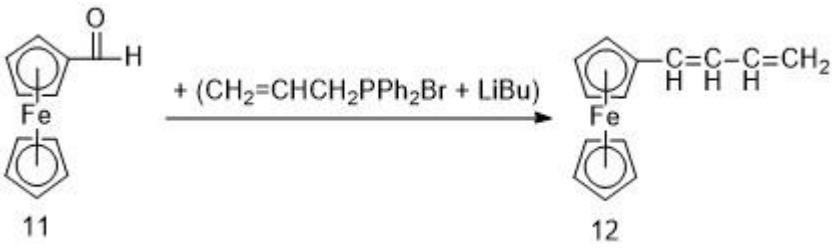
Scheme 3. Formation of ferrocenylmethyl acrylate
Схема 3. Утворення метилакрилату фероцену

Естерифікація 1,1′-діоксиметилфероцену (**9**) хлорангідридом метакрилової кислоти приводить до диметилметакрилатного фероцену (**10**) (схема 4) [47].



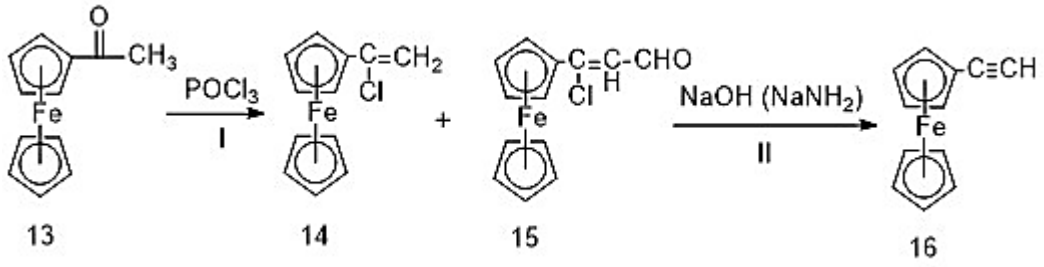
Scheme 4. Formation of 1,1'-ferrocenyl-di(methyl methacrylate)
Схема 4. Утворення 1,1' диметилметакрилату фероцену

Фероценілбутадієн (**12**) як мономер для отримання бутадієнових каучуків синтезують за реакцією Віттіга з формілфероцену (**11**) та алілфосфаніліду (схема 5) [46].



Scheme 5. Formation of ferrocenylbutadiene
Схема 5. Утворення фероценілбутадієну

Фероценілацетилен одержують за допомогою багатостадійного синтезу (схема 6): в умовах реакції Вільсмайєра при обробці ацетилфероцену (**13**) сумішшю $POCl_3$ в ДМФА синтезують хлорвінілфероцен (**14**) та (2-форміл-1-хлорвініл) фероцен (**15**), які під дією сильних лугів (NaOH або $NaNH_2$) перетворюються у фероценілацетилен (**16**) [45; 48].



Scheme 6. Formation of ferrocenylacetylene: I - dimethylformamide, II – dioxane (ether)
Схема 6. Утворення фероценілацетилену: I – диметилформамід, II – діоксан (етер)

Синтези фероценовмісних мономерів є багатостадійними та складними, як правило, всі операції перебігають в атмосфері інертного газу з використанням для очищення продукту хроматографічних методів, екстракції, сублімації тощо.

Процеси полімеризації вищенаведених ненасичених фероценовмісних мономерів були ретельно досліджені у різних умовах з використанням ініціаторів радикальної та іонної полімеризації. Проте отримані полімери не знайшли практичного застосування в якості самостійних компонентів у складі сумішевих ТРП як через високу середньочислову молекулярну масу (M_n = 5 000–50 000), так і через високу кристалічність, необхідність використання органічних розчинників для синтезу та складність самого процесу [49].

2.2.2. Функціональні похідні фероцену як модифікатори рідких каучуків. Останнім часом різко зросла кількість публікацій, присвячених створенню фероценовмісних полімерних систем, з метою їх застосування в ракетному паливі [36–38]. Багато уваги надається методам введення похідних фероцену до структури пального-зв'язувального. Так, авторами [37] запропоновано реалізувати співполімеризацію функціональних похідних фероцену з полімерною основою пального-зв'язувального до перемішування паливної маси або під час тверднення палива. Перший варіант можна здійснити за допомогою фероценовмісних каучуків, а другий – з використанням функціональних похідних фероцену, які завдяки ненасиченим зв'язкам або реакційноздатним функціональним групам вступають у хімічну взаємодію з полімерною основою пального-зв'язувального під час твердіння палив. Таким чином, дослідження міграційних проблем все ще продовжується у спробах відшукати дешевий та ефективний спосіб подолання ексудації похідних фероцену з паливного заряду.

Робота Унвера [50] показує, що зв'язування фероценовмісних полімерів (олігомерів) з головним ланцюгом пального-зв'язувального під час структурування композитів є найбільш ефективним шляхом до підвищення швидкості горіння та зменшення здатності до міграції.

Перспективним напрямком низько-температурної вулканізації карбоксильованих нітрилбутадієнових каучуків з випадково розподіленими групами –COOH вздовж полімерного ланцюга є використання сполук на основі фероцену: моно- (**17**) або дигліцидилового ефіру 1,1-біс- (α-гідроксиетил) – фероцену (**18**) (рис. 2) [32]:

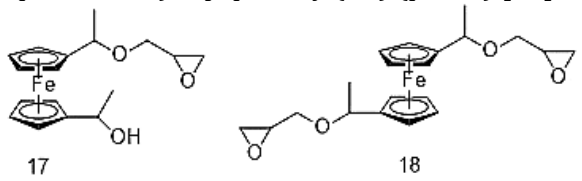


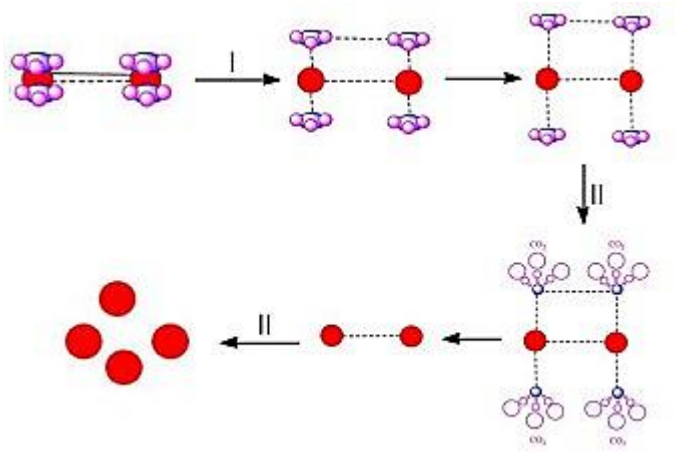
Fig. 2. Mono- or diglycidyl ether of 1,1-bis-(α-hydroxyethyl)-ferrocene
Рис.2. Моно- та дигліцидиловий ефір 1,1-біс-(α-гідроксиетил) – фероцену

Карбоксильований нітрилбутадієновий каучук вулканізується за іонно-радикальним механізмом за рахунок реакційноздатних епоксидних груп гліцидилових ефірів фероцену, які реагують з карбоксильними групами каучуку, а також за подвійним зв'язком. Таким чином, епоксидні похідні фероцену виступають в якості вулканізаторів олігомерного функціонального каучуку, а також виконують функцію ефективних регуляторів горіння твердого палива [32]. Утворення полімерної сітки, що містить фероценільний фрагмент, запобігає міграції похідних фероцену з заряду ТРП.

Проте використання реакційноздатних похідних фероцену в кількості більше 1–2 % (особливо фероценовмісних каучуків) призводить до погіршення механічних характеристик палив [30; 31]. Додатковою перешкодою використання співполімерів фероцену є їх висока вартість та багатостадійний синтез.

2.2.3. Механізм каталітичної дії фероцену та його похідних у складі сумішевих твердих ракетних палив. Механізм каталітичної дії фероцену та його похідних під час горіння сумішевих ТРП до кінця не з'ясовано. На сьогодні запропоновано чотири можливі механізми каталітичної дії, в основі яких лежать: транспорт протонів, транспорт електронів, формування фази горіння під впливом перехідних металів та кислотно-лужні взаємодії.

За результатами досліджень залежності каталітичної активності похідних фероцену від будови замісників відзначається вплив останніх на редокс-потенціал всієї фероценової системи. Тобто передбачається, що в основі механізму каталітичної дії лежить транспорт електронів. Під час згоряння ТРП, що містить ПХА, атом феруму окиснюється до ферум (III) оксиду. Під час нагрівання фероцену спочатку збільшується відстань між циклопентадієнильними кільцями та атомами феруму. Під час розкладу ПХА утворюються атоми оксигену, які атакують фероценові молекули, що призводить до їх розкладу та окиснення пентадієнильних кілець фероцену до карбон (IV) оксиду. Можливий механізм перетворення фероцену на Fe_2O_3 показано на схемі 7 [37; 38; 51].



Scheme 7. Transformation mechanism of dinuclear ferrocene derivative to iron oxide in the process of decomposition of ammonium perchlorate: I – heat, II – oxidation
Схема 7. Механізм перетворення двоядерного похідного фероцену на оксид заліза під час розкладу перхлорату амонію: I – нагрівання, II – окиснення

Нанорозмірний гематит Fe_2O_3 у газовій фазі являє собою сильний прискорювач розкладу ПХА. Більш того, ці нанорозмірні частки мають більшу площу поверхні відносно нормального порошкоподібного гематиту та являють собою ідеальний РШГ для твердих палив на основі ПХА [51].

3. Комплексні солі металів у якості РШГ. Крім похідних фероцену, в якості РШГ розглядаються комплексні органічні солі металів. Відомими прикладами є саліцилат та стеарат свинцю. Солі ароматичних карбонових кислот виявилися ефективними РШГ ТРП, на відміну від аліфатичних карбонових кислот. Карбонова кислота в складі цих солей є інертною, в той час як карбонові кислоти, що містять нітро- та азидо-групи, збільшують загальну енергію ТРП, а також прискорюють розклад цих сполук, що дає поштовх до каталізу процесу горіння [52–54]. Солі металів таких кислот є потенційними енергетичними РШГ [53], а нітро- і нітратні групи є джерелом оксигену в енергетичній молекулі, що значно впливає на процеси детонації та горіння [2].

3.1. Фталоціанінові комплекси та солі металів ароматичних і аліфатичних кислот. Одним з перших систематичних досліджень комплексних солей металів в якості РШГ стало вивчення швидкості горіння енергонасичених композицій на основі перхлорату амонію та полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами (НТРВ), до складу яких вводили фталоціанінові комплекси (рис. 3) з іонами Fe, Cr(F), Cu, V(O), Co, Mn, Ni, Zn, Na, Mg. Було знайдено, що ефективність комплексних РШГ знижується в ряду: Fe > Cr(F) > Cu > V(O) > Co >

Mn > Ni > Zn, Na, Mg > чистий ліганд фталоціаніну [55]. Солі металів карбонових кислот також використовуються в якості РШГ баліститних твердих ракетних палив [56].

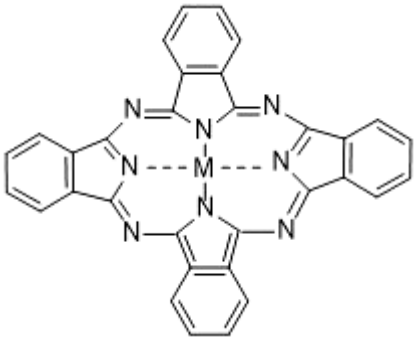


Fig. 3. Metal phthalocyanine complexes
Рис. 3. Фталоціанінові комплекси металів

Відомо [57], що солі Cu (II), Ag (I), Pb (II) з 2,4,*N*-тринітроанілінооцтовою (**19**) та 2,4,6-тринітроанілінооцтовою (**20**) кислотами (рис. 4) можуть використовуватися як енергетичні добавки та РШГ в складі твердих ракетних палив.

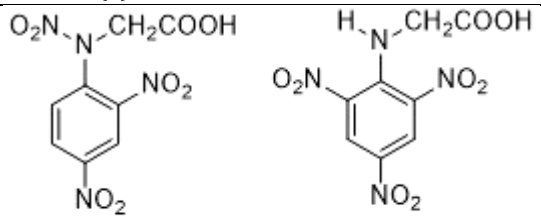
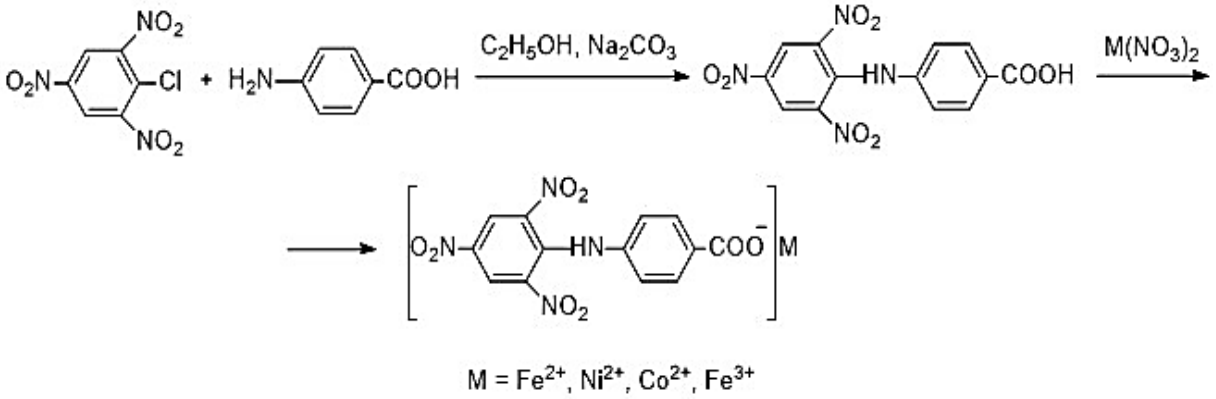


Fig. 4. Nitroanilinoacetic acids: I -2,4,N-trinitroanilino acetic acid, II – 2,4,6-trinitroanilino acetic acid
Рис. 4. Нітроанілінооцтові кислоти: 2,4,N-тринітроанілінооцтова кислота; 2,4,6-тринітроанілінооцтова кислота

Дослідження використання солей феруму, кобальту, ніколу, купруму та плюмбуму 4-(2,4,6-тринітроаніліно)-бензойної кислоти в якості РШГ баліститних ТРП, які отримували за схемою 8, показало, що солі нечутливі до тертя та удару, тому безпечні при застосуванні. Солі плюмбуму підвищують швидкість горіння на 60 % (при тиску 3.43 МПа), солі купруму, кобальту, ніколу – на 10–20 % [53]. Дослідження показало, що солі кобальту та ніколу є потенційними РШГ баліститних ТРП, солі феруму – сумішевих ТРП.



Scheme 8. Synthesis of metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid
Схема 8. Синтез солей 2,4,6-тринітроанілінобензойної кислоти

У роботі [58] досліджена каталітична активність нано-оксалатів Fe, Co та Ni під час термічного розкладу перхлорату амонію та сумішевого ТРП. Всі нано-оксалати показали високу активність в якості РШГ ТРП на основі полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами та ПХА. Оксалат кобальту виявися найбільш активним РШГ.

Дослідження впливу солей аліфатичних та ароматичних кислот на залежність швидкості горіння від тиску показало, що солі ароматичних кислот є більш ефективними РШГ, особливо солі купруму [59]. Введення до складу енергонасичених композицій комплексних сполук металів замість оксидів металів приводить до збільшення стабільності композицій, наприклад, по відношенню до старіння під час зберігання [55]. У літературі повідомляється про потенційне використання в якості РШГ енергетичних координаційних сполук [2; 60–66]. Енергетичні координаційні сполуки є привабливою альтернативою з точки зору їх потенціалу до модифікування механізму горіння твердого палива без значного погіршення енергетики системи [56]. Такі сполуки під час термолізу утворюють реакційноздатні частинки оксидів перехідних металів, які є кращими каталізаторами горіння палива, ніж менш реакційноздатні комерційні оксиди металів [55; 56]. До того ж, екзотермічний розклад цих сполук також підтримує збільшення швидкості горіння, так

як тепло, що виділяється, додається то температури поверхні твердого ракетного палива [61].

3.2. Методологія синтезу комплексних енергонасичених РШГ. Синтез енергетичних координаційних сполук складається з трьох частин: 1) вибір аніона; 2) вибір іона металу; 3) вибір ліганду.

Припускають, що аніони в комплексах виконують роль окисника та визначають основні фізико-хімічні та вибухові властивості координаційних сполук. Це можуть бути аніони таких кислот, як ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^-, NO_2^-, JO_3^-, JO_4^-, BrO_3^-, MnO_4^-. Такі аніони, як NO_3^-, NO_2^- та інколи ClO_4^- входять до внутрішньої координаційної сфери металу, що призводить до зменшення можливої кількості місць для лігандів [60].

Природа центрального атома металу забезпечує незмінний склад та стійкість координаційної сполуки. Найбільш популярними є перехідні метали, серед яких виділяються Cr, Mn, Fe, Ni, Co. Солі двовалентних металів утворюють стійкі комплекси з різними органічними сполуками. Також відомі координаційні сполуки Co(III) та Cr(III), а Fe(III) може утворювати комплекси з нейтральним азотним донором, але більшість із них руйнується під дією води в нормальних умовах. Комплекси Fe(II) термодинамічно нестійкі і здатні до атмосферного окиснення. Метали I та II груп, такі як Cu, Ag, Zn та Cd утворюють стійкі комплекси. Валентність центрального атома металу визначає кількість окисних груп, в той час як координаційне число металу – вміст ліганду (палива) в молекулі. Найчастіше використовують двовалентні метали і тільки Cr, Co, Fe виявляють дво- та тривалентні стани. Cu, Ni, Zn, Cd дозволяють синтезувати координаційні сполуки з різною кількістю лігандів в молекулі. Природа металу в значній мірі впливає на швидкість горіння. Відомо, що деякі метали є каталізаторами горіння, інші – ні. Так, під час горіння перхлоратних комплексів Ni, Co, Cu, Cd, Pb проявляються каталітичні властивості, а під час горіння нітратів каталіз має місце тільки в присутності Cu та Pb [60].

Вибір ліганду здійснюють із урахуванням низького вмісту атомів C та H, високої ентальпії утворення, високої основності донорних груп, здатності до координації, стійкості до окислення при кімнатній температурі. Для одержання енергетичних координаційних сполук потрібен ліганд з такими донорними атомами, як N, O, S. Серед найбільш перспективних лігандів розглядають такі класи органічних сполук (рис. 5): I - аміак та його органічні похідні; II - полідентатні аміни; III - нітрогенвмісні гетероциклічні сполуки; IV - гідразиди карбонових кислот [60].

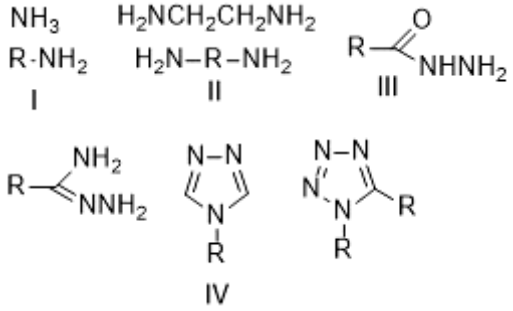


Fig. 5. Main classes of organic substances that might be used as ligands for synthesis of explosive coordination compounds
Рис. 5. Головні класи органічних сполук, що можна використовувати для синтезу енергонасичених координаційних сполук

3.3 Енергонасичені координаційні сполуки в якості РШГ на базі аліфатичних та ароматичних амінів. Етилендіамін є звичайним лігандом для комплексоутворення, бо він є донором пари електронів біля двох атомів Нітрогену аміногрупи. Комплекси етилендіаміну містять в молекулі одночасно окисну та відновну групи, тому під час термічної обробки спостерігається екзотермічна реакція розкладу. Під час термолізу ці комплекси виділяють приховану в них хімічну енергію та утворюють газоподібні продукти та оксиди металів в якості твердих залишків. Експериментально підтверджена можливість використання комплексів етилендіаміну в складі енергонасичених композицій [61; 62].

Авторами [61] одержані та досліджені перхлоратні комплекси біс-етилендіаміну $[M(EDA)_2](ClO_4)_2$, де M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn. За вибуховими властивостями знаходяться між первинними та вторинними вибуховими речовинами і є перспективними у використанні в складі твердих ракетних палив, вибухових речовин та піротехнічних сумішах. Дослідження їх термічної стійкості показало, що вона зменшується в ряду: $[Zn(EDA)_2](ClO_4)_2$ > $[Mn(EDA)_2](ClO_4)_2$ > $[Ni(EDA)_2](ClO_4)_2$ > $[Cu(EDA)_2](ClO_4)_2$ > $[Co(EDA)_2](ClO_4)_2$.

Автори статті [62] одержали комплекси біс-етилендіаміну з нітратами металів загальної формули $[M(EDA)_2](NO_3)_2$, де M = Cu, Co, Ni, Zn, EDA – етилендіамін, та використали їх в якості

енергонасичених РШГ сумішевих твердих ракетних палив (СТРП) на основі перхлорату амонію та НТРВ. Введення 2 % комплексів купруму та кобальту приводить до двократного підвищення швидкості горіння СТРП. Термоліз цих комплексів складається з виділення аміну та швидкого розкладу з одержанням оксидів металів. Комплекси безпечні для використання в якості РШГ.

Популярними кандидатами для різних досліджень є також 2,2’-біпіридин, пропілендіамін, 1,6-діаминогексан тощо [63-65], а також нітратні, перхлоратні комплекси цих лігандів (рис. 6, 7). Так, автори [63] дослідили нітратні комплекси ніколу та купруму з 2,2’-біпіридином загальної формули $[M(NO_3)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)_3](NO_3)]$, где M = Ni, Cu.

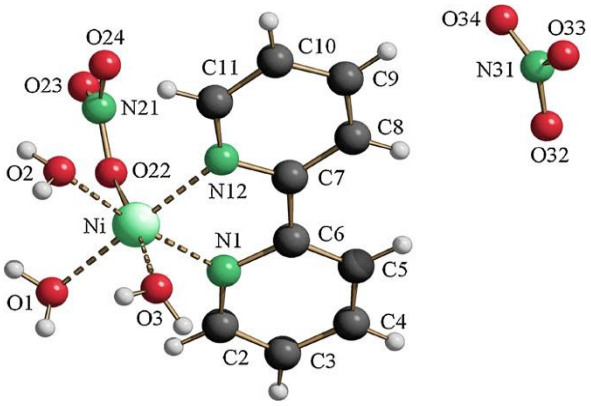


Fig. 6. The diagram of nickel nitrate complex with 2,2’-bipyridine
Рис. 6. Діаграма комплексу 2,2’-біпіридину з нітратом нікелю

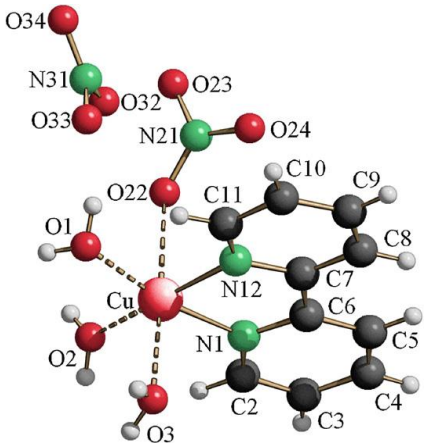


Fig. 7. The diagram of copper nitrate complex with 2,2’-bipyridine
Рис. 7. Діаграма комплексу 2,2’-біпіридину з нітратом купруму

Біпіридин є донором нітрогену, нітрогрупи, а вода – донором оксигену. Було встановлено, що комплекси мають гексагональну координацію та при підвищенні температури розкладаються за багатостадійним механізмом (схема 9) [63]:

$$[Cu(NO_3)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)_3](NO_3) \xrightarrow[90\text{-}115^\circ C]{-(3H_2O)} [Cu(NO_3)(C_{10}H_8N_2)](NO_3) \xrightarrow[215\text{-}320^\circ C]{-(C_{10}H_8N_2 + 2NO_2 + 1/2\ O_2)} CuO$$

Scheme 9. Thermal decomposition scheme of copper nitrate complexes with 2,2’-bipyridine
Схема 9. Термічний розклад комплексу нітрату купруму та 2,2-біпіридину

Автори [64] синтезували та дослідили координаційну сполуку перхлорату кадмію з 2,2’-біпіридином загальної формули $[Cd(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$ (рис. 8).

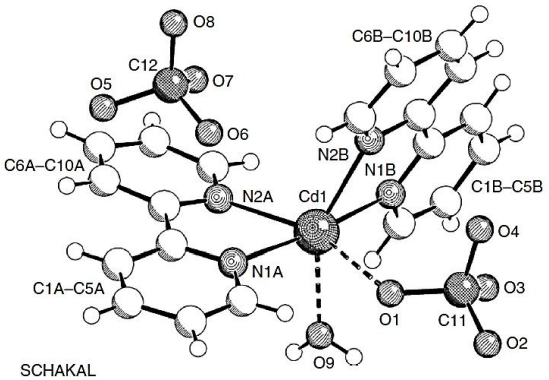
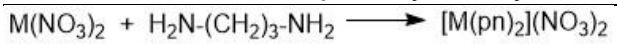


Fig. 8. Crystal structure of the complex $[Cd(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$
Рис. 8. Кристалічна структура комплексу $[Cd(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$

Досліджено комплекси пропілендіаміну з нітратами металів загальної формули $[M(pn)_2](NO_3)_2$, де M = Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, pn – пропілендіамін, одержані за схемою 10:



Scheme 10. Synthesis reaction of bis(propylenediamine)metal nitrate complexes
Схема 10. Реакція синтезу комплексів нітратів металів з біс-пропілендіаміном

Пропілендіамін є первинним аміном, який поводиться як бідентатний ліганд при зв'язуванні з іоном металу. В його структурі є два нейтральні донори при атомі азоту аміногруп. Термічна стійкість комплексів зменшується в порядку Cr > Mn > Zn > Ni > Cu. Термоліз комплексів полягає у відщепленні на першій стадії аміну та аніону, окисненні металу до оксиду на другій [65].

3.4. Енергонасичені координаційні сполуки з гетероциклічними лігандами в якості РШГ. Гетероциклічні сполуки використовують в якості енергонасичених завдяки більш високим значенням теплоти утворення, густини та кисневого балансу, ніж у їх карбоциклічних аналогів [1,4,66-68]. Відомо, що гетероцикли, що містять аміно-, нітро-, азидо-групи, нітратні та перхлоратні аніони, утворюють енергонасичені комплекси [4; 67].

Тетразоли є основою цілого ряду високоенергетичних гетероциклічних лігандів [69–73]. Координаційні сполуки 1,2,4-триазолу є потенційними енергонасиченими РШГ. Однією із найбільш перспективних є координаційна сполука перхлорату купруму з триазолом – тетракіс-(4-аміно-1,2,4-триазол) перхлорат купруму (рис. 9):

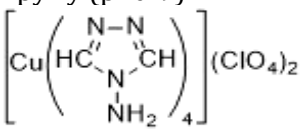
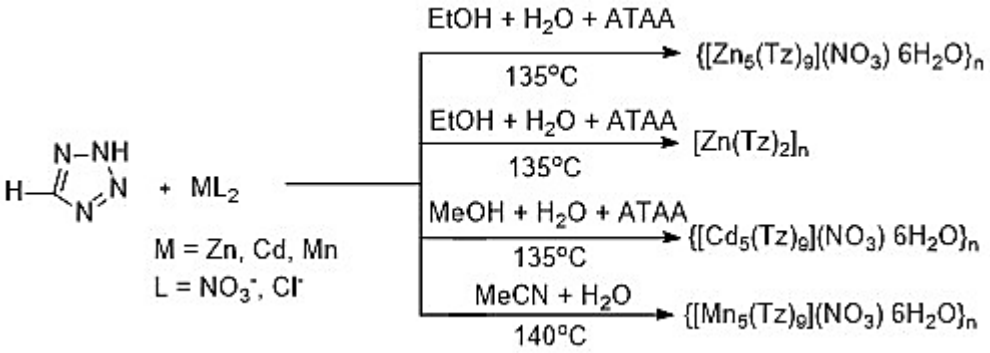


Fig. 9. The coordination compound tetrakis-(4-amino-1,2,4-triazole) copper perchlorate
Рис. 9. Координаційна сполука тетракіс-(4-аміно-1,2,4-триазол) перхлорат купруму

Дана координаційна сполука має позитивну теплоту утворення +624.1 кДж/моль та збільшує швидкість горіння ТРП на 39–68 %, в той час як введення до складу ТРП хроміту купруму в якості співкаталізатора приводить до збільшення швидкості горіння на 13–38 %, а в присутності оксиду феруму швидкість горіння зростає на 75–90 %. Найбільша швидкість горіння спостерігається при комбінованному використанні в якості РШГ координаційної сполуки триазолу та н-бутилфероцену (26–59.5 мм/с при тиску 2–9 МПа) [69].

Авторами [70] були одержані чотири енергонасичені сполуки на основі 1*H*-тетразолу (Tz) та солей цинку, кадмію, манґану за схемою 11. В якості буферного реагенту для коригування pH реакційної системи використовували 3-аміно-1,2,4-триазоліл-5-оцтову кислоту (ATAA).



Scheme 11. The synthesis routes of tetrazole-based energetic compounds
Схема 11. Синтез енергонасичених сполук на основі тетразолу

Дослідження одержаних сполук за допомогою рентгеноструктурного аналізу показало, що всі вони мають пористу 3D структуру. Дослідження термічної стійкості за допомогою диференційної скануючої калориметрії та термогравіметрії показало, що одержані комплекси мають високу термічну стійкість (температура розкладу – вище 279 °C). Встановлено, що розклад сполук супроводжується виділенням великої кількості тепла. За детонаційними властивостями координаційні сполуки тетразолу близькі до типової вибухової речовини – тринітротолуолу. Проте, у порівнянні з класичними вибуховими речовинами, вони не чутливі до дії механічних подразників, що пояснюють їх стабільною 3D структурою [70].

Авторами [74–76] досліджена каталітична активність солей 5-нітро-1,2,4-триазол-3-ону (NTO) (рис. 10, 11) під час горіння ТРП.

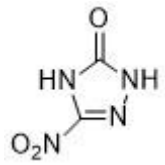


Fig. 10. The structure of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO)
Рис. 10. Структура 5-нітро-1,2,4-триазол-3-ону (NTO)

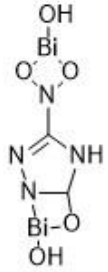
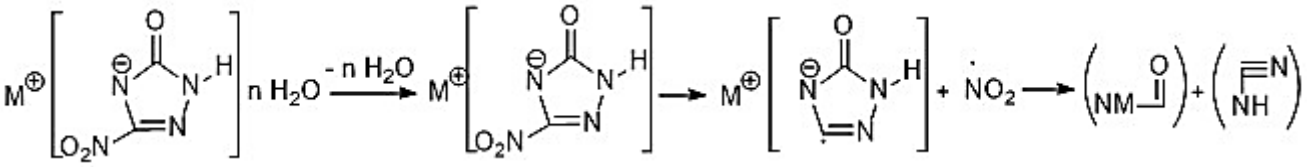


Fig. 11. The structure of Bi-NTO complex
Рис. 11. Структура комплексу вісмуту NTO

Завдяки кислотній природі NTO утворює солі з великою кількість металів. Солі металів NTO в якості РШГ мають перевагу перед звичайними оксидами перехідних металів. Високу каталітичну активність пов'язують із тим, що безпосередньо під час горіння утворюються активні оксиди металів. Автори [56; 76] показали, що солі металів NTO утворюють леткі сполуки металів, що перетворюються в оксиди металів у газовій фазі (схема 12).



Scheme 12. Decomposition pattern of metal salts of NTO
Схема 12. Термічний розклад координаційних сполук NTO

Автори статті [77] дослідили вплив NTO та його солей із перехідними металами – Fe (III) і Cu (II) – на горіння СТРП на основі полібутадієну НТРВ та перхлорату амонію у порівнянні з CuO, Fe_2O_3. Було встановлено, що активність комплексів NTO вище, ніж CuO, Fe_2O_3 при еквівалентній концентрації металу. Активність солей NTO залежить від їх концентрації. Найбільш ефективною добавкою виявився комплекс купруму $Cu(NTO)_2$. Технологічні та механічні властивості комплексу $Cu(NTO)_2$ подібні до властивостей хроміту купруму та оксиду феруму(III).

3.5. Комплекси на основі гідразину та його похідних як енергонасичені регулятори ТРП. Гідразин та його похідні (монометилгідразин, несиметричний диметилгідразин) широко використовуються в якості компонентів рідинного ракетного палива [78–81]. Тверді похідні гідразину та сполуки, що мають N-N-зв'язок, також використовуються в якості самозаймистих палив [81].

В літературі повідомляється про численні комплекси гідразину з іонами металів. Координаційні сполуки гідразину, наприклад, $M(N_2H_4)_2X_2$ (де X = Cl, Br, NO_3, ½ SO_4; M – іон металу), стійкі та мають полімерну будову. При цьому молекули гідразину N_2H_4 виконують роль містка між двома центрами – металами [79]. Авторами [82] показано, що комплекси гідразину з нітратами кобальту, ніколу є ефективними балістичними регуляторами ТРП. Комплекс ніколу виявився більш стабільним та менш чутливим до удару, ніж комплекс кобальту.

Синтезовано та досліджено комплекси гідразину з нітратами металів типу $M(N_2H_4)_n(NO_3)_2$, де M = Mg, n = 2; M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, n =3. Дослідження показали, що всі комплекси при нагріванні бурхливо розкладаються з утворенням оксидів металів [83; 84].

Карбогідразид є похідним гідразину та цікавим нітрогенвмісним лігандом із незв'язаною парою електронів на атомі нітрогену аміногрупи та на атомі оксигену карбонільної групи. Карбогідразид, завдяки наявності чотирьох атомів нітрогену та одного атому оксигену, може бути моно-, бі- або полідентатним лігандом, а також підлягає високоекзотермічній реакції розкладу [85]. На рисунку 12 наведені три моделі координації карбогідразиду [86]:

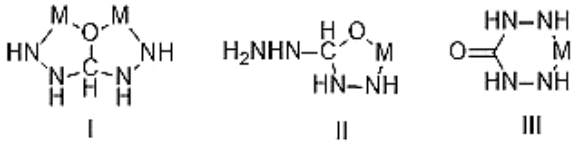


Fig. 12. Coordination models of carbohydrazide
Рис. 12. Моделі координації карбогідразиду

Відомо, що карбогідразид утворює координаційні сполуки з великою кількістю іонів металів як бідентатний ліганд (рис. 13) [87–91].

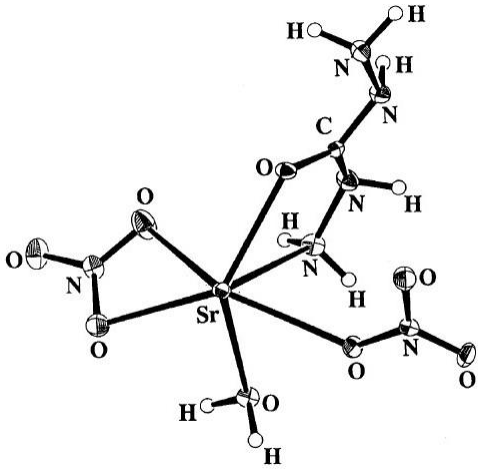
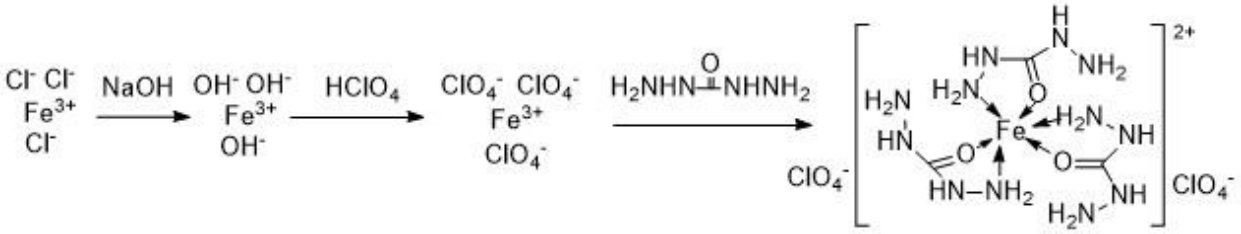


Fig. 13. The structure of Sr(CHZ)(NO_3)(H_2O), CHZ = carbohydrazide
Рис. 13. Структура комплексу Sr(CHZ)(NO_3)(H_2O), де CHZ = карбогідразид

Так, синтезовані та досліджені властивості перхлоратних комплексів карбогідразиду загальної формули $[M(CHZ)_3](ClO_4)_2$, де M = Cd, Ni, Zn, Mn, Mg. Є відомості щодо синтезу та властивостей комплексів карбогідразиду з нітратами перехідних металів [86–89]. Автори [92] запропонували нову енергонасичену координаційну сполуку загальної формули $[Fe(CHZ)_3](ClO_4)_2$ (схема 13).

Координаційна сполука з перхлоратом феруму виявилася надзвичайно чутливою до удару, тертя та небезпечною під час технологічного процесу.

Автори [85] синтезували та дослідили сполуку формули $[Mn_2(CHZ)_2(H_2O)_2(SO_4)_2]$ (рис. 14, 15), що має стабільну структуру та високу термостійкість та може використовуватися в складі енергонасичених композицій.



Scheme 13. Schematic synthesis of iron (II) carbohydrazide perchlorate
Схема 13. Схематичний синтез координаційної сполуки карбогідразиду з перхлоратом заліза (II)

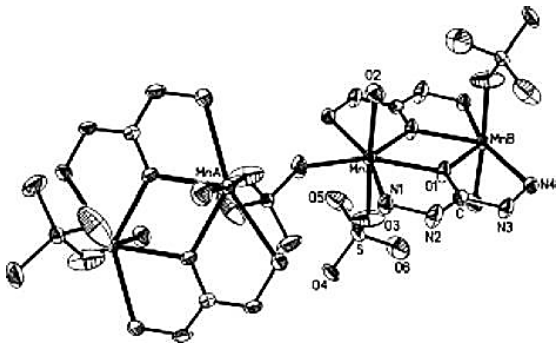


Fig. 14. The molecular structure of $[Mn_2(CHZ)_2(H_2O)_2(SO_4)_2]$
Рис. 14. Молекулярна структура сполуки $[Mn_2(CHZ)_2(H_2O)_2(SO_4)_2]$

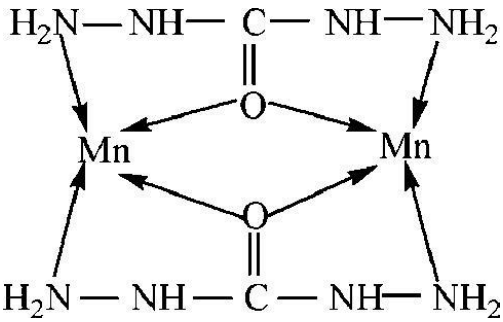


Fig. 15. Ligand carbohydrazide basic binding sites in the complex
Рис. 15. Базове з'єднання ліганду карбогідразиду в комплексі

Автори [90; 93; 94] провели дослідження властивостей координаційних сполук карбогідразиду з нітратом кобальту, стронцію, ніколу, купруму. Результати досліджень показали, що комплекси розкладаються екзотермічно, що свідчить про їх енергонасичену природу. Введення комплексів до складу СТРП на основі ПХА приводить до збільшення швидкості горіння при зміні тиску від 1,9 МПа до 8,8 МПа.

Відомо про використання комплексу плюмбуму карбогідразиду в якості каталізатора швидкості горіння баліститних ТРП. Автори [93] досліджують координаційні сполуки загальної формули $[M(L)_n]X_2$, де M – іон металу Co, Ni і Cu, X – аніон NO_3^-, і L – ліганд карбогідразиду (рис. 16).

Комплекси карбогідразиду та нітратів кобальту, ніколу мають відносно високу стійкість, під час нагрівання вони розкладаються з виділенням оксидів нітрогену. Автори припускають, що дані комплекси збільшують швидкість горіння сумішевих ТРП завдяки екзотермічному розкладу на поверхні палива [93].

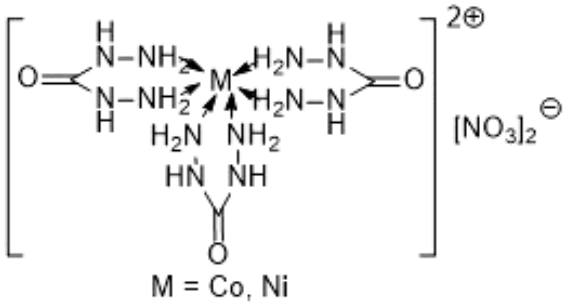


Fig. 16. The structure of carbohydrazide-based metal nitrates complexes
Рис. 16. Структура координаційних сполук на основі карбогідразиду та нітратів металів

3.6. Енергонасичені сполуки на основі оксиду графену. Нове покоління енергонасичених матеріалів (ЕНМ) повинно бути збалансовано за високим вмістом енергії, високою термічною стійкістю, низькими чутливістю та токсичністю. Для забезпечення цього балансу до складу вибухових речовин та ТРП вводять такі вуглецеві наноматеріали, як: карбонові нанотрубки та оксид графену [95].

Матеріали на основі графену використовують в якості каталізатора твердих палив на основі перхлорату амонію. Оскільки каталіз є поверхневим явищем, серед регуляторів швидкості горіння перевага надається нанорозмірним сполукам через високу площу поверхні на одиницю маси. Проте нанорозмірні РШГ мають тенденцію до агрегації, утворюючи грудки, що мають великі розміри та знижують ефективність нанокаталізатора. Для запобігання подібної агрегації в якості РШГ використовуються матеріали на основі графенів. Графен може бути функціоналізований великою кількістю сполук, починаючи від перехідних металів та оксидів металів до аміно- та нуклеїнових кислот та полімерів. Було знайдено, що дія РШГ на основі графену полягає в більш швидкому зміщенні температури розкладу перхлорату амонію [96].

Оксид графену використовується для зв'язування різних кристалічних енергонасичених сполук, що приводить до зменшення їх механічної чутливості, підвищення теплопровідності та міцності. Було підтверджено, що введення оксиду графену до таких енергонасичених матеріалів, як октоген, CL-20, нітроцелюлоза, тринітрорезорцинат свинцю, перхлорат амонію, зменшує їх чутливість до нагрівання, що полегшує зберігання та подальше видалення цих сполук зі складу енергонасичених композицій. Ці вибухові речовини або знаходяться на поверхні оксиду графену, або між шарами оксиду графену. Оксид графену можна трансформувати у наноструктурний енергонасичений матеріал [95–101]. Наприклад, авторами [98] був одержаний оксид графену, привитий похідними хлортетразину. Нещодавно на основі оксиду графену було синтезовано різноманітні 3D енергонасичені координаційні полімери з використанням в якості лігандів 4,4'-азо-1,2,4-тріазолу та 5,5'-азо-1,2,3,4-тетразолу [99] та 2D енергонасичені гібридні кристали з використанням триаміногуанідину [100] та карбогідразиду [101]. Нові енергонасичені гібридні кристали здатні взаємодіяти з нітратами або перхлоратами перехідних металів (кобальту, ніколу та купруму). Одержані таким чином композиційні енергонасичені сполуки мають більш високу термічну стійкість, ніж прості комплексні сполуки. Присутність у молекулі координаційних сполук оксиду графену стабілізує відповідні енергонасичені сполуки. Авторами [95] було показано, що під час термічного розкладу нових енергонасичених координаційних сполук на основі оксиду графену каталітичний ефект оксиду графену спостерігається головним чином в газовій фазі. Процес розкладу супроводжується виділенням великої кількості N_2 на першій стадії та невеликої – H_2O та NH_3 на другій стадії.

Висновки

Серед великої кількості перспективних напрямків зі створення регуляторів швидкості горіння, наведених у даному огляді, можна виділити дві великі групи – тверді порошкоподібні та рідкі каталітичні системи. Кожна з цих груп має свої переваги та недоліки. Найбільш актуальними серед представників першої групи твердих регуляторів є нанорозмірні метали, оксиди металів, координаційні сполуки на основі перехідних металів та енергонасичених гетероциклічних лігандів. Серед представників групи рідких регуляторів безумовним лідером залишаються рідкі похідні фероцену. Актуальними є розробки полімерних або олігомерних фероценовмісних пально-зв'язувальних.

Обидві групи регуляторів швидкості горіння поєднує одна спільна особливість – вміст іону металу, який є одним із головних учасників окисно-відновного процесу, що

супроводжує горіння окисника сумішевого твердого ракетного палива. Серед розглянутих металовмісних каталітичних систем найбільшу активність мають регулятори швидкості горіння, що містять іони Fe, Cu, Co.

Розробка регуляторів горіння на основі оксиду графену є новим перспективним напрямком, що розвивається, і на даний момент має лише експериментальні результати для дослідних твердопаливних складів.

Бібліографічні посилання

[1] Heijden van der A. E. D. M. Developments and challenges in the manufacturing, characterization and scale-up of energetic nanomaterials – A review // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 350. – P. 939-948.

[2] Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview / D. M. Badgujar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, P. P. Mahulikar // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 151, N 2-3. – P. 289–305.

[3] Thermostable and insensitivity furazan energetic complexes: Syntheses, structures and modified combustion performance for ammonium perchlorate / S. Chang, S. Wei, J. Zhao [et al.] // Polyhedron. – 2019. – Vol. 164. – P. 169-175.

[4] Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids / R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – Vol. 45, N 22. – P. 3584–3601.

[5] Исследование температурной чувствительности скорости горения ТРТ на активном связующем / А. И. Студилин, С. А. Филатов, В. В. Серушкин, В. П. Синдицкий // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, N 4(84). – С. 64-69.

[6] Чёрный А. Н. Закономерности горения топливных композиций на основе нитроэфирных связующих, перхлората аммония и октогена / А. Н. Чёрный, А. И. Левшенков, В. П. Синдицкий // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. - Т. 24, N 3(108). – С. 105-111.

[7] Studies on composite solid propellant with tri-modal ammonium perchlorate containing an ultrafine fraction / K. V. Suresh Babu, P. Kanaka Raju, C. R. Thomas [et al.] // Def. Technol. – 2017. – Vol. 13, N 4. – P. 239-245.

[8] Iron oxide as solide propellant catalyst: A detailed characterization / F. Maggi, S. Dossi, C. Paravan [et al.] // Acta Astronaut. – 2019. – Vol. 158. – P. 416-424.

[9] Catalytic activities of two different morphological nano-MnO_2 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate / Y. Chen, K. Ma, J. Wang [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2018. – Vol. 101. – P. 56-60.

[10] Catalytic decomposition of ammonium perchlorate on hollow mesoporous CuO microspheres / Y. Hu, S. Yang, B. Tao [et al.] // Vacuum. – 2019. – Vol. 159. – P. 105-111.

[11] Sanoop A. P. Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / A. P. Sanoop, R. Rajeev, B. K. George // Thermochim. Acta. – 2015. –Vol. 606. – P. 34-40.

[12] Mahdavi M. In situ formation of M_xO_y nano-catalysts (M = Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate / M. Mahdavi, H. Farrokhpour, M. Tahriri //Mater. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 196, N 1. – P. 9-20.

[13] Chatragadda K. Synergistically catalyzed pyrolysis of hydroxyl terminated polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing CuO nanoparticles / K. Chatragadda, A. A. Vargeese //Combust. Flame. – 2017. – Vol. 182. – P. 28-35.

[14] Vargeese A. A. A kinetic investigation on the mechanism and activity of copper oxide nanorods on the thermal decomposition of propellants // Combust. Flame. – 2016. – Vol. 165. – P. 354-360.

[15] Kohga M. Influence of iron oxide on thermal decomposition behavior and burning characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based composite propellants / M. Kohga, S. Togo //Combust. Flame. – 2018. – Vol. 192. – P. 10-24.

[16] Sharma J. K. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized CuO nanoparticles / J. K. Sharma, P. Srivastava, G. Singh [et al.] //Thermochim. Acta. – 2015. – Vol. 614. – P. 110-115.

[17] McDonald B. A. Humidity induced burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammonium perchlorate/HTPB composite propellant / B. A. McDonald, J. R. Rice, M. W. Kirkham //Combust. Flame. – 2014. – Vol. 161, N 1. – P. 363-369.

[18] Ishitha K. Studies on the role of iron oxide and copper chromite in solid propellant combustion / K. Ishitha, P. A. Ramakrishna //Combust. Flame. – 2014. – Vol. 161, N 10. – P. 2717-2728.

[19] Krishnan S. Subatmospheric burning characteristics of AP/CTBP composite propellants with burning rate modifiers / S. Krishnan, R. Jeenu // Combust. Flame. – 1990. – Vol. 80, N 1. – P. 1-6.

[20] Rao D. C. K. Cu–Co–O nano-catalysts as a burn rate modifier for composite solid propellants / D. C. K. Rao, N. Yadav, P. C. Joshi // Def. Technol. – 2016. – Vol. 12, N 4. – P. 297–304.

[21] Li W. Cu–Cr–O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants / W. Li, H. Cheng // Solid State Sci. – 2007. – Vol. 9, N 8. – P. 750–755.

[22] Hosseini S. G. Pure $CuCr_2O_4$ nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effect on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate / S. G. Hosseini, R. Abazari, A. Gavi // Solid State Sci. – 2014. – Vol. 37. – P. 72-79.

[23] Dave P. N. Ti-alloys: Potential nano-modifier for Rocket Propellants / P. N. Dave, P. N. Ram, S. Chaturvedi // Int. J. Nano Dimens. – 2016. – Vol. 7, N 2. – P. 168-173.

[24] Chaturvedi S. Thermal decomposition of AP/HTPB propellants in presence of Zn nanoalloys / S. Chaturvedi, P. N. Dave, N. N. Patel // Appl. Nanosci. – 2015. – Vol. 5, N 1. – P. 93–98.

[25] Chaturvedi S. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / S. Chaturvedi, P. N. Dave // J. Saudi Chem. Soc. – 2013. – Vol. 17, N 2. – P. 135–149.

[26] Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions / Q.-L. Yan, F.-Q. Zhao, K. K. Kuo [et al.] // Prog. Energy Combust. Sci. – 2016. – Vol. 57. – P. 75-136.

[27] Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate with Nanocrystals of Binary Transition Metal Ferrites / G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. Dubey,

S. Prem Felix // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2009. – Vol. 34, N 1. – P. 72-77.

[28] Preparation of the spherical nano-Fe_2O_3/NH_4ClO_4 composites by reactive crystallization and their characterization / H.-M. Shim, G.-E. Lim, J.-K. Kim [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2017. – Vol. 54. – P. 434-439.

[29] Recent Research Progress in Burning Rate Catalyst / J. Gao, L. Wang, H. Yu [et al.] // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2011. – Vol. 36, N 5. – P. 404-409.

[30] Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants / Z. Cheng, G. Zhang, X. Fan // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 421. – P. 191-199.

[31] Твердые топлива реактивных двигателей / В. Н. Аликин, А. В. Вахрушев, В. Б. Голубчиков [и др.]; ред. А. М. Липанов. – М.: Машиностроение, 2011. – Т. 4. – 380 с.

[32] Kudryavtsev P. Production technology development and creation of production of additives used in solid rocket propellants // Sci. Isr. – Technol. Advantages. – 2014. – Vol. 16, N 3. - P. 25-37.

[33] Sinditskii V. P. Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 1. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene / V. P. Sinditskii, A. N. Chernyi, D. A. Marchenkov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50, N 1. – P. 51-59.

[34] Sinditskii V. P. Mechanism of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 2. Combustion of ammonium perchlorate-based propellants with ferrocene derivatives / V. P. Sinditskii, A. N. Chernyi, D. A. Marchenkov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50, N 2. – P. 158-167.

[35] Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds / X. Liu, D. Zhao, F. Bi [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 762. – P. 1-8.

[36] Recent progress on ferrocene-based burning rate catalysts for propellant applications / M. Usman, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 872. – P. 40-53.

[37] Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives / R. Tong, Y. Zhao, L. Wang [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 755. – P. 16-32.

[38] Synthesis, anti-migration and burning rate catalytic mechanism of ferrocene-based compounds / Zain-ul-Abdin, H. Yu, L. Wang [et al.] // Appl. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 28, N 8. – P. 567–575.

[39] Preparation of redox- and photo-responsive ferrocene- and azobenzene-based polymer films and their properties / X. Xia, H. Yu, L. Wang [et al.] // Eur. Polym. J. – 2018. – Vol. 100. – P. 103-110.

[40] Ferrocene-based redox-responsive polymer gels: Synthesis, structure and applications / J. Wu, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2017. – Vol. 828. – P. 38-51.

[41] Pittman C. U. Jr. Kinetics of Radical-Initiated Addition Homopolymerization of n^5-(Vinilcyclopentadienyl)tricarbonylmanganese / C. U. Jr. Pittman, C.-C. Lin, T. D. Rounsefell // Macromolecules. – 1978. – Vol. 11, N 5. – P. 1022—1027.

[42] Коршак В. В. Применение реакции полирекомбинации для получения полимеров / В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова // Доклады АН СССР. – 1958. - Т. 121, N 2. – С. 299—302.

[43] Pittman C. U. Jr. Kinetics of Ferrocenylmethyl acrylate and ferrocenylmethyl methacrylate polymerization. Preparation of polymeric ferricinium salts / C. U. Jr. Pittman, J. C. Lai, D. P. Venderpool // Macromolecules. – 1970. – Vol. 3, N 1. – P. 105—107.

[44] Lai J. C. Copolymerization of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate with Organic Monomers / J. C. Lai, T. D. Rounsefell, C. U. Pittman // Macromolecules. – 1971. – Vol. 4, N 2. – P. 155—161.

[45] Schlögl K. Ferrocene-Acetylene, 5. Mitt.: Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenylacetylenen und –allenen aus Acylferrocenen (27. Mitt. Über Ferrocenderivative) / K. Schlögl., W. Steyrer // Monatshefte für Chemie. – 1965. – Vol. 96, N 5. – P. 1520— 1535.

[46] Osgerby J. M. Ferrocene derivatives. Part IX. Some disubstituted derivatives / J. M. Osgerby, P. L. Pauson // J. Chem. Soc. – 1961. - N 0. – P. 4604—4609.

[47] Ferrocene-containing polymers. I. Radiation-induced polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate / K. Tsubakiyama, T. Matsuo, T. Sasaki [et al.] // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1979. – Vol. 17, N 1. – P. 173-184.

[48] Synthesis of ferrocenylacetylenes / M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum // J. Organomet. Chem. – 1966. – Vol. 6, N 2. – P. 173-180.

[49] Помогайло А. Д. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе / А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов. – М.: Химия, 1988. – 385 с.

[50] Investigation of acetyl ferrocene migration from hydroxyl-terminated polybutadiene based elastomers by means of ultraviolet-visible and atomic absorption spectroscopic techniques / A. Ünver, N. Dilsiz, M. Volkan, G. Akovali // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 96, N 5. – P. 1654-1661.

[51] Synthesis of ethylene diamine-based ferrocene terminated dendrimes and their application as burning rate catalysts / Zain-ul-Abdin, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2017. – Vol. 487. – P. 38-51.

[52] Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino)benzoic acid / R. S. Palaiah, N. R. Bulakh, M. B. Talawar, T. Mukundan // J. Energ. Mater. – 2000. – Vol. 18, N 2-3. – P. 207-217.

[53] Nair J. K. Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid – potential energetic ballistic modifiers for propellants / J. K. Nair, M. B. Talawar, T. Mukundan // J. Energ. Mater. – 2001. – Vol. 19, N 2-3. – P. 155-162.

[54] Lead salt of 2,4,n-trinitroanilinoacetic acid – an energetic ballistic modifier for double base propellants / R. R. Soman, T. Mukundan, V. K. Bhat, Haridwar Singh // J. Energ. Mater. – 2000. – Vol. 18, N 2-3. – P. 163-175.

[55] Fong C. W. The Mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes / C. W. Fong, B. L. Hamshere // Combust. Flame. – 1986. – Vol. 65, N 1. – P. 71-78. h

[56] Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers / P. B. Kulkarni, T. S. Reddy, J. K. Nair [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 123, N 1-3. – P. 54–60.

[57] Rao K. U. B. Explosive properties of metal salts of nitroanilinoacetic acids / K. U. B. Rao, R. R. Soman, Haridwar Singh // J. Energ. Mater. – 1990. – Vol. 8, N 1-2. – P.99-109.

[58] Singh S. Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants / s. singh, p. srivastava, g. singh // j. ind. eng. chem. – 2015. – Vol. 27. – P. 88-95.

[59] Joshi A. D. Effect of certain lead and copper compounds as ballistic modifier for double base rocket propellants / A. D. Joshi, Haridwar Singh // J. Energ. Mater. – 1992. - Vol. 10, N 4-5. – P. 299-309.

[60] Sinditskii V. P. Design and combustion behavior of explosive coordination compounds / V. P. Sinditskii, V. V. Serushkin // Def. Sci. J. – 1996. – Vol. 46, N 5. – P. 371–383.

[61] Singh G. Studies on energetic compounds part 37: Kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine / G. Singh, S. Prem Felix, D. K. Pandey // Thermochim. Acta. – 2004. – Vol. 411, N 1. – P. 61–71.

[62] Singh G. Studies on Energetic Compounds Part 27: Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Bis(Ethylenediamine)Metal Nitrates and Their Role in the Burning Rate of Solid Propellants / G. Singh, D. K. Pandey // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2003. – Vol. 28, N 5. – P. 231-239

[63] Preparation, characterization, and kinetics of thermolysis of nickel and copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine ligand / D. Kumar, I.P.S. Kapoor, G. Singh, R. Fröhlich // Thermochim. Acta. – 2012. – Vol. 545. – P. 67– 74.

[64] Preparation, crystal structure and thermal studies of cadmium perchlorate complex with 2,2'-bipyridine / C. P. Singh, A. Singh, Nibha [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – Vol. 121, N 2. – P. 633–640.

[65] Singh G. Studies on energetic compounds. Part 35: Kinetics of thermal decomposition of nitrate complexes of some transition metals with propylenediamine / G. Singh, D. K. Pandey // Combust. Flame. – 2003. – Vol. 135, N 1-2. – P. 135–143.

[66] A DFT study on the structure and property of novel nitroimidazole derivatives as high energy density materials / P. Lian, Y. Li, H. Li [et al.] // Comput. Theor. Chem. – 2017. – Vol. 1118. – P. 39–44.

[67] Yin P. Chapter Four – Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: Reviewing the energetic footprints of heterocycles / P. Yin, J. M. Shreeve // Adv. Heterocycl. Chem. – 2017. – Vol. 121. – P. 89-131.

[68] Lemi Türker. Azo-bridged triazoles: Green energetic materials // Def. Technol. – 2016. – Vol. 12, N 1. – P. 1-15.

[69] Tetrakis-(4-Amino-1,2,4-Triazole)Copper Perchlorate: A Novel Ballistic Modifier for Composite Propellants / M. B. Talawar, C. N. Divekar, P. S. Makashir, S. N. Asthana // J. Propul. Power. – 2005. – Vol. 21, N 1. – P. 186-189.

[70] Four three-dimensional metal-organic frameworks assembled from 1*H*-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties / X. Hou, Z. Guo, L. Yang, H. Ma // Polyhedron. – 2019. – Vol. 160. – P. 198-206.

[71] Tetrazole potentially high energy materials based on Mo(IV) and W(IV) complexes / A. Jurowska, A. Olszewska, M. Hodorowicz, J. Szklarzewicz // Polyhedron. – 2019. – Vol. 160. – P. 189-197.

[72] Huang D. Catalysis by 1,2,3-triazole- and related transition-metal complexes / D. Huang, P. Zhao, D. Astruc // Coord. Chem. Rev. – 2014. – Vol. 272. – P. 145-165.

[73] Nitrogen-Rich Salts Based on the Energetic [Monoaquabis(N,N-bis(1H-tetrazol-5-ylamine)-zinc(II)] Anion: A Promising Design in the Development of New Energetic Materials / F. Li, Y. Bi, W. Zhao [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54, N 4. – P. 2050-2057.

[74] Singh G. Studies on energetic compounds: 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) / G. Singh, S. Prem Felix // J. Hazard. Mater. – 2002. – Vol. 90, N 1. – P. 1–17.

[75] Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NG/TEGDN/NC propellant / J.-H. Yi, F.-Q. Zhao, W.-L. Hong [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 176, N 1-3. – P. 257–261.

[76] Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO / P. B. Kulkarni, G. N. Purandare, J. K. Nair [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 119, N 1-3. – P. 53–61.

[77] Singh G. Studies on energetic compounds: Part 36: Evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants / G. Singh, S. Prem Felix // Combust. Flame. – 2003. – Vol. 135, N 1-2. – P. 145–150.

[78] Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin [et al.] // Chemosphere. – 2019. – Vol. 217. – P. 95-99.

[79] Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides / K. K. Narang, M. K. Singh (Mrs), K. B. Singh, R. A. Lal. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1996. – Vol. 26, N 4. – P. 573-589.

[80] Atomization and hypergolic reactions of impinging streams of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide / H. Tani, Y. Diamon, M. Sasaki, Y. Matsuura // Combust. Flame. – 2017. – Vol. 185. – P. 142–151.

[81] Hydroxylammonium nitrate (HAN) – based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up / R. Amrousse, T. Katsumi, N. Azuma, K. Hori // Combust. Flame. – 2017. – Vol. 176. – P. 334–348.

[82] Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds / J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2003. – Vol. 99, N 3. – P. 225–239.

[83] Patil K. C. Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, Azide and Perchlorate Complexes / K. C. Patil, C. Nesamani, V. R. Pai Verneker // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1982. – Vol. 12, N 4. – P. 383-395.

[84] Evaluation of a New Primary Explosive: Nickel Hydrazine Nitrate (NHN) Complex / Z. Shunguan, W. Youchen, Z. Wenyi, M. Jingyan // Propellants, Explos., Pyrotech. – 1997. – Vol. 22, N 6. – P. 317-320.

[85] Crystal Structure and Thermal Property of a Binuclear Manganese(II) Sulfate Complex with Carbohydrazide / C. Hong-Yan, Z. Tong-Lai, Z. Jian-Guo, Y. Kai-Bei // Struct. Chem. – 2005. – Vol. 16, N 6. – P. 657-663.

[86] Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and non-isothermal reaction kinetic analysis of an energetic complex: $[Mg(CHZ)_3](ClO_4)_2$ (CHZ = carbohydrazide) / Z.-M. Li, T.-L. Zhang, Li Yang [et al.] // J. Coord. Chem. – 2012. – Vol. 65, N 1. – P. 143–155.

[87] A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Cobalt, nickel and copper carbohydrazide perchlorates / H. Huang, T. Zhang, J. Zhang, L. Wang // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 179, N 1-3. – P. 21–27.

[88] Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide / M. B. Talawar, A. P. Agrawal, J. S. Chhabra, S. N. Asthana // J. Hazard. Mater. – 2004. – Vol. 113, N 1-3. – P. 57–65.
[89] A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Alkaline-earth metal carbohydrazide perchlorates / H. Huang, T. Zhang, J. Zhang, L. Wang // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2009. – Vol. 915, N 1-3. – P. 43-46.
[90] Miyako Akiyoshi. The Strontium Complex Nitrates of Carbohydrazide as a Non-Azide Gas Generator for Safer Driving – the Thermal Behavior of the Sr Complex with Various Oxidizing Agents / M. Akiyoshi, H. Nakamura, Y. Hara // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2000. – Vol. 25, N 5. – P. 224-229.
[91] Predicted crystal structures, analysis, impact sensitivities and morphology of solid high-energy complexes: Alkaline-earth carbohydrazide perchlorates / Y. Liu, R. Zhang, C.-G. Feng [et al.] // Cent. Eur. J. Energ. Mater. – 2015. – Vol. 12, N 2. – P. 229-248.
[92] Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel, Highly Sensitive Energetic, Coordination Compound: Iron (II) Carbohydrazide Perchlorate / R. Liu, Z. Zhou, S. Qi [et al.] // Cent. Eur. J. Energ. Mater. – 2013. – Vol. 10, N 1. – P. 17–36.
[93] Transition Metal Carbohydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants / S. H. Sonawane, G. M. Gore, B. G. Polke [et al.] // Def. Sci. J. – 2006. – Vol. 56, N 3. – P. 391–398.
[94] Effect of Structure of Energetic Materials on Burning Rate / A. E. Fogelzang, V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshev, V. V. Serushkin // MRS Online Proc. Libr. – 1995. – Vol. 418. – P. 151-161
[95] Thermal behavior of graphene oxide and its stabilization effects on transition metal complexes of triaminoguanidine / S. Chen, W. He, C.-J. Luo [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2019. – Vol. 368. – P. 404–411.
[96] The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants / S. Isert, L. Xin, J. Xie, S. F. Son // Combust. Flame. – 2017. – Vol. 183. – P. 322–329.
[97] Highly energetic composition based on functionalized carbon nanomaterials / Q.-L. Yan, M. Gozin, F.-Q. Zhao [et al.] // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8, N 9. – P. 4799–4851.
[98] Functionalization of graphene oxide by tetrazine derivatives: A versatile approach toward covalent bridges between graphene sheets / Y. Li, V. Alain-Rizzo, L. Galmiche [et al.] // Chem. Mater. – 2015. – Vol. 27, N 12. – P. 4298-4310.
[99] Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex / A. Cohen, Y. Yang, Q.-L. Yan [et al.] // Chem. Mater. – 2016. – Vol. 28, N 17. – P. 6118-6126.
[100] A layered 2D triaminoguanidine – glyoxal polymer and its transition metal complexes as novel insensitive energetic nanomaterials / Q.-L. Yan, A. Cohen, A. K. Chinnam [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4, N 47. – P. 18401-18408.
[101] Photosensitive but mechanically insensitive graphene oxide-carbohydrazide-metal hybrid crystalline energetic nanomaterials / Q.-L. Yan, P.-J. Liu, A.-F. He [et al.] // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 338. – P. 240-247.

References

[1] Heijden, van der A. E. D. M. (2018). Developments and challenges in the manufacturing, characterization and scale-up of energetic nanomaterials – A review. *Chem. Eng. J., 350*, 939–948. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.051
[2] Badgujar, D. M., Talawar, M. B., Asthana, S. N., Mahulikar, P. P. (2008). Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview. *J. Hazard. Mater*., *151*(2-3), 289–305. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.039
[3] Chang, S., Wei, S., Zhao, J., Zhai, L., Xia, Z., Wang, B., Yang, Q., Chen, S., Gao, S. (2019). Thermostable and insensitivity furazan energetic complexes: Syntheses, structures and modified combustion performance for ammonium perchlorate. *Polyhedron*, *164*, 169–175. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.02.051
[4] Singh, R. P., Verma, R. D., Meshri, D. T., Shreeve, J. M. (2006). Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids. *Angew. Chem., Int. Ed., 45*(22), 3584–3601. https://doi.org/10.1002/anie.200504236
[5] Studilin, A. I., Filatov, S. A., Serushkin, V. V., Sinditskii, V. P. (2008). [The study of the temperature sensitivity of the burning rate of composite solid propellant on an active binder]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii, 22*(84), 64-69 (in Russian). http://acct.muctr.ru/article/issue/84/64/
[6] Chernyi, A. N., Levshenkov, A. I., Sinditskii, V. P. (2010). [Combustion behavior of energetic compositions on the basis of nitroester binders, ammonium perchlorate and octogen]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii, 24*(108), 105–114 (in Russian). http://acct.muctr.ru/article/issue/108/105/
[7] Suresh Babu, K.V., Kanaka Raju, P., Thomas, C.R., Syed Hamed, A., Ninan, K.N. (2017). Studies on composite solid propellant with tri-modal ammonium perchlorate containing an ultrafine fraction. *Def. Technol*., *13*(4), 239–245. https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.06.001
[8] Maggi, F., Dossi, S., Paravan, C., Galfetti, L., Rota, R., Cianfanelli, S., Marra, G. (2019). Iron oxide as solid propellant catalyst: A detailed characterization. *Acta Astronaut*., *158*, 416–424. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.07.037
[9] Chen, Y., Ma, K., Wang, J., Gao, Y., Zhu, X., Zhang, W. (2018). Catalytic activities of two different morphological nano-MnO_2 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Mater. Res. Bull., 101,* 56–60. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.013
[10] Hu, Y., Yang, S., Tao, B., Liu, X., Lin, K., Yang, Y., Fan, R., Xia, D., Hao, D. (2019). Catalytic decomposition of ammonium perchlorate on hollow mesoporous CuO microspheres. *Vacuum, 159*, 105-111. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.020
[11] Sanoop, A. P., Rajeev, R., George, B. K. (2015). Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochim. Acta, 606*, 34–40. https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.006
[12] Mahdavi, M., Farrokhpour, H., Tahriri, M. (2017). In situ formation of M_xO_y nano-catalysts (M = Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate. *Mater. Chem. Phys., 196*(1), 9–20. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.038
[13] Chatragadda, K., Vargeese, A. A. (2017). Synergistically catalyzed pyrolysis of hydroxyl terminated

polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing CuO nanoparticles. *Combust. Flame, 182*, 28–35. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.04.007

[14] Vargeese, A. A. (2016). A kinetic investigation on the mechanism and activity of copper oxide nanorods on the thermal decomposition of propellants. *Combust. Flame, 165,* 354-360. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.018

[15] Kohga, M., Togo, S. (2018). Influence of iron oxide on thermal decomposition behavior and burning characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based composite propellants. *Combust. Flame, 192,* 10–24. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.040

[16] Sharma, J. K., Srivastava, P., Singh, G., Akhtar, M. S., Ameen, S. (2015). Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized CuO nanoparticles. *Thermochim. Acta, 614*, 110–115. https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.023

[17] McDonald, B. A., Rice, J. R., Kirkham, M. W. (2014). Humidity induced burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammonium perchlorate/HTPB composite propellant. *Combust. Flame, 161*(1), 363–369. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.014

[18] Ishitha, K., Ramakrishna, P. A. (2014). Studies on the role of iron oxide and copper chromite in solid propellant combustion. *Combust. Flame, 161*(10), 2717–2728. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.015

[19] Krishnan, S., Jeenu, R. (1990). Subatmospheric burning characteristics of AP/CTBP composite propellants with burning rate modifiers. *Combust. Flame, 80*(1), 1-6. https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90048-V

[20] Rao, D. C. K., Yadav, N., Joshi, P. C. (2016). Cu–Co–O nano-catalysts as a burn rate modifier for composite solid propellants. *Def. Technol., 12*(4), 297-304. https://doi.org/10.1016/j.dt.2016.01.001

[21] Li, W., Cheng, H. (2007). Cu–Cr–O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants. *Solid State Sci., 9*(8), 750–755. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.05.011

[22] Hosseini, S. G., Abazari, R., Gavi, A. (2014). Pure $CuCr_2O_4$ nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effect on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Solid State Sci*., *37*, 72–79. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.08.014

[23] Dave, P. N., Ram, P. N., Chaturvedi. S. (2016). Ti-alloys: Potential nano-modifier for Rocket Propellants. *Int. J. Nano Dimens., 7*(2), 168–173. http://www.ijnd.ir/article_648088.html

[24] Chaturvedi, S., Dave, P. D., Patel, N. N. (2015). Thermal decomposition of AP/HTPB propellants in presence of Zn nanoalloys. *Appl. Nanosci*., *5*(1), 93–98. https://doi.org/10.1007/s13204-014-0296-3

[25] Chaturvedi, S., Dave, P. N. (2013). A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *J. Saudi Chem. Soc., 17*(2), 135–149. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.009

[26] Yan, Q.-L., Zhao, F.-Q., Kuo, K. K., Zhang, X.-H., Zeman, S., DeLuca, L. T. (2016). Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Prog. Energy Combust. Sci*., *57*, 75-136. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.002

[27] Singh, G., Kapoor, I. P. S., Dubey, S., Prem Felix, S. (2009). Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of binary transition metal ferrites. *Propellants, Explos., Pyrotech*., *34*(1), 72-77 https://doi.org/10.1002/prep.200800017

[28] Shim, H.-M., Lim, G.-E., Kim, J.-K., Kim, H.-S., Koo, K.-K. (2017). Preparation of the spherical nano-Fe_2O_3/NH_4ClO_4 composites by reactive crystallization and their characterization. *J. Ind. Eng. Chem., 54,* 434-439. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.024

[29] Gao, J., Wang, L., Yu, H., Xiao, A., Ding, W. (2011). Recent Research Progress in Burning Rate Catalyst. *Propellants, Explos., Pyrotech*., *36*(5), 404-409. https://doi.org/10.1002/prep.200900093

[30] Cheng, Z., Zhang, G., Fan, X., Bi, F., Zhao, F., Zhang, W., Gao, Z. (2014). Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants. *Inorg. Chim. Acta, 421,* 191-199. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2014.05.043

[31] Alikin, V. N., Vakhrushev, A. V., Golubchikov, V. B., Yermilov, A. S., Lipanov, A. M., Serebrennikov, S. Yu. (2011). [*Solid-propellant rockets* (Vol. 4)]. In A. M. Lipanov (Ed.). Moscow, Russian Federation: Mashinostroenie (in Russian). http://elib.pstu.ru/vufind/Record/RUPSTUbooks159095

[32] Kudryavtsev, P. (2014). Production technology development and creation of production of additives used in solid rocket propellants. *Sci. Isr. - Technol. Advantages, 16*(3), 25–37. https://www.researchgate.net/publication/312371240

[33] Sinditskii, V.P., Chernyi, A.N., Marchenkov, D.A. (2014). Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 1. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene. *Fizika Goreniya i Vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves, 50*(1), 51–59. https://doi.org/10.1134/S0010508214010067

[34] Sinditskii, V.P., Chernyi, A.N., Marchenkov, D.A. (2014). Mechanism of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 2. Combustion of ammonium perchlorate-based propellants with ferrocene derivatives. *Fizika Goreniya i Vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves, 50*(2), 158–167. https://doi.org/10.1134/S0010508214020063

[35] Liu, X., Zhao, D., Bi, F., Fan, X., Zhao, F., Zhang, G., Zhang, W., Gao, Z. (2014). Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds. *J. Organomet. Chem., 762*, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.03.011

[36] Usman, M., Wang, L., Yu, H., Haq, F., Haroon, M., Summe Ullah, R., Khan, A., Fahad, S., Nazir, A., Elshaarani, T. (2018). Recent progress on ferrocene-based burning rate catalysts for propellant applications. *J. Organomet. Chem., 872,* 40-53. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.015

[37] Tong, R., Zhao, Y., Wang, L., Yu, H., Ren, F., Saleem, M., Amer, W. A. (2014). Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives. *J. Organomet. Chem., 755,* 16-32. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.052

[38] Zain-ul-Abdin, Yu, H., Wang, L., Saleem, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., Akram, M. (2014). Synthesis, anti-migration and burning rate catalytic mechanism of

ferrocene-based compounds. *Appl. Organomet. Chem., 28*(8), 567–575. https://doi.org/10.1002/aoc.3166

[39] Xia, X., Yu, H., Wang, L., Deng, Z., Shea, K. J., Zain-ul-Abdin. (2018). Preparation of redox- and photo-responsive ferrocene- and azobenzene-based polymer films and their properties. *Eur. Polym. J., 100,* 103–110. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.023

[40] Wu, J., Wang, L., Yu, H., Zain-ul-Abdin, Khan, R. U. (2017). Ferrocene-based redox-responsive polymer gels: Synthesis, structure and applications. *J. Organomet. Chem*., *828*, 38–51. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.041

[41] Pittman, C. U. Jr., Lin, C.-C., Rounsefell, T. D. (1978). Kinetics of Radical-Initiated Addition Homopolymerization of n^5-(Vinilcyclopentadienyl) tricarbonylmanganese. *Macromolecules, 11*(5), 1022–1027. https://doi.org/10.1021/ma60065a033

[42] Korshak, V. V., Sosin, S. L., Chistyakova, M.V. (1958). [Application of polyrecombination reaction for polymers synthesis]. *Doklady AN SSSR, 121*(2), 299–302 (in Russian). http://mi.mathnet.ru/rus/dan/v121/i2/p299

[43] Pittman, C. U. Jr., Lai, J. C., Venderpool, D. P. (1970). Kinetics of ferrocenylmethyl acrylate and ferrocenylmethyl methacrylate polymerization. Preparation of polymeric ferricinium salts. *Macromolecules, 3*(1), 105–107. https://doi.org/10.1021/ma60013a024

[44] Lai, J. C., Rounsefell, T. D., Pittman, C. U. Jr. (1971). Copolymerization of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate with Organic Monomers. *Macromolecules, 4*(2), 155–161. https://doi.org/10.1021/ma60020a005

[45] Schlögl, K., Steyrer, W. (1965). Ferrocene-Acetylene, 5. Mitt.: Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenylacetylenen und–allenen aus Acylferrocenen (27. Mitt. über Ferrocenderivative). *Monatshefte für Chemie*, *96*(5), 1520–1535. https://doi.org/10.1007/BF00902085

[46] Osgerby, J. M., Pauson, P. L. (1961). Ferrocene derivatives. Part IX. Some disubstituted derivatives. *J. Chem. Soc.,* 0, 4604–4609. https://doi.org/10.1039/JR9610004604

[47] Tsubakiyama, K., Matsuo, T., Sasaki, T., Yoshida, K., Fujimura, T., Araki, K. (1979). Ferrocene-containing polymers. I. Radiation-induced polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 17*(1), 173-184. https://doi.org/10.1002/pol.1979.170170117

[48] Rosenblum, M. Brawn, N., Papenmeier, J., Applebaum, M. (1966). Synthesis of ferrocenylacetylenes. *J. Organomet. Chem*., *6*(2), 173–180. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93653-2

[49] Pomogaylo, A. D., Savostyanov, V. S. (1988). [*Metal-containing monomers and polymers on their basis*]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian). http://elib.pstu.ru/vufind/Record/RUPSTUbooks141651

[50] Ünver, A., Dilsiz, N., Volkan, M., Akovali, G. (2005). Investigation of acetyl ferrocene migration from hydroxyl-terminated polybutadiene based elastomers by means of ultraviolet-visible and atomic absorption spectroscopic techniques. *J. Appl. Polym. Sci., 96*(5), 1654–1661. https://doi.org/10.1002/app.21624

[51] Zain-ul-Abdin, Wang, L., Yu, H., Saleem, M., Akram, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., Yang, X. (2017). Synthesis of ethylene diamine-based ferrocene terminated dendrimers and their application as burning rate catalysts. *J. Colloid and Interface Sci., 487,* 38–51. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.001

[52] Palaiah, R. S., Bulakh, N. R., Talawar, M. B., Mukundan, T. (2000). Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid. *J. Energ. Mater., 18*(2-3), 207–217. https://doi.org/10.1080/07370650008216120

[53] Nair, J. K., Talawar, M. B., Mukundan, T. (2001). Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid – potential energetic ballistic modifiers for propellant. *J. Energ. Mater., 19*(2-3), 155-162. https://doi.org/10.1080/07370650108216124

[54] Soman, R. R., Mukundan, T., Bhat, V. K., Singh, H. (2000). Lead salt of 2,4,n-trinitroanilinoacetic acid – an energetic ballistic modifier for double base propellants. *J. Energ. Mater., 18*(2-3), 163–175. https://doi.org/10.1080/07370650008216118

[55] Fong, C. W., Hamshere, B. L. (1986). The mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes. *Combust. Flame, 65*(1), 71-78. https://doi.org/10.1016/0010-2180(86)90074-X

[56] Kulkarni, P. B., Reddy, T. S., Nair, J. K., Nazare, A. N., Talawar, M. B., Mukundan, T., Asthana, S. N. (2005). Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers. *J. Hazard. Mater., 123*(1-3), 54–60. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.010

[57] Rao, K. U. B., Soman, R. R., Singh, H. (1990). Explosive properties of metal salts of nitroanilinoacetic acids. *J. Energ. Mater., 8*(1-2), 99–109. https://doi.org/10.1080/07370659008017248

[58] Singh, S., Srivastava, P., Singh, G. (2015). Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants. *J. Ind. Eng, Chem., 27,* 88-95. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.047

[59] Joshi, A. D., Singh, H. (1992). Effect of certain lead and copper compounds as ballistic modifier for double base rocket propellants. *J. Energ. Mater., 10*(4-5), 299–309. https://doi.org/10.1080/07370659208018928

[60] Sinditskii, V. P., Serushkin, V. V. (1996). Design and combustion behavior of explosive coordination compounds. *Def. Sci. J., 46*(5), 371–383. https://doi.org/10.14429/dsj.46.4305

[61] Singh, G., Prem Felix, S., Pandey, D. K. (2004). Studies on energetic compounds part 37: Kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine. *Thermochim. Acta, 411*(1), 61–71. https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.07.011

[62] Singh, G., Pandey, D. K. (2003). Studies on Energetic Compounds Part 27: Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Bis(Ethylenediamine)Metal Nitrates and Their Role in the Burning Rate of Solid Propellants. *Propellants, Explos., Pyrotech., 28*(5), 231-239. https://doi.org/10.1002/prep.200300010

[63] Kumar, D., Kapoor, I. P. S., Singh, G., Fröhlich, R. (2012). Preparation, characterization, and kinetics of thermolysis of nickel and copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine ligand. *Thermochim. Acta, 545,* 67–74. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.06.032

[64] Singh, C. P., Singh, A., Nibha, Daniliuc, C. G., Kumar, B., Singh, G. (2015). Preparation, crystal structure and thermal studies of cadmium perchlorate complex with 2,2'-bipyridine // *J. Therm. Anal. Calorim., 121*(2), 633–640. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4613-1

[65] Singh, G., Pandey, D. K. (2003). Studies on energetic compounds. Part 35: Kinetics of thermal decomposition of nitrate complexes of some transition metals with

propylenediamine. *Combust. Flame, 135*(1-2), 135–143. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00155-X

[66] Lian, P., Li, Y., Li, H., Huo, H., Wang, B., Lai, W. (2017). A DFT study on the structure and property of novel nitroimidazole derivatives as high energy density materials. *Comput. Theor. Chem., 1118,* 39–44. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.08.031

[67] Yin, P., Shreeve, J. M. (2017). Chapter four – Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: Reviewing the energetic footprints of heterocycles. *Adv. Heterocycl. Chem., 121*, 89–131. https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2016.04.004

[68] Türker, L. (2016). Azo-bridged triazoles: Green energetic materials. *Def. Technol., 12*(1), 1–15. https://doi.org/10.1016/j.dt.2015.11.002

[69] Talawar, M. B., Divekar, C.N., Makashir, P. S., Asthana, S. N. (2005). Tetrakis-(4-Amino-1,2,4-Triazole)Copper Perchlorate: A Novel Ballistic Modifier for Composite Propellants. *J. Propul. Power, 21*(1), 186–189. https://doi.org/10.2514/1.7931

[70] Hou, X., Guo, Z., Yang, L., Ma, H. (2019). Four three-dimensional metal-organic frameworks assembled from 1*H*-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties. *Polyhedron, 160*, 198-206. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.035

[71] Jurowska, A., Olszewska, A., Hodorowicz, M., Szklarzewicz, J. (2019). Tetrazole potentially high energy materials based on Mo(IV) and W(IV) complexes. *Polyhedron*, *160*, 189-197. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.042

[72] Huang, D., Zhao, P., Astruc, D. (2014). Catalysis by 1,2,3-triazole- and related transition-metal complexes. *Coord. Chem. Rev., 272,* 145-165. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.04.006

[73] Li, F., Bi, Y., Zhao, W., Zhang, T., Zhou, Z., Yang, L. (2015). Nitrogen-Rich Salts Based on the Energetic [Monoaquabis(N,N-bis(1*H*-tetrazol-5-ylamine)-zinc(II)] Anion: A Promising Design in the Development of New Energetic Materials. *Inorganic Chemistry, 54*(4), 2050-2057. https://doi.org/10.1021/ic503021c

[74] Singh, G., Prem Felix, S. (2002). Studies on energetic compounds 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO). *J. Hazard. Mater., 90*(1), 1–17. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00349-1

[75] Yi, J.-H., Zhao, F.-Q., Hong, W.-L., Xu, S.-Y., Hu, R.-Z., Chen, Z.-Q., Zhang, L.-Y. (2010). Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NG/TEGDN/NC propellant. *J. Hazard. Mater., 176*(1-3), 257–261. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.021

[76] Kulkarni, P. B., Purandare, G. N., Nair, J. K., Talawar, M. B., Mukundan, T., Asthana, S. N. (2005). Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO. *J. Hazard. Mater., 119*(1-3), 53–61. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.014

[77] Singh, G., Prem Felix, S. (2003). Studies on energetic compounds: Part 36: Evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants. *Combust. Flame, 135*(1-2), 145–150. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00156-1

[78] Milyushkin, A. L., Birin, K. P., Matyushin, D. D., Semeikin, A. V., Iartsev, S. D., Karnaeva, A. E., Uleanov, A. V., Buryak, A. K. (2019). Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine. *Chemosphere, 217*, 95–99. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.155

[79] Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides / K. K. Narang, M. K. Singh (Mrs), K. B. Singh, R. A. Lal. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1996. – Vol. 26, N 4. – P. 573 Narang, K. K., Singh (Mrs), M. K., Singh, K. B., Lal, R. A. (1996). Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides. *Synth. React. Inorg. Met.–Org. Chem., 26*(4), 573–589. https://doi.org/10.1080/00945719608004763

[80] Tani, H., Diamon, Y., Sasaki, M., Matsuura, Y. (2017). Atomization and hypergolic reactions of impinging streams of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide. *Combust. Flame, 185*, 142–151. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.005

[81] Amrousse, R., Katsumi, T., Azuma, N., Hori, K. (2017). Hydroxylammonium nitrate (HAN) – based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up. *Combust. Flame, 176*, 334–348. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.11.011

[82] Chhabra, J. S., Talawar, M. B., Makashir, P. S., Asthana, S. N., Singh, H. (2003). Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds. *J. Hazard. Mater., 99*(3), 225–239. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00247-9

[83] Patil, K. C., Nesamani, C., Pai Verneker, V. R. (1982). Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, Azide and Perchlorate Complexes. *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem., 12*(4), 383-395. https://doi.org/10.1080/00945718208063122

[84] Shunguan, Z., Youchen, W., Wenyi, Z., Jingyan, M. (1997). Evaluation of a New Primary Explosive: Nickel Hydrazine Nitrate (NHN) Complex. *Propellants, Explos., Pyrotech., 22*(6), 317–320. https://doi.org/10.1002/prep.19970220604

[85] Chen, H.-Y., Zhang, T.-L., Zhang, J.-G., Yu, K.-B. (2005). Crystal Structure and Thermal Property of a Binuclear Manganese(II) Sulfate Complex with Carbohydrazide. *Struct. Chem., 16*(6), 657–663. https://doi.org/10.1007/s11224-005-8257-9

[86] Li, Z.-M., Zhang, T.-L., Yang, L., Zhou, Z.-N., Zhang, J.-G. (2012). Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and non-isothermal reaction kinetic analysis of an energetic complex: $[Mg(CHZ)_3](ClO_4)_2$ (CHZ = carbohydrazide). *J. Coord. Chem., 65*(1), 143–155. https://doi.org/10.1080/00958972.2011.643790

[87] Huang, H., Zhang, T., Zhang, J., Wang, L. (2010). A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Cobalt, nickel and copper carbohydrazide perchlorates. *J. Hazard. Mater., 179*(1-3), 21–27. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.036

[88] Talawar, M. B., Agrawal, A. P., Chhabra, J. S., Asthana, S. N. (2004). Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide. *J. Hazard. Mater., 113*(1-3), 57–65. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.001

[89] Huang, H., Zhang, T., Zhang, J., Wang, L. (2009). A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Alkaline-earth metal carbohydrazide perchlorates. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 915*(1-3), 43–46. https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.08.017

[90] Akiyoshi, M., Nakamura, H., Hara, Y. (2000). The Strontium Complex Nitrates of Carbohydrazide as a

Non-Azide Gas Generator for Safer Driving – the Thermal Behavior of the Sr Complex with Various Oxidizing Agents. *Propellants, Explos., Pyrotech., 25*(5), 224–229. https://doi.org/10.1002/1521-4087(200011)25:5<224::AID-PREP224>3.0.CO;2-O

[91] Liu, Y., Zhang, R., Feng, C.-G., Yang, L., Zhang, T.-L. (2015). Predicted crystal structures, analysis, impact sensitivities and morphology of solid high-energy complexes: Alkaline-earth carbohydrazide perchlorates. *Cent. Eur. J. Energ. Mater., 12*(2), 229–248. http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-a8af53bb-9c20-4666-99f4-190b0941d7a8

[92] Liu, R., Zhou, Z., Qi, S., Yang, L., Wu, B., Huang, H., Zhang, T. (2013). Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel, Highly Sensitive Energetic, Coordination Compound: Iron (II) Carbohydrazide Perchlorate. *Cent. Eur. J. Energ. Mater*., *10*(1), 17–36. https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-2c9d33c9-4595-4ea9-9098-f955b8783548

[93] Sonawane, S. H., Gore, G. M., Polke, B. G., Nazare, A. N., Asthana, S. N. (2006). Transition Metal Carbohydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants. *Def. Sci. J., 56*(3), 391-398. https://doi.org/10.14429/dsj.56.1905

[94] Fogelzang, A. E., Sinditskii, V. P., Egorshev, V. Y., Serushkin, V. V. (1995). Effect of Structure of Energetic Materials on Burning Rate. *MRS Online Proc. Libr., 418,* pp. 151–161. https://doi.org/10.1557/PROC-418-151

[95] Chen, S., He, W., Luo, C.-J., An, T., Chen, J., Yang, Y., Liu, P.-J., Yan, Q.-L. (2019). Thermal behavior of graphene oxide and its stabilization effects on transition metal complexes of triaminoguanidine. *J. Hazard. Mater., 368,* 404–411. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.073

[96] Isert, S., Xin, L., Xie, J., Son, S. F. (2017). The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants. *Combust. Flame, 183*, 322–329. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.024

[97] Yan, Q.-L., Gozin, M., Zhao, F.-Q., Cohen, A., Pang, S.-P. (2016). Highly energetic composition based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale, 8*(9), 4799-4851. https://doi.org/10.1039/C5NR07855E

[98] Li, Y., Alain-Rizzo, V., Galmiche, L., Audebert, P., Miomandre, F., Louarn, G., Bozlar, M., Pope, M. A., Dabbs, D. M., Aksay, I. A. (2015). Functionalization of graphene oxide by tetrazine derivatives: A versatile approach toward covalent bridges between graphene sheets. *Chem. Mater., 27*(12), 4298–4310. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00672

[99] Cohen, A., Yang, Y., Yan, Q.-L., Shlomovich, A., Petrutik, N., Burstein, L., Pang, S.-P., Gozin, M. (2016). Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex. *Chem. Mater., 28*(17), 6118–6126. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01822

[100] Yan, Q.-L., Cohen, A., Chinnam, A. K., Petrutik, N., Shlomovich, A., Burstein, L., Gozin, M. (2016). A layered 2D triaminoguanidine – glyoxal polymer and its transition metal complexes as novel insensitive energetic nanomaterials. *J. Mater. Chem. A*, *4*(47), 18401–18408. https://doi.org/10.1039/C6TA08041C

[101] Yan, Q.-L., Liu, P.-J., He, A.-F., Zhang, J.-K., Ma, Y., Hao, H.-X., Zhao, F.-Q., Gozin, M. (2018). Photosensitive but mechanically insensitive graphene oxide-carbohydrazide-metal hybrid crystalline energetic nanomaterials. *Chem. Eng. J., 338*, 240–247. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.140

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 201-211

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 637.5.03:641.526.7

ANALYTICAL MODEL OF HEAT TREATMENT OF MEAT PRODUCTS WITH HIGH CONTENT OF CONNECTIVE TISSUE IN VACUUM TERMOPACKETS

Vyacheslav O. Skrypnyk,[1] Andrii G. Farisieiev[2]

[1] *Higher Educational Institution of Ukoopspilka «Poltava University of Economics and Trade», 3 Kovalya str., Poltava, 36014, Ukraine*

[2] *Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin ave., Dnipro, 49010, Ukraine*

Received 18 March 2019; accepted 24 November 2019; available online 30 December 2019

Abstract

The development of technological processes of heat treatment of meat with high content of connective tissue using elements of Sous Vide technology, which will ensure a sufficient level of collagen transfer into gluten in finished products, sufficient quality according to microbiological parameters and significantly reduce the duration of the process, is an actual task. The solution to this task will allow to significantly expand the raw material base of the production of natural fried meat products, due to the use of raw materials, previously unsuitable for this purpose.

The justification and development of an analytical model of the process of heat treatment of meat with high content of connective tissue using elements of Sous Vide technology is the goal of the work.

Differences in heat exchange in the process of bilateral heat supply to meat with high content of connective tissue in vacuum thermopakets from two-way frying in a functionally closed volume under conditions of non-rigid fixation of heating surfaces is defined in the article. The factors of intensification of the process of two-way heat treatment of meat with high content of connective tissue in vacuum thermopakets are substantiated.

The analytical model of bilateral heat supply in the process of heat treatment of meat with high content of connective tissue using elements of Sous Vide technology is proposed. The obtained model allows theoretically calculate the duration of the process of heat treatment of meat in vacuum thermopakets.

Keywords: vacuuming; connective tissue; impulse compression; Sous Vide; heat transfer.

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ВИРОБІВ ІЗ М'ЯСА З ВИСОКИМ ВМІСТОМ СПОЛУЧНОЇ ТКАНИНИ У ВАКУУМОВАНИХ ТЕРМОПАКЕТАХ

Вячеслав О. Скрипник,[1] Андрій Г. Фарісєєв[2]

[1] *Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», вул. Коваля, 3, Полтава, 36014, Україна*

[2] *Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна,*

Анотація

Розробка технологічних процесів термічного оброблення м'яса з високим вмістом сполучної тканини із використанням елементів технології Sous Vide, за яких у готових виробах забезпечуються достатній ступінь переходу колагену в глютин, достатня якість за мікробіологічними показниками, а також значно знизиться тривалість процесу, є актуальної задачею. Вирішення поставленої задачі дозволить значно розширити сировинну базу виробництва натуральних смажених виробів із м'яса за рахунок використання сировини, раніше не придатної для цього.

Визначено відмінності теплообміну в процесі двостороннього підведення теплоти до м'яса з високим вмістом сполучної тканини у вакуумованих термопакетах від двостороннього смаження у функціонально замкненому об'ємі за умови нежорсткої фіксації поверхонь нагрівання. Обґрунтовано фактори інтенсифікації процесу двостороннього термічного оброблення м'яса з високим вмістом сполучної тканини у вакуумованих термопакетах.

Запропоновано аналітичну модель двостороннього підведення теплоти в процесі термічного оброблення м'яса з високим вмістом сполучної тканини з використанням елементів технології Sous Vide. Отримана модель дозволяє теоретично розрахувати тривалість процесу термічної обробки м'яса у вакуумованих термопакетах.

Ключові слова: вакуумування; сполучна тканина; імпульсне стиснення; Sous Vide; теплопередача.

**Corresponding author: e-mail address: fara51289@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081920

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(1), 201-211

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЯСА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ У ВАКУУМИРОВАННЫХ ТЕРМОПАКЕТАХ

Вячеслав А. Скрыпник,[1] Андрей Г. Фарисеев[2]

[1] Высшее учебное заведение Укоопсоюза «Полтавский университет экономики и торговли», ул. Коваля, 3, Полтава, 36014, Украина

[2] Днипровський национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днипро, Украина, 49010

Аннотация

Разработка технологических процессов термической обработки мяса с высоким содержанием соединительной ткани с использованием элементов технологии Sous Vide, при которых в готовых изделиях обеспечится достаточная степень перехода коллагена в глютин, достаточное качество по микробиологическим показателям, а также значительно снизится длительность процесса, является актуальной задачей. Решение поставленной задачи позволит значительно расширить сырьевую базу производства натуральных жареных изделий из мяса за счет использования сырья, ранее для этого непригодного.

Определены различия теплообмена в процессе двустороннего подвода теплоты к мясу с высоким содержанием соединительной ткани в вакуумированных термопакетах от двустороннего жарения в функционально замкнутом объеме при условии нежесткой фиксации поверхностей нагрева. Обоснованы факторы интенсификации процесса двусторонней термической обработки мяса с высоким содержанием соединительной ткани в вакуумированных термопакетах.

Предложена аналитическая модель двустороннего подвода теплоты в процессе термической обработки мяса с высоким содержанием соединительной ткани с использованием элементов технологии Sous Vide. Полученная модель позволяет теоретически рассчитать продолжительность процесса термической обработки мяса в вакуумированных термопакетах.

Ключевые слова: вакуумирование; соединительная ткань; импульсное сжатие; Sous Vide; теплопередача.

Вступ

Реалізація якісних і безпечних виробів є основним завданням діяльності закладів ресторанного господарства. В даний час тільки одиничні підприємства ресторанного харчування реалізують страви, що пройшли термічне оброблення в вакуумованих термопакетах. Застосування такої технології дозволяє не тільки отримати продукцію високої якості, а й скоротити втрати сировини під час термічного оброблення.

На термічному обробленні напівфабрикатів у вакуумованих термопакетах при низьких температурах із наступним їх швидким охолодженням і подальшою регенерацією заснована технологія Sous Vide, яка вважається математично точним кулінарним методом, що вимагає підтримання постійної температури протягом всього часу приготування. Описана технологія гарантує ідеальні текстуру готових страв, їх смак та аромат [1–3].

Використання технології Sous Vide засноване на використанні води у якості проміжного теплоносія. На відміну від процесу варіння, за якого у воду, внаслідок дії градієнту концентрації, з продукту переходить частина цінних поживних речовин і змінюється його структура, за використання технології Sous Vide через відсутність градієнту концентрації та завдяки бар'єру у вигляді термоплівки, поживні речовини залишаються в продукті у повному обсязі. Крім того, завдяки використанню низькотемпературного режиму термічного оброблення (не вище 343 К), в продукті зберігаються практично в нативному вигляді усі корисні речовини. Можна стверджувати, що продукти, виготовлені за технологією Sous Vide, не наносять шкоди і є корисними для організму людини. Крім того, технологія Sous Vide дозволяє забезпечити високий мікробіологічний рівень безпеки готових виробів, а за рахунок вакуумування запобігає їх вторинному обсіменінню після приготування [4; 5].

Постановка проблеми. В Україні в останні роки спостерігається зниження споживання натуральних виробів із яловичини на душу населення. Цьому сприяє падіння промислового виробництва м'яса яловичини [6; 7] і, як наслідок, висока його вартість і низька купівельна спроможність самого населення. Нестача м'яса і низька купівельна спроможність населення змушує виробників зменшувати собівартість виробництва, а інколи – фальсифікувати великошматкові напівфабрикати шляхом внесення в нього ін'єкціями багатофункціональних речовин (БФР), фактично перетворюючи м'ясо на м'ясомісткий продукт.

Одним із шляхів вирішення проблеми дефіциту натурального м'яса і зменшення його вартості є використання для виготовлення натуральних порційних смажених виробів м'яса із високим вмістом сполучної тканини

(ВВСТ). Через неможливість проведення у достатній мірі гідролізу колагену під час смаження таке м'ясо не призначене для виготовлення натуральних порційних смажених виробів за традиційною технологією.

Для приготування м'ясних виробів із яловичини за технологією Sous Vide використовується тільки високоякісна сировина, що призводить до надзвичайно високої вартості реалізації готових виробів [8]. Альтернативою високосортному м'ясу може стати м'ясо з високим вмістом сполучної тканини (ВВСТ).

Розробка комбінованої технології термічного оброблення напівфабрикатів із м'яса з ВВСТ з використанням елементів Sous Vide, яка забезпечить достатній ступінь переходу колагену в глютин у готових виробах, достатні мікробіологічні показники якості та дозволить значно знизити тривалість процесу, є актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розм'якшення сполучної тканини є одним із найважливіших факторів, що обумовлює кулінарну готовність продуктів із м'яса під час термічного оброблення [9]. Водночас важливого значення набувають зміни одного із білків сполучної тканини, а саме колагена, оскільки еластин та ретикулін за умов дії відомих способів термічного оброблення м'ясопродуктів практично не зазнають змін. Під дією теплоти та вологи колаген переходить у водорозчинний глютин, що викликає зниження механічної міцності сполучної тканини та ослаблення зв'язку поміж м'язовими волокнами та пучками. Це має важливе значення, оскільки глютин добре перетравлюється протеолітичними ферментами та добре розчиняється у воді. Як свідчать дані [10; 11], опір розрізуванню знижується приблизно в десять разів.

Технологію смаження м'яса з ВВСТ запропоновано авторами [12]. За цією технологією для напівфабрикату з м'яса із ВВСТ визначається граничний тиск, напівфабрикат розміщується у функціонально замкненому об'ємі (ємності) та піддається двосторонньому смаженню під граничним тиском за умов нежорсткої фіксації поверхонь жарення і окремого регулювання їх температури на рівні 433 К. Готовий продукт за розробленою технологією цілком придатний до споживання.

Результати дослідження двостороннього смаження виробів з натурального м'яса в умовах імпульсного стискання [14] показали, що співвідношення тривалості прикладання та скидання зусилля стиснення 1 с/1 с дозволяє на 18 % скоротити тривалість процесу та на 4.82 % підвищити вихід готового продукту порівняно з двостороннім смаженням під граничним для напівфабрикату тиском.

Загальновідомо, що на швидкість розварювання колагену впливає як кількість вологи, що знаходиться в м'ясі на початку процесу термічного оброблення, так і кількість утраченої вологи наприкінці процесу. Цілу м'язову тканину з незруйнованою структурою можна охарактеризувати як дисперсну колоїдну систему коагуляційного типу [15], в якій частина вологи утримується внаслідок високого осмотичного тиску та структури матеріалу. Відомо [16], що у м'язовій тканині міститься 0.35 ... 0.40 кг води на 0.10 кг білка, але тільки близько 0.04 кг води міцно зв'язана. Решта води іммобілізована у внутрішньо-клітинному та міжклітинному просторах. Вважається, що невелика кількість води зв'язана з білками, а основна її маса за властивостями подібна вільній воді. Таким чином, особливого значення набуває розробка способів термічної обробки м'яса, які забезпечать найменші втрати продуктом нативної вологи, що, в свою чергу, в більшій мірі сприятиме гідролізу колагену у м'ясі з ВВСТ.

Одним із шляхів [17; 18] збільшення кількості м'яса яловичини з ВВСТ, придатного для виробництва натуральних порційних смажених виробів, є їх попередня обробка, а саме: механічне відбивання, розпушування, маринування, оброблення ферментними препаратами. Однак попередня обробка значно впливає на якість готового продукту, оскільки порушує структури клітин, що, в свою чергу, зумовлює втрати вологи та, як наслідок, знижує харчову цінність готових продуктів.

В роботі [19] провели дослідження впливу термічної і ферментативної обробок на ніжність м'яса. У даній статті розглянуті проблеми жорсткості м'яса і фактори, що визначають даний показник. Був проведений порівняльний аналіз зразків, термічно оброблених і оброблених перед приготуванням розчином протеолітичного ферменту – трипсину. Встановлено позитивний вплив ферментативного оброблення м'ясної сировини перед приготуванням. Зразки, оброблені ферментом, виявилися м'якше

контрольних зразків на 20 %. Було підтверджено, що не завжди термічне оброблення позитивно впливає на ніжність м'яса.

Мета та цілі дослідження. Метою роботи було обґрунтування розробки процесу термічного оброблення м'яса з ВВСТ із використанням елементів технології Sous Vide.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Аналітичним методом встановити і обґрунтувати чинники інтенсифікації процесу термічного оброблення м'яса з ВВСТ із використанням елементів технології Sous Vide.

2. Обґрунтувати аналітичну модель процесу термічного оброблення м'яса з ВВСТ із використанням елементів технології Sous Vide.

Результати та їх обговорення

Аналіз і обґрунтування факторів інтенсифікації термічного оброблення виробів з м'яса з високим вмістом сполучної тканини. Теоретичне обґрунтування можливості проведення процесу жарення м'яса з ВВСТ без присутності зовнішньої вологи запропоновано в роботах [20–22], де авторами зроблено висновок про достатність кількості вологи, що міститься в м'ясі ВВСТ, для проведення гідролізу колагену в необхідній мірі. Крім того, розглянуто масообмін, який виникає в м'ясі у функціонально замкненому об'ємі за двостороннього підведення теплоти в процесі жарення, запропоновано поділ процесу за часом на 3 основні стадії, з яких основною за енергетичними витратами є друга. Механізм теплопередачі в поверхневих шарах виробів із м'яса з ВВСТ у функціонально замкненому об'ємі під час другої стадії двостороннього жарення за умови нежорсткої фіксації поверхонь нагрівання розглянуто в роботах [23; 24]. Згідно з цими даними коефіцієнт теплопередачі від поверхні жарення до рідини поверхні меніска капілярів м'яса з ВВСТ за один термодинамічний процес випарування і конденсації пари складає:

$$k = \frac{0{,}11553 \cdot r \cdot d_к}{\Delta\overline{T}^{c} \cdot \Delta v \cdot \tau_ц}, \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}, \qquad (1)$$

де r – повна теплота конденсації пари за атмосферного тиску, Дж/кг;

$d_к$ – діаметр капіляра, м;

$\Delta\overline{T}^{c}$ – середньоінтегральна різниця температур (середньоінтегральний температурний напір) між поверхнею нагрівання і поверхнею виробу, К;

Δv – зміна (зменшення) питомого об'єму пари під час повної конденсації за атмосферного тиску, м³/кг;

$\tau_ц$ – тривалість термодинамічного процесу випарування води і конденсації пари, с.

Теплообмін в процесі двостороннього підведення теплоти до м'яса з ВВСТ у вакуумованих термопакетах хоча і відбувається за схожих умов, але матиме певні відмінності.

По-перше, на відміну від процесу двостороннього смаження у функціонально замкнених ємностях, процес термічного оброблення м'яса з ВВСТ в умовах імпульсного стиснення здійснюється у вакуумованих термопакетах, які можна розглядати як герметично замкнені ємності. За таких умов сталого тиску водяної пари в термопакеті не буде. Початковий тиск у вакуумованому термопакеті складе, за паспортними характеристиками вакууматора, 10 кПа. Фазові перетворення рідини викликатимуть збільшення тиску водяної пари в термопакеті з подальшим його зменшенням до 10 кПа під час конденсації.

По-друге, вакуумування забезпечує видалення повітря і газів не лише з об'єму термопакету, а й із м'яса, що дозволяє збільшити коефіцієнт теплопровідності м'яса без його зсідання або ущільнення. Тобто впливати фізичними методами під час термічного оброблення на м'ясо для збільшення його коефіцієнту теплопровідності недоцільно.

По-третє, поверхня вакуумованого напівфабрикату з м'яса з ВВСТ деформована в результаті самого вакуумування. Тому стиснення потрібне для того, щоб зменшити термічний опір теплопередачі між поверхнею нагрівання та поверхнею термопакету.

По-четверте, матеріал, з якого виготовлений термопакет, має низький коефіцієнт теплопровідності, а тому вже сам по собі є достатньо великим опором теплопередачі. Фактично він є теплоізоляційним елементом на шляху теплопередачі від поверхонь нагрівання до поверхні напівфабрикату. Подолати цей опір можливо або шляхом збільшення температури поверхонь нагрівання, або збільшенням тривалості процесу термічного оброблення відповідно з формулою теплопровідності

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} F\left(T_{\text{пов.}} - T_{\text{під.пов.}}\right)\tau, \text{ Дж}; \quad (2)$$

де λ – теплопровідність матеріалу термопакету, Вт/(м·К);

δ – товщина матеріалу термопакету, м;

$T_{\text{пов.}}$, $T_{\text{під пов.}}$ – відповідно температури на поверхні і під поверхнею термопакету, К;

τ – тривалість процесу передачі теплоти, с.

Із рівняння (2) – падіння температури в шарі термопакету за умови щільного контакту з поверхнею нагрівання складе

$$T_{пов.} - T_{під.пов.} = \frac{Q}{F \cdot \tau} \cdot \frac{\delta}{\lambda} = \frac{P}{F} \cdot R = W \cdot R, \text{ К}; \quad (3)$$

де W – питома поверхнева потужність поверхні нагрівання, Вт/м^2;

R – термічний опір шару термопакету, м^2·К/Вт.

За питомої поверхневої потужності поверхонь нагрівання 47500 Вт/м^2, товщині $100 \cdot 10^{-6}$ м і коефіцієнті теплопровідності для поліетилену 0.4 Вт/(м·К) падіння температури в шарі термопакету складе 11.8 град. (12 град.). Наведене падіння температури необхідно враховувати під час апаратурного оснащення процесу термічного оброблення.

По-п'яте, використання імпульсного стиснення дасть змогу додатково ущільнити напівфабрикат, що призведе до максимального заповнення його пор і капілярів рідиною, яка в умовах різкого зняття стиснення і, відповідно, різкого зменшення тиску водяної пари у поверхневому шарі напівфабрикату розпочне перетворюватися на пару і конденсуватися.

Таким чином, можна сформулювати фактори інтенсифікації процесу двосторонньої термообробки м'яса з ВВСТ у вакуумованих термопакетах, які полягають у наступному:

– зміна теплофізичних властивостей сировини, яка виражається у збільшені коефіцієнта теплопровідності м'яса, забезпеченого процесом вакуумування;

– збільшення поверхні контакту між поверхнями нагрівання та поверхнею термопакета з напівфабрикатом;

– збільшення значення загального коефіцієнта теплопередачі від поверхонь нагрівання до поверхні напівфабрикату у вакуумованому термопакеті за рахунок зменшення термічного опору теплопередачі між поверхнями нагрівання і поверхнею термопакета, що досягається внаслідок стиснення;

– підвищення температурного рівня процесу термічного оброблення до 353 … 373 К.

Аналітична модель термічного оброблення виробів з м'яса із високим вмістом сполучної тканини у вакуумованих термопакетах. Під час двостороннього термічного оброблення м'яса з ВВСТ у вакуумних термопакетах підведення теплоти відбувається лише до тієї поверхні продукту, що безпосередньо контактує з поверхнями нагрівання через плівку. До бокової поверхні продукту підведення теплоти в даному випадку не забезпечується, а її нагрівання здійснюється лише шляхом поширення теплоти всередині продукту за рахунок теплопровідності. Крім того, через бокові поверхні продукт втрачає теплоту.

Вирішення проблеми більш повного використання підведеної поверхнями нагрівання теплової енергії та забезпечення підведення теплоти до бокових поверхонь продукту можливе при організації процесу термічного оброблення, за якого пара, що раніше переходила разом із теплотою пароутворення в навколишнє середовище, у максимальній кількості залишалася б у зоні контакту з боковими поверхнями продукту. В такому випадку, при контакті пари з боковою поверхнею продукту, температура якої менша, ніж температура пари протягом усього процесу нагрівання, відбуватиметься її конденсація. Це можливо, якщо створити герметичний вакуумований об'єм і процес термічного оброблення здійснювати за умови розміщення в ньому м'ясних виробів.

Під час двостороннього нагрівання під надлишковим тиском пари, на рівні граничного, в м'ясі з ВВСТ фактично відсутнє утворення потоку речовини, що призведе до збереження нативної вологи і, як наслідок, створить умови для достатнього гідролізу колагену.

За нежорсткої фіксації поверхонь нагрівання видалення вологи з продукту буде компенсуватися стисненням м'яса за висотою (товщиною). Тому можна стверджувати, що тиск пари в зоні контакту підтримуватиметься постійним, а температура дорівнюватиме температурі насиченої пари для створеного тиску.

Смаження необхідно проводити шляхом розміщення м'ясних напівфабрикатів, виготовлених із м'яса з ВВСТ, у вакуумованих термопакетах (ВТ) та стисненням із певним зусиллям P через певний інтервал часу поміж двома поверхнями нагрівання за схемою, наведеною на рис. 1. Нагрівання верхньої та нижньої поверхонь продукту, що контактують

із поверхнями нагрівання через плівку ВТ, забезпечується тепловими потоками q_1 та q_2. Крім того, до бокової поверхні також забезпечуєься підведення теплоти за рахунок конденсації на ній вологої пари. Таким чином, підведення теплоти запропонованим способом здійснюватиметься до всієї поверхні продукту.

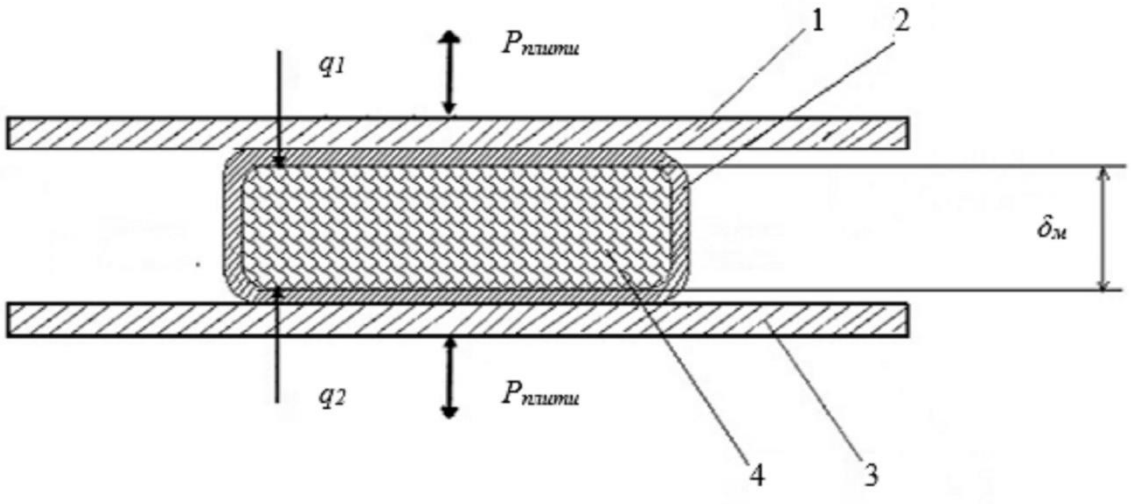


Fig. 1 Scheme of the bilateral meat frying process with HCCT under pulsed compression in VT: 1, 3 – upper and lower heating surfaces of the apparatus; 2 – VT; 4 – product
Рис. 1 Схема проведення процесу двостороннього жарення м'яса з ВВСТ під імпульсним стисненням у ВТ: 1, 3 – верхня та нижня поверхня нагрівання апарата; 2 – ВТ; 4 – продукт

Оскільки в зоні контакту поверхні продукту з поверхнею нагрівання, яка має температуру 353 … 373 К, відбуватимуться фазові перетворення «рідина–пара», це забезпечить інтенсивне підведення теплоти до поверхні продукту. З огляду на те, що продукт періодично стискатиметься поміж двома поверхнями нагрівання, в зоні контакту фазові перетворення відбуватимуться за тиску, вищому за тиск вакуумування, і тому за температури, вищої температури кипіння при 10 кПа. Причому на боковій поверхні продукту конденсація пари здійснюватиметься за тиску 10 кПа, а випарування рідини на поверхні продукту, що контактує з поверхнею нагрівання, стає опором фільтраційному перенесенню маси. Пара під час нагрівання через герметичність ВТ не втрачатиметься у навколишнє середовище.

Передача теплоти від поверхонь нагрівання до продукту через плівку ВТ відбуватиметься за рахунок безперервного випаровування і конденсації вологи на поверхнях, що контактують із ВТ, та її конденсації на його бічних поверхнях.

Увесь процес двостороннього термічного оброблення під імпульсним стисненням за наведених умов можна поділити на дві стадії (рис. 2):

– перша (*I*) стадія – стадія прогрівання незначної частини поверхневих шарів напівфабрикату до температури випарування води – є нетривалою у часі, що визначається теплопровідністю плівки ВТ;

– друга (*II*) стадія є основною в процесі нагрівання з точки зору необхідних енергетичних витрат. Під час цієї стадії передача теплоти у поверхневих шарах виробу здійснюється через парові прошарки і закінчується за температури у центрі напівфабрикату близько 353 … 355 К, коли через закінчення теплових перетворень білків, що входять до складу м'яса, його властивості змінюються від в'язкопластичних до притаманних твердому тілу.

За своєю будовою м'ясо з ВВСТ є надзвичайно складною структурою, яка складається з м'язових волокон, об'єднаних у первинні пучки, первинні – об'єднані в більші пучки тощо, причому проміжки між ними мають у своєму складі істотні прошарки сполучної тканини та заповнені рідиною. Тому діаметри різних капілярів повинні коливатися в широких межах. Так, діаметр м'язового волокна може складати 45 … $60 \cdot 10^{-6}$ м [25], що залежить від виду м'язу, віку, статі худоби, умов її харчування і напування, умов зберігання тощо.

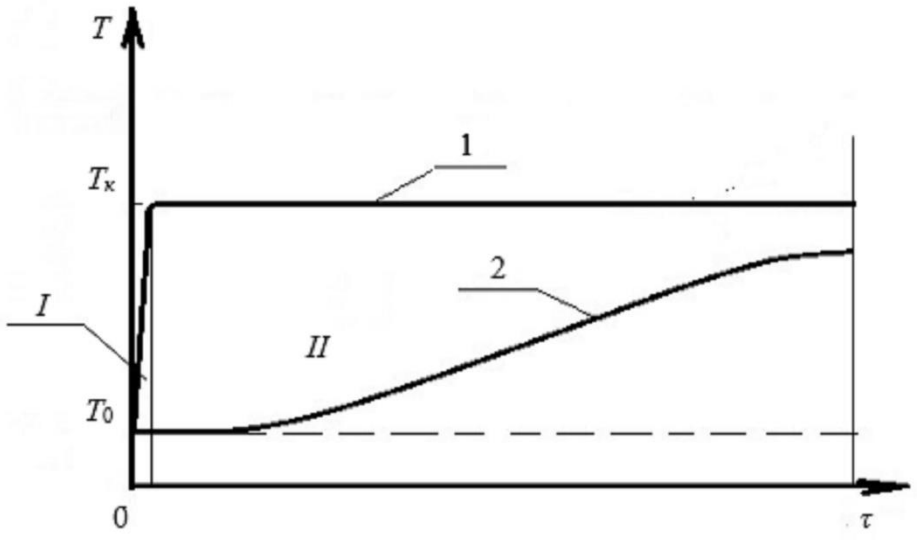


Fig. 2 Theoretically calculated temperature dependence of the surface (1) and the central layer (2) of the product from time during the bilateral heat treatment under pulse compression
Рис. 2 Теоретично розрахована залежність температури поверхневих (1) і центральних шарів (2) продукту від часу в процесі двостороннього термічного оброблення під імпульсним стисненням

Крім того, існують капіляри поміж волокнами, первинними пучками і т. д., діаметри яких також залежать від способу укладання капілярів та вищезазначених факторів. У капілярів і пор м'яса, в т. ч. із ВВСТ, є порожнини, заповнені газами (водяною парою, повітрям тощо), які видаляються під час вакуумування у ВТ.

Описання процесів термічного оброблення зводяться до загального вигляду [26; 27]:

$$\Theta = f(\xi; Bi; Fo), \quad (4)$$

де Θ – безрозмірна температура продукту

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_{ср} - T}; \quad (4.1)$$

ξ – безрозмірна координата

$$\zeta = x/\delta_м; \quad (4.2)$$

Bi – критерій Біо

$$Bi = \alpha \cdot \delta_м / \lambda; \quad (4.3)$$

Fo – критерій Фур'є

$$Fo = a \cdot \tau / \delta_м^2. \quad (4.4)$$

Кількість теплоти Q_1, що підводиться до поверхні продукту, та кількість теплоти Q_2, що відводиться від поверхні продукту до центру, визначається за формулами [26]:

$$Q_1 = \alpha[T_1(Fo) - T_п], \quad (5)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda}{\delta_м}[T_п - T_ц(Fo)], \quad (6)$$

де T_1 – температура поверхні нагріву (середовища), К;

$T_п$ – температура поверхні продукту;

$$T_п = T_{пов.} - W \cdot R, \text{ К}; \quad (6.1)$$

$T_ц$ – температура в центрі продукту, К.

Для підтримання температури поверхні на завданому рівні повинні забезпечуватись умови $Q_1 = Q_2$, тоді

$$T_1(Fo) = T_п + \frac{1}{Bi}[T_п - T_ц(Fo)]. \quad (7)$$

Тривалість 1-ї стадії Fo^I визначається часом, за якого температура поверхні продукту досягає допустимого значення T^* на поверхні продукту, визначається за формулою:

$$Fo^I = \frac{Bi+3}{3Bi}\ln\left(\frac{2\cdot(T_п - T_0)}{(Bi+2)\cdot(T_п - T^*)}\right) + Fo^v. \quad (8)$$

Під час другої стадії у менісках капілярів та пор на поверхні напівфабрикату відбувається передача теплоти через парові прошарки за термодинамічним процесом 1-2-3, наведеним на рис. 3.

Під час зняття навантаження, що викликає стискання м'яса з ВВСТ, в процесі двостороннього термічного оброблення відбувається різке розширення рідини у капілярах і порах, що і викликає термодинамічний процес 1-2-1. Конденсація пари (на рис. 4 – процес 2-1) відбувається на бічних поверхнях м'ясних і колагенових волокон, що призводить до інтенсифікації нагріву і пришвидшенню гідролізу колагену.

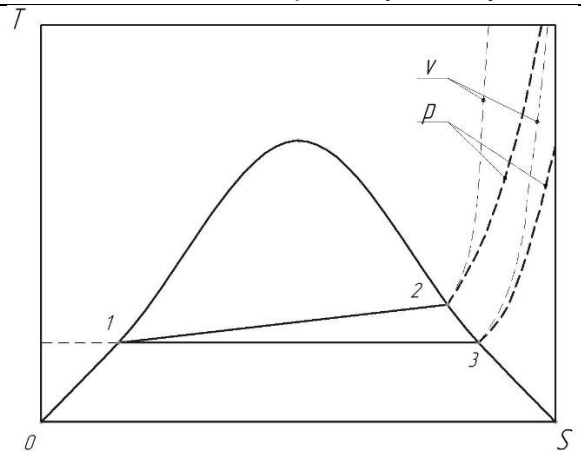


Fig. 3 Scheme of thermodynamic process of phase transitions of water vapor in the capillary meniscus in the surface layer of the product during the thermal processing of meat with HCCT
Рис. 3 Схема термодинамічного процесу фазових переходів водяної пари в меніску капіляра у поверхневому шарі виробу під час термічного оброблення м'яса з ВВСТ

У центральних шарах м'яса під дією потоків теплоти q_1 і q_2 та імпульсного стиснення відбуватиметься термодинамічний процес 1-2-1 (рис. 4).

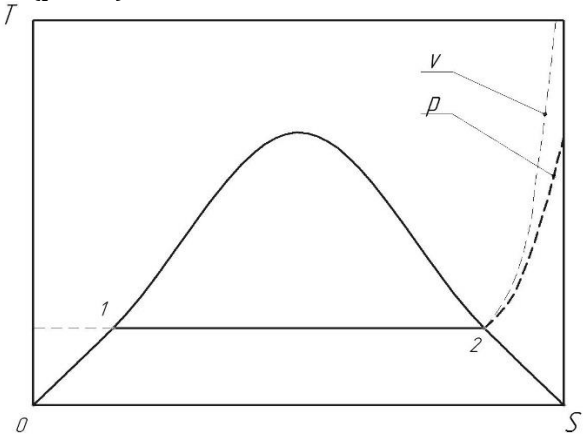


Fig. 4 Scheme of thermodynamic process of phase transitions of water vapor inside the product during the thermal processing of meat with HCCT
Рис. 4 Схема термодинамічного процесу фазових переходів водяної пари всередині виробу під час термічного оброблення м'яса з ВВСТ

Під час 2-ї стадії температура поверхні продукту залишається на тому ж рівні T^*, а тривалість стадії визначається часом досягнення температури в центрі виробу заданого значення $T_ц$

$$Fo^{II} = \frac{1}{b}\ln\left(\frac{Bi\cdot(T_n - T^*)}{2\cdot(T^* - T_ц)}\right) + Fo^{v}, \qquad (9)$$

де b – коефіцієнт, для пластини b=3 [27].

Аналітичною моделлю процесу двостороннього підведення теплоти в процесі термічного оброблення м'яса з ВВСТ у вакуумованих термопакетах є відоме рівняння [26]:

$$\tau_0 = \frac{Fo\cdot\delta_м^{\,2}}{a}, \text{ с}; \qquad (10)$$

де a – температуропровідність продукту, м²/с;
$\delta_м$ – товщина м'яса в термопакеті, м;
Fo – критерій Фур'є.

Висновки. Обґрунтовано чинники інтенсифікації процесу термічного оброблення м'яса з високим вмістом сполучної тканини у вакуумованих термопакетах, які полягають у збільшенні коефіцієнту теплопровідності м'яса, збільшенні поверхні контакту між поверхнями нагрівання і поверхнею термопакета з напівфабрикатом, збільшенні загального коефіцієнта теплопередачі від поверхонь нагрівання до поверхні напівфабрикату у вакуумованому термопакеті та підвищення температурного рівня процесу термічного оброблення до 353 … 373 К.

Запропоновано аналітичну модель двостороннього підведення теплоти в процесі термічного оброблення м'яса з високим вмістом сполучної тканини із використанням елементів технології Sous Vide, яка дозволяє теоретично розрахувати тривалість процесу термічної обробки м'яса у вакуумованих термопакетах.

Бібліографічні посилання

[1] Мацук Ю. А. Перспективи технології Sous Vide для м'ясних продуктів із використанням Super Food / Ю. А. Мацук // Нові технології і обладнання харчових виробництв. – 2018. – С. 30–31.

[2] Современные технологии при изготовлении продукции из мяса птицы / Е. В. Москвичева, Н. В. Барсукова, И. В. Угрюмов и др. // Мясная индустрия. – 2017. – №. 7. – С. 34–37.

[3] Evaluation of Sous-Vide Technology in Gastronomy / S. Yıkmış, H. Aksu, B .G. Çöl, İ. L. Demirçakmak // International Journal of Agricultural and Life Sciences. – 2018. – 4(1). – Pp. 226-231.

[4] An assessment of the microbiological quality of lightly cooked food (including sous-vide) at the point of consumption in England. / F. Jorgensen, L. Sadler-Reeves, J. Shore [et al.] // Epidemiology & Infection. – 2017. – Vol. 145. – №. 7. – Pp. 1500–1509.

[5] Арпуль О. В. Перспективи впровадження «Sous Vide» технології у закладах ресторанного господарства / О. В. Арпуль, О. М. Усатюк, В. В. Удовицький // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Вип. 44, Т. 2. – С. 341–345.

[6] Тваринництво України : статистичний збірник / Відпов. за вип. О. М. Прокопенко. – Київ: Державна служба статистики України, 2017. – 165 с.

[7] Сільське господарство України : статистичний збірник / Відпов. за вип. О. М. Прокопенко. – Київ: Державна служба статистики України, 2017. – 245 с.

[8] Baldwin D. E. Sous Vide Cooking : A review // International Journal of Gastronomy and Food Science. – 2012. – Vol. 1. – P. 15–30.

[9] Скрипник В. О. Наукове обґрунтування енергоефективних процесів і обладнання кондуктивного жарення натуральних м'ясних виробів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-р техн. наук : спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / В. О. Скрипник. – Харків, 2016. – 40 с.

[10] Гатько Н. Н. Изменение белковых веществ и углеводов при кулинарной обработке продуктов / Н. Н. Гатько. – М. : Московский кооперативный институт, Центросоюз СССР, 1980. – 71 с.

[11] Горбатов А. В. Структурно-механические свойства мясных продуктов / А. В. Горбатов, И. А. Рогов. – М. : ЦИНТИПП МПП СССР, 1966. – 40 с.

[12] Пат. 44894 U Україна, МПК A 23 L 1/01. Спосіб жаріння м'яса із високим вмістом сполучної тканини / Скрипник В. О., Молчанова Н. Ю. (Україна); заявник та патентовласник Полтавський ун-т споживчої кооперації України. – № u200900356; заявл. 19.01.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20. – 4 с.

[13] Скрипник В. О. Вплив імпульсного стиснення на процес двостороннього жарення м'яса / В. О. Скрипник, А. Г. Фарісєєв // Інноваційні аспекти розвитку обладнання харчової і готельної індустрії в умовах сучасності. – 2015. – С. 189–191.

[14] Скрипник В. О. Результати попередніх досліджень впливу імпульсного стиснення м'яса під час двостороннього жарення / В. О. Скрипник, А. Г. Фарісєєв // Нові технології і обладнання харчових виробництв. – 2017. – С. 23–25.

[15] Туменов С. Н. Обработка мясных продуктов давлением / С. Н. Туменов, А. В. Горбатов, В. Д. Косой. – М. : Агропромиздат, 1991. – 207 с.

[16] Вода в пищевых продуктах / под ред. Р. Б. Дакуорта; пер. с англ. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.

[17] Шукуров И. Х. Технология натуральных полуфабрикатов для жарки из мяса повышенной жесткости : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук : спец. 05.18.16 «Технология продуктов общественного питания» / И. Х. Шукуров. – Харьков, 1992. – 17 с.

[18] Павленкова П. П. Влияние разных способов и режимов тепловой обработки на качество обычного и ферментированного говяжьего мяса : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук : спец. 05.18.16 «Технология продуктов общественного питания» / П. П. Павленкова. – Киев, 1974. – 25 с.

[19] Еремцова А. А. Изучение влияния термической и ферментативной обработок на нежность мяса / А. А. Еремцова // Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук российской академии наук. – 2016. – № 1. – С. 89–93.

[20] Скрипник В. О. Передумови розробки процесу жарення натуральних порційних смажених виробів, виготовлених із м'яса з високим вмістом сполучної тканини / В. О. Скрипник, Н. Ю. Молчанова // Сучасні проблеми техніки та технології харчових виробництв, ресторанного бізнесу та торгівлі. – 2010. – С. 141-143.

[21] Скрипник В. О. Теоретичні передумови інтенсифікації тепло- та масоперенесення при жарінні м'яса з високим вмістом сполучної тканини / В. О. Скрипник, Н. Ю. Молчанова // Актуальні проблеми харчування: технологія та обладнання, організація і економіка. – 2009. – С. 58–60.

[22] Скрыпник В. А. Аналитическое исследование тепломассообменных процессов при двустороннем жареньи в функционально замкнутых ємкостях / В. А. Скрыпник, Н. В. Герман, Н. Ю. Молчанова // Scientific Annals of Moldova Cooperative-commercial University. – 2013. – Vol. XII. – P. 198–202.

[23] Черевко О. І. Теплопередача в поверхневому шарі м'ясних виробів при двосторонньому жаренні в умовах стиснення // О. І. Черевко, В. О. Скрипник, А. Г. Фарісєєв // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі – 2015. – Вип. 1 (21). – С. 107–120.

[24] Improving heat transfer coefficient during double-sided meat frying / V. Skrypnyk, Y. Bychkov, N. Molchanova, A. Farisieiev // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – №. 4, 11 (88). – P. 23–28.

[25] Антипова Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, М. А. Рогов. – М. : Колос, 2001. – 376 с.

[26] Бражников А. М. Теория термической обработки мясопродуктов / А. М. Бражников. – М. : Агропромиздат, 1987. – 270 с.

[27] Бражников А. М. Аналитические методы исследования процессов термической обработки мясопродуктов / А. М. Бражников, В. А. Карпычев, А. И. Пелеев. – М. : Пищевая промышленность, 1974. – 232 с.

References

[1] Macuk, Ju. A. (2018). [Prospects Sous Vide technology for meat products using Super Food]. *Novi tekhnologhiji i obladnannja kharchovykh vyrobnyctv – New technologies and equipment of food production.* 30–31 (in Ukrainian).

[2] Moskvicheva E. V., Barsukova N. V., Ugryumov I. V., Okunevich S. A., Deniskin R. D. (2017). [Modern technologies in manufacturing products from poultry]. *Myasnaya industriya – Meat industry*, 7, 34–37 (in Russian).

[3] Yıkmış S., Aksu H., Çöl B.G., Demirçakmak İ.L. (2018). Evaluation of Sous-Vide Technology in Gastronomy. *International Journal of Agricultural and Life Sciences,* 4(1), 226-231. https://gavsispanel.gelisim.edu.tr/Document/bgcol/20181129110559064_89b31868-7be4-4519-9b1c-e8d413e3f710.pdf

[4] Jørgensen F., Sadler-Reeves L., Shore J., Aird H., Elviss N., Fox A., Kaye M., Willis C., Amar C., DE Pinna E., McLauchlin J. (2017). An assessment of the microbiological quality of lightly cooked food (including sous-vide) at the point of consumption in England. *Epidemiology & Infection*, 145, 7, 1500–1509.

[5] Arpulj, O. V., Usatjuk, O. M., Udovycjkyj, V. V. (2013). Prospects for implementation Sous Vide technology in restaurants. *Naukovi praci ONAHT – ONAHT Scientific Works. 44, 2,* 341–345 (in Ukrainian).

[6] Prokopenko O. M. (Ed.). (2017) [*Livestock of Ukraine: a statistical compilation*]. Derzhavna sluzhba statystyky Ukrajiny,. Kyjiv, 165 (in Ukrainian).

[7] Prokopenko O. M. (Ed.). (2017) [*Agriculture of Ukraine: statistical compilation*]. Derzhavna sluzhba statystyky Ukrajiny, Kyjiv, 245 (in Ukrainian).

[8] Baldwin, D. E. (2012). Sous Vide Cooking : A review. *International Journal of Gastronomy and Food Science,* 1, 15–30.

[9] Skrypnyk, V. O. (2016). Naukove obgruntuvannja energhoefektyvnykh procesiv i obladnannja konduktyvnogho zharennja naturaljnykh m'jasnykh vyrobiv [Scientific substantiation of energy efficient processes and equipment of natural meat products conductive frying]. *Extended abstract of Doctor's thesis*. Kharkiv.

[10] Gatko, N. N. (1980). [*Change in protein substances and carbohydrates in food processing*]. Moscow, USSR: Moskovskiy kooperativnyy institut, Tsentrosoyuz SSSR, 71 (in Russian).

[11] Gorbatov, A.V., Rogov, I.A. (1966). [*Structural and mechanical properties of meat products*] , Moscow, USSR: *TsINTIPP MPP SSSR*, 40 (in Russian).

[12] Skrypnyk, V. O., Molchanova, N. Ju. (2009). *Ukraine Patent № 44894 U*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.

[13] Skrypnyk, V. O., Farisieiev, A. G. (2015). [Impact of impulse compression on the process of bilateral meat frying]. *Innovacijni aspekty rozvytku obladnannja kharchovoji i ghoteljnoji industriji v umovakh – Innovative aspects of development of equipment of food and hotel industry in the present conditions,* 189–191 (in Ukrainian).

[14] Skrypnyk, V.O., Farisieiev, A.G. (2017). [Results of previous studies on the effects of pulse compression of meat during bilateral frying]. *Novi tekhnologhiji i obladnannja kharchovykh vyrobnyctv – New technologies and equipment of food production,* 23–25 (in Ukrainian).

[15] Tumenov, S.N., Gorbatov, A.V., Kosoy, V. D. (1991). [Pressure meat processing]. Moscow, Russian Federation: Agropromizdat, (in Russian).

[16] Dakuort, R. B. (Ed.). (1980). [*Water in food* (Trans.)]. Moscow, USSR: Pishchevaya promyishlennost (in Russian).

[17] Shukurov, I. Kh. (1992). Tekhnologiya naturalnykh polufabrikatov dlya zharki iz myasa povyshennoy zhestkosti [The technology of natural semi-finished products for frying from meat increased rigidity]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Kharkiv.

[18] Pavlenkova, P. P. (1974). Vliyanie raznykh sposobov i rezhimov teplovoy obrabotki na kachestvo obychnogo i fermentirovannogo govyazhego myasa [The influence of different methods and modes of heat treatment on the quality of conventional and fermented beef meat]. *Extended abstract of candidate's thesis* Kiev.

[19] Yeremtsova, A. A. (2016). [Studying the effect of thermal and enzymatic treatments on meat tenderness]. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya molodykh uchenykh i spetsialistov otdeleniya selskokhozyaystvennykh nauk rossiyskoy akademii nauk – International scientific-practical conference of young scientists and specialists of agricultural branch of the Russian Academy of Sciences*, 1, 89–93 (in Russian).

[20] Skrypnyk, V. O., Molchanova, N. Yu. (2010). [Prerequisites for the development of the roasting process of natural baked meat products made with high connective tissue meat]. *Suchasni problemy tekhniky ta tekhnologhiji kharchovykh vyrobnyctv, restorannogho biznesu ta torghivli – Modern problems of technology and food production, restaurant business and trade,* 141–143 (in Ukrainian).

[21] Skrypnyk, V. O., Molchanova, N. Yu. (2009). [Theoretical prerequisites for the intensification of heat and mass transfer in the frying of meat with a high content of connective tissue]. *Aktualjni problemy kharchuvannja: tekhnologhija ta obladnannja, orghanizacija i ekonomika – Actual problems of nutrition: technology and equipment, organization and economy,* 58–60 (in Ukrainian).

[22] Skrypnyk, V. A., Herman, N. V., Molchanova, N. Yu. (2013). [Analytical study of heat and mass transfer processes during double-sided frying in functionally closed containers]. *Scientific Annals of Moldova Cooperative-commercial University,. XII*, 198–202 (in Russian).

[23] Cherevko, O. I., Skrypnyk, V. A., Farisieiev, A. G. (2015). Heat transfer in the surface layer of the meat products at bilateral frying under conditions of compression. *Proghresyvni tekhnika ta tekhnologhiji kharchovykh vyrobnyctv, restorannogho ghospodarstva i torghivli – Progressive techniq ue and technologies of food production enterprises, catering business and trade*, 1 (21), 107–120 (in Ukrainian).

[24] Skrypnyk, V., Bychkov, Y., Molchanova, N., Farisieiev A. (2017). Improving heat transfer coefficient during double-sided meat frying. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4, 11 (88), 23–28. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108855

[25] Antipova, L. V., Glotova, I. A., Rogov, M. A. (2001). [*Methods of research of meat and meat products*]. Moscow, Russian Federation: Kolos (in Russian).

[26] Brazhnikov, A. M. (1987). [*Theory of thermal processing of meat products*]. Moscow, USSR: Agropromizdat (in Russian).

[27] Brazhnikov A. M., Karpychev, V. A., Peleev, A. I. (1974). [Analytical methods for studying the processes of heat treatment of meat products]. Moscow, USSR: Pishchevaya promyishlennost (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(1), 212-222

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 6 81.11.031.12:519.673

MODELING OF THE VISCOPLASTIC FLOW OF A BINGAM FLUID WITH TRANSVERSE CIRCULATION IN A RECTANGULAR CHANNEL OF A WORM MACHINE

Eduard V. Biletsky,[1] , Elena V. Petrenko,[2] Dmitrij P. Semeniuk[2]

[1] *Kharkiv institute of Trade and Economy of Kyiv National University of Trade and Economy, Kharkiv, Ukraine, 8 side-str. O.Yarosha, Kharkiv, 61045, Ukraine*

[2] *Kharkiv State University of Food Technology and Trade, 333 Klochkovskaya, City, Kharkiv, 61051, Ukraine*

Received 20 February 2019; accepted 18 December 2019; available online 15 January 2020

Abstract

Introduction. We proposed a mathematical description of the flow of a Bingham fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine. Materials and methods. As a material, we chose Bingham fluids with two constant parameters - viscosity and fluidity thresholds. We overviewed the influence of the transverse circulation on such characteristics of the visco-plastic flow as the size of the solid core, velocity of the core and the flow rate. The flow in a rectangular channel is formed as a result of superposition of flows in two plane channels which are crossed at right angles. Results. During the simulation of the three-dimensional flow of Bingham fluid in the channel of a rectangular cross-section with transverse circulation, two basic elements are applied. The first one consists of dividing the rectangle into a solid core and four rectangular sections of the viscous flow. The second element is that the viscous flow in each of the plots is two-dimensional, that is, longitudinal and transverse, but depends on the one coordinate. This means that such flows are equivalent to the flows with transverse circulation in the flat channel, the core of the flow of the Bingham fluid has a rectangle at the intersection. This approach allows to calculate all the basic characteristics of a complex three-dimensional flow in the explicit analytical form and analyze its dependence on the boundary conditions, taking into account the influence of all eight longitudinal and transverse conditions with any possible distribution on the boundaries of the channel. We proposed the calculation formulas for determining the velocity of the core of the current, flow rates and the values of dissipation energy in the symmetric form with respect to the coordinates. Conclusion. The mathematical description of the longitudinal flow of a Bingham fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine allows to carry out the simulation of various flows of visco-plastic liquids and to determine the macro-kinetic characteristics at each point of the channel.

Keywords: Bingham fluid; flow; circulation; model; channel; worm machine.

МОДЕЛЮВАННЯ В'ЯЗКОПЛАСТИЧНОЇ ТЕЧІЇ БІНГАМОВСЬКОЇ РІДИНИ З ПОПЕРЕЧНОЮ ЦИРКУЛЯЦІЄЮ В ПРЯМОКУТНОМУ КАНАЛІ ЧЕРВ'ЯЧНОЇ МАШИНИ

Едуард В. Білецький, [1] Олена В. Петренко, [2] Дмитро П. Семенюк[2]

[1] *Харківський торгово-економічний інститут Київського національного торгово-економічного університету, пров. Отакара Яроша, 8, Харків, 61045, Україна*

[2] *Харківський державний університет харчування та торгівлі вул. Клочківська, 333, Харків 61051, Україна*

Анотація

Запропоновано математичний опис течії бінгамовської рідини з поперечною циркуляцією в прямокутному каналі черв'ячної машини. Як матеріал обрано бінгамовські рідини з постійними двома параметрами – в'язкістю та порогом текучості. Розглянуто вплив поперечної циркуляції на такі характеристики в'язкопластичної течії, як розміри твердого ядра, швидкість ядра й витрати рідини течії. При моделюванні тривимірної течії бінгамівської рідини в каналі прямокутного поперечного перерізу з поперечною циркуляцією застосовано два основних елементи. Перший полягає в розбивці прямокутника на тверде ядро та чотири прямокутні ділянки в'язкої течії. Другий елемент полягає в тому, що в'язка течія у кожній із ділянок є двомірною, тобто поздовжньою і поперечною, але залежить від однієї координати. Це означає, що такі течії еквівалентні течіям із поперечною циркуляцією в пласкому каналі, ядро течії бінгамовської рідини має в перетині прямокутник. Даний підхід дозволяє в явному аналітичному виді обчислити всі основні характеристики складної тривимірної течії й проаналізувати її залежність від граничних умов із урахуванням впливу усіх восьми поздовжніх і поперечних умов із будь-яким можливим їхнім розподілом на границях каналу. Запропоновано розрахункові формули для визначення швидкості ядра течії, витрати течії, величини енергії дисипації в симетричному вигляді відносно координат.

Ключові слова: бінгамовська рідина, течія, циркуляція, модель, канал, черв'ячна машина.

**Corresponding author: tel.: +380677542916; e-mail: elenalion71@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081921

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 212-222

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ БИНГАМОВСКОЙ ЖИДКОСТИ С ПОПЕРЕЧНОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ В ПРЯМОУГОЛЬНОМ КАНАЛЕ ЧЕРВЯЧНОЙ МАШИНЫ

Эдуард В. Белецкий,[1] Елена В. Петренко,[2] Дмитрий П. Семенюк[2]

[1]*Харьковский торгово-экономический институт Киевского национального торгово-экономического университета , пер. Отакара Яроша, 8, Харьков, 61045, Украина*

[2]*Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская, 333, Харьков, 61051*, *Украина*

Аннотация

Предложено математическое описание течения бингамовской жидкости с поперечной циркуляцией в прямоугольном канале червячной машины. В качестве материала выбраны бингамовские жидкости с двумя постоянными параметрами – вязкостью и порогом текучести. Рассмотрено влияние поперечной циркуляции на такие характеристики вязкопластического течения, как размеры твердого ядра, скорость ядра и расход жидкости течения. При моделировании трехмерного течения бингамовской жидкости в канале прямоугольного поперечного сечения с поперечной циркуляцией применены два основных элемента. Первый заключается в разбивке прямоугольника на твердое ядро и четыре прямоугольных участка вязкого течения. Второй элемент состоит в том, что вязкое течение в каждом из участков является двухмерным, то есть продольным и поперечным, но зависит от одной координаты. Это означает, что такие течения эквивалентны течениям с поперечной циркуляцией в плоском канале, ядро течения бингамовской жидкости имеет в сечении прямоугольник. Данный подход позволяет в явном аналитическом виде вычислять все основные характеристики сложного трехмерного течения и проанализировать его зависимость от граничных условий с учетом влияния всех восьми продольных и поперечных условий с любым возможным их распределением на границах канала. Предложены расчетные формулы для определения скорости ядра течения, расхода течения, величины энергии диссипации в симметричном виде относительно координат.

Ключевые слова: бингамовская жидкость; течение; циркуляция; модель; канал; червячная машина.

Introduction

In the food and chemical technology competent instrumentation plays an important role in the processing of raw materials. Machines and apparatus, suitably designed and constructed, are capable of carrying out the corresponding processes as close to the laboratory conditions as possible.

The laws of the flow of high viscosity materials lie at the heart of many technological aspects of processing the raw food materials. The characteristics of the flows of high-viscosity non-Newtonian materials are fundamental to the proper conduction of such processes.

Such movements generate fields of velocity and shear stress, which act as a driving force and means, which effect the materials and ensure the progress of mechanophysical and mechanochemical transformations [1–3]. A movement in which the fields of velocity and stress are generated can not be provided by the pumps due to the high viscosity of the processed materials.

For this purpose the worm machines, specifically designed to influence such materials [4–8] are used in industry. These machines combine the ability to move material with the ability to mix it. These two abilities are prerequisites for effective mechanophic and mechanochemical effects on the material.

Analysis of recent research and publications. As a rule, the transportation ability and the ability of the force (of the shear) impact on the material contradict each other to a certain extent. To optimally combine these abilities, it is necessary to choose the correct structure of the working chamber of the worm machine, which is a collection of serially connected channels with different geometries. In the case of the use of two or more worm machines this statement is maintained, but it should be taking into account that the channels communicate with each other [2; 4; 6].

The channels are distinguished by a large variety of their cross-sections [3–5]. When analyzing the motion in a channel of different shapes, we must locate the calculations on a channel with rectangular cross-section. Such channel acts as the main one, often being the base for various constructions. The flow in such channel is associated with the real movement of the processed material with the help of specially assigned boundary conditions [1; 2; 8]. Namely, on the boundaries of a rectangular channel, the velocities of these boundaries are set, which have both longitudinal (along the length of the channel) and transverse components. The values of these components are determined by the diameter of the worm, the number of revolutions of the worm and the angle of the helix [2; 4; 6]. Boundary velocities determine the velocity and stress fields

within the channel, linking them to the main constructive (worm diameter and pitch) and mode (worm speed) characteristics of the worm machine.Today the study of flow of visco-plastic materials in the channels with different geometric profiles is an actual problem and is of practical interest. However, it should be noted that the study of "simple" one-dimensional models do not fully meet the real flow conditions so that it does not take into account all the functional relationship between the main parameters of the process. Phenomenological models, which describe these conditions in detail, appear to be complex and consider only one longitudinal direction of the flow, excluding boundary velocities. This does not correspond to actual conditions of processes in chemical and food production [3–6; 8]. Taking into account the above-mentioned problems and considering the difference in the pressure at the ends of the channel and the moving boundaries, it should be noted that to date, the simulation of the flow of non-Newtonian fluids in channels with basic geometry is quite an actual and completely unsolved scientific and applied issue.

The purpose of this paper is to study the motion of the Bingam material in a rectangular channel with an arbitrary distribution of the longitudinal and transverse components of the boundary velocities. The choice of such material is dictated by the significant practical importance of such materials and their prevalence in food and chemical technologies [3–5, 8–10].

Tasks of the researches

1. The study of macrodynamic and macrokinetic parameters in the flow of Bingam liquid in rectangular channels.

2. Estimation of the influence of transverse circulation on such characteristics of viscoplastic flow as the dimensions of the solid core, velocity of the core and the flow rate for different boundary conditions.

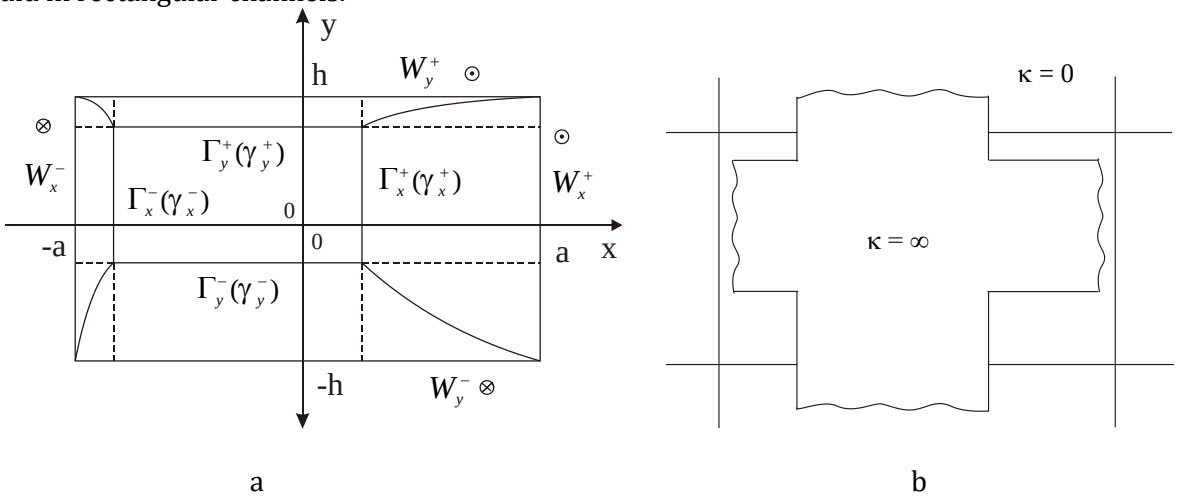
3. Construction of a three-dimensional model of a Bingam fluid in a channel of a rectangular cross-section by various methods, which allows to calculate in an explicit analytical form all the main characteristics of a complex three-dimensional flow and see how it depends on the boundary conditions.

Materials and methods

In this paper, the Bingam material is represented by a Bingham fluid, which has two constant parameters - the viscosity μ and the yield point τ_0. The modeling method is based on the work of the authors, in which they overview the method of flow analysis: the flow in a rectangular channel is reduced to the flow in a plane channel [11–15]. The flow in a rectangular channel is obtained as a result of superposition of flows in the two flat channels crossed at right angles [9; 16–18].

Results of the research and their discussion

The cross-section of a rectangular channel and the characteristics of the core of the flow are shown on the Fig. 1a. The flow in a rectangular channel with moving boundaries is assumed to be three-dimensional and flat. This means that all three velocity components – longitudinal *vz* and transverse *vx* and *vy* depend only on the transverse coordinates – *x* and *y*.



a b

Fig. 1. Model of viscoplastic flow in a rectangular channel

The equations of the motion of a viscoplastic fluid in stresses are as follows:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y}; \quad \gamma_y^{\pm} \equiv \frac{\Gamma_y^{\pm}}{h}; \; \gamma_x^{\pm} \equiv \frac{\Gamma_x^{\pm}}{a}$$

$$\tau_0^2\left(\gamma_{x(y)}^{\pm}\right)=\tau_{zx}^2+\tau_{zy}^2+2\tau_{xx}^2+2\tau_{zy}^2, \qquad (1)$$

in which P is the pressure in the channel, $\tau_{ik,i,k}$= *x,y,z* are the components of the stress tensor; $\gamma_{x(y)}^{\pm}$ – dimensionless components of the boundary contour of the flow core; a and h are the width and height of the rectangle in the cross section of the channel.

Equations (1) can be successively reduced to flow equations in a flat channel, which has in the cross section a strip parallel to the *OX* axis and in a flat channel, the strip in the section of which is parallel to the *OY* axis. Accordingly, the channels are shown in the Fig. 1b. It is not necessary to consider the flow in two flat channels separately, due to the duality relations between them, it is sufficient to consider only one of the two flows [11; 19]. Without loss of generality, we consider the flow in a flat channel, whose boundaries are parallel to the axis *ax*. The stress tensor τ_{zy} is used as the main component, relative to which the remaining components are estimated. Proceeding from this equation (1) can be transformed:

$$\frac{\partial P}{\partial z}=\frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y}+\frac{\partial \tau_{zy}}{\partial x}\kappa\rho_y^{\pm}(1\mp\gamma_y^{\pm}); \quad \frac{\tau_{zx}}{\tau_{zy}}=\frac{\partial \upsilon_z/\partial x}{\partial \upsilon_z/\partial y};$$

$$\tau_0^2=\tau_{zy}^2\left[1+\left(\frac{\tau_{zx}}{\tau_{zy}}\right)^2+2\left(\frac{\tau_{xx}}{\tau_{zy}}\right)^2+2\left(\frac{\tau_{xy}}{\tau_{zy}}\right)^2\right];$$

$$\rho_y^{\pm}=\frac{W_{||x}^{+}+W_{||x}^{-}-W_{||}^{\pm}-\upsilon_k}{W_{||y}^{\pm}-\upsilon_k}, \qquad (2)$$

where $W_{||x}^{+}$, $W_{||y}^{\pm}$ – are boundary longitudinal velocities (see Fig. 1a); υ_k – is the motion velocity of a solid core; signs "plus" and "minus" indicate the position above and below the core for a quantity with the index "*y*" and to the right and left of the core for quantities with the index "*x*" respectively.

From formulas (2) it folllows that for the subsequent solution it is necessary to exclude all the stress components except for τ_{zy}, and also in the first equation it should be expressed the derivative of τ_{zy} in x in terms of the derivative of τ_{zy} in *y*. The derivatives with respect to these variables are related by the relation $\partial/\partial x = \kappa\,\partial/\partial y$, where $\kappa = h/a$ [11; 17]. Estimates for the components of the stress tensor are as follows:

$$\frac{\tau_{xx}}{\tau_{zy}}=\kappa\frac{W_{\perp x}^{+}-W_{\perp x}^{-}}{W_{||y}^{\pm}-\upsilon_k}(1\mp\gamma_y^{\pm});$$

$$\frac{\tau_{xy}}{\tau_{zy}}=\frac{W_{\perp y}^{\pm}}{W_{||y}^{\pm}-\upsilon_k}+\frac{W_{\perp x}^{+}-W_{\perp x}^{-}}{W_{||y}^{\pm}-\upsilon_k}(1\mp\gamma_y^{\pm})^2,$$

where $W_{x(y)}^{\pm}$ – are transverse components of the boundary velocities at the boundaries of a rectangular channel parallel to the axes ox and oy respectively. Using the relations (3), the system of equations (1) can be written in the form corresponding to the flow in a plane channel:

$$\frac{\partial P}{\partial z}=\frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y}\left[1+\kappa^2\rho_y^{\pm}(1\mp\gamma_y^{\pm})\right];$$

$$\tau_{zy}=\pm\frac{\tau_0}{\sqrt{1+\kappa^2\left[(\rho_y^{\pm})^2+(\theta_y^{\pm})^2\right](1\mp\gamma_y^{\pm})^2+\left[m_y^{\pm}+n_y^{\pm}\kappa^2(1\mp\gamma_y^{\pm})^2\right]^2}}, \qquad (4)$$

where $\rho_y^{\pm}$ is defined by formula (2), equals to the multiplier which is formed by the boundary velocities when estimating the ratio τ_{xx}/τ_{zx} in formula (3), $m_y^{\pm}$ equals to the first addendum, $n_y^{\pm}$ – equals to the second addendum, which are formed by boundary velocities to assess the relationship τ_{xy}/τ_{zy} in formula (3). Equation system (4) is solved in works of authors [10; 11]. It is established there that the velocity of the solid core υ_k is a fractional-rational function of the values $\gamma_y^{\pm}$. It is also established that the profile of the longitudinal velocity υ_z depends quadratically on the transverse coordinate *y*. The expressions for υ_k and υ_z include three constants, after elimination of which a system of two nonlinear equations is obtained to find the values $\gamma_y^{\pm}$. The features indicated here are relevant purely to longitudinal flow in a rectangular channel. The results obtained for purely longitudinal flow can be transferred to a flow with transverse circulation, making corresponding changes in the results of the authors [13]. Since the cause of transverse circulation is the presence of transverse components at the boundary velocities, since in the case $W_{x(y)}^{\pm}\equiv 0$ there is no circulation; and the following equalities hold $\theta_y^{\pm}=0$, $m_y^{\pm}=0$, $n_y^{\pm}=0$. Then the system of equations (4) coincides with the one studied previously [9; 10; 14]. It was shown that the solution of the system of equations for the boundaries of the core $\gamma_y^{\pm}$ and $\gamma_x^{\pm}$ for flow without transverse circulation is the sum of two solutions for plane channels with sides in sections parallel to the axes *OX* and *OY* respectively. Such flat channels correspond to the limiting values of the channel shape parameter $\kappa = 0$ and $\kappa = \infty$. The case $\kappa = 0$ means that *h=const, a=∞*; and the case $\kappa=\infty$ means that *h=∞*, and *a=const*. For the flow with transverse circulation, the system of equations for calculating the values $\gamma_y^{\pm}$ is written in the following form:

$$\frac{(1-\gamma_y^+)^2}{1+\kappa^2\rho_y^+(1-\gamma_y^+)}-\frac{(1+\gamma_y^-)^2}{1+\kappa^2\rho_y^-(1+\gamma_y^-)}=\frac{2\mu(W_{||y}^+-W_{||y}^-)}{h\,dP/d\zeta_h},$$

$$\zeta_h=z/h,$$

$$\frac{\gamma_y^+}{1+\kappa^2\rho_y^+(1-\gamma_y^+)}-\frac{\gamma_y^-}{1+\kappa^2\rho_y^-(1+\gamma_y^-)}=$$

$$=\frac{\tau_0}{\sqrt{1+\kappa^2\left[(\rho_y^+)^2+(\theta_y^+)^2\right](1-\gamma_y^+)^2+\left[m_y^++\kappa^2 n_y^+(1-\gamma_y^+)^2\right]^2}}+$$

$$+\frac{\tau_0}{\sqrt{1+\kappa^2\left[(\rho_y^-)^2+(\theta_y^-)^2\right](1+\gamma_y^-)^2+\left[m_y^-+\kappa^2 n_y^-(1+\gamma_y^-)^2\right]^2}}. \quad (5)$$

If the system of equations (5) is considered for the case κ=0, then this is equivalent to the system of equations for a flat channel. This means that the equations (5) for $\kappa = 0$ are a consequence of the following system of equations, which after elimination of the constants c_1, $c_2^{\pm}$ are transformed into equations (5) for $\kappa = 0$:

$$\upsilon_z^{\pm}=\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}\xi_y^2+\frac{(c_1\mp\tau_{0y})}{\mu}h\xi+c_2^{\pm};$$

$$\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}(\gamma_y^+)^2+\frac{c_1-\tau_{0y}^+}{\mu}h\gamma_y^++c_2^+=\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}(\gamma_y^-)^2+\frac{c_1-\tau_{0y}^-}{\mu}h\gamma_y^-+c_2^-;$$

$$\gamma_y^+\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}+c_1=\tau_{0y}^+;\ \gamma_y^-\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}+c_1=\tau_{0y}^-;$$

$$\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}+\frac{c_1-\tau_{0y}^+}{\mu}h+c_2^+=W_{||y}^+;$$

$$\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}-\frac{c_1+\tau_{0y}^-}{\mu}h+c_2^-=W_{||y}^-;$$

$$\tau_{0y}^{\pm}=\frac{\tau_0}{\sqrt{1+(m_y^{\pm})^2}};\ m_y^{\pm}=\frac{W_{\perp y}^{\pm}}{W_{||y}^{\pm}-\upsilon_k}. \quad (6)$$

After carrying out a number of transformations, which are cumbersome and are not presented for simplicity, for the solutions of equations (6), we end up with the following expressions:

$$\gamma_y^{\pm}(\kappa=0)=\pm\frac{\tau_{0y}^++\tau_{0y}^-}{2dP/d\zeta_h}+\frac{\mu(W_{||y}^+-W_{||y}^-)}{2h\,dP/d\zeta_h\left(1-\frac{\tau_{0y}^++\tau_{0y}^-}{2dP/d\zeta_h}\right)}. \quad (7)$$

If there is no transverse circulation, then $\tau_0^+=\tau_0^-$, since $m_y^{\pm}$ turn to zero. Using the dual nature of the values characterizing flows in flat mutually perpendicular channels with a width *h* and *a*, based on (7), we can immediately write expressions for quantities $\gamma_x^{\pm}$ for $\kappa = \infty$:

$$\gamma_x^{\pm}(\kappa=\infty)=\pm\frac{\tau_{0x}^++\tau_{0x}^-}{2dP/d\zeta_a}+\frac{\mu(W_{||x}^+-W_{||x}^-)}{2a\,dP/d\zeta_a\left(1-\frac{\tau_{0x}^++\tau_{0x}^-}{2dP/d\zeta_a}\right)},$$

$$\zeta_a=\frac{z}{a}. \quad (8)$$

Formulas (7) and (8) give a solution of the system of equations (5) for values $\gamma_y^{\pm}$ at $\kappa = 0$ and a similar system of equations for values $\gamma_x^{\pm}$, that differs from (5) by changing indices "*y*" to indices "*x*" and by changing $\kappa\to1/\kappa$; which was not presented before in order to avoid repetition. .

Next, we need to solve the system of equations (5) for another limiting case: $\kappa = \infty$, then, using duality considerations, write the expressions for $\gamma_x^{\pm}(\kappa=0)$. The system of equations (5) in the limit $\kappa=\infty$ takes the following form:

$$\begin{cases}\dfrac{1-\gamma_y^+}{\rho_y^+}-\dfrac{1+\gamma_y^-}{\rho_y^-}=\dfrac{2\mu}{a}\dfrac{W_{||y}^+-W_{||y}^-}{dP/d\zeta_a},\\ \dfrac{\gamma_y^+}{\rho_y^+(1-\gamma_y^+)}-\dfrac{\gamma_y^-}{\rho_y^-(1+\gamma_y^-)}=0.\end{cases} \quad (9)$$

It can be shown that the system of equations (9) is equivalent to one quadratic equation with respect to $\gamma_y^{\pm}$. Omitting the long and cumbersome transformations, the result of the system of equations (9) can be written in the following form:

$$\frac{1\mp\gamma_y^{\pm}}{\rho_y^{\pm}}=-\frac{1}{2}\left[\pm\tau_{wy}-\frac{(\rho_y^+)^2+(\rho_y^-)^2}{\rho_y^+\rho_y^-(\rho_y^++\rho_y^-)}\right]+\sqrt{\left[\pm\tau_{wy}-\frac{(\rho_y^+)^2+(\rho_y^-)^2}{\rho_y^+\rho_y^-(\rho_y^++\rho_y^-)}\right]^2+\tau_{wy}\frac{\rho_y^+}{\rho_y^-(\rho_y^++\rho_y^-)}}$$

$$\tau_{wy}\equiv\frac{2\mu}{a}\frac{W_{||y}^+-W_{||y}^-}{dP/d\zeta_a}. \quad (10)$$

The specific of the solution (10) is the fact that it does not depend on the transverse flow characteristics, which are concentrated in the values $m_y^{\pm}$ and $n_y^{\pm}$. In other words, the values $\gamma_y^{\pm}(\kappa=0)$ depend on the transverse boundary velocities, and the values $\gamma_y^{\pm}(\kappa=0)$ do not depend on them. The general (not for this limiting case) dependency $\gamma_y^{\pm}$ on $m_y^{\pm}$ and $n_y^{\pm}$ is present. This can be verified if the system of equations (5) is expanded in a series on the parameter $1/\kappa$ near the point $\kappa=\infty(1/\kappa=0)$. In the first and subsequent terms, such a relationship is present.In view of the

already mentioned dual property between $\gamma_y^{\pm}(\kappa)$ and $\gamma_x^{\pm}(1/\kappa)$, an expression for the values $\gamma_x^{\pm}(\kappa=0)$ can immediately be written down. To do this, we need to replace all "*x*" indices with "*y*" indices in formula (10); also in the value τ_{wx} (which replaces τ_{wy}) we need to replace the factor $1/a$ with factor $1/h$; in the derivative of the pressure, we must replace the variable ζ_a with the variable ζ_h. Taking into account what has been said, it is now possible to construct expressions for $\gamma_y^{\pm}(\kappa)$ and $\gamma_x^{\pm}(\kappa)$ in the entire range of variation of this parameter, relying on expressions (7), (8), (10) and its analogue for $\gamma_x^{\pm}(\kappa=0)$. Bearing in mind that equations (5) and their analogue for $\gamma_x^{\pm}$ contain only a dependence on κ^2, it should be concluded that the exact solution for equations (5) and their analogues for $\gamma_x^{\pm}$ depends only on κ^2. Therefore, any interpolating formula based on the limiting values (7), (10) should consist of factors that depend only on κ^2. The simplest of the corresponding interpolations has the following form:

$$\gamma_y^{\pm}(\kappa)=\gamma_y^{\pm}(\kappa=0,\ W_{||y}^{\pm}, W_{||x}^{\pm}, W_{\perp y}^{\pm})\frac{1}{1+\kappa^2}+\gamma_y^{\pm}(\kappa=\infty,\ W_{||y}^{\pm}, W_{||x}^{\pm})\frac{\kappa^2}{1+\kappa^2};$$

$$\gamma_x^{\pm}(\kappa)=\gamma_x^{\pm}(\kappa=0,\ W_{||x}^{\pm}, W_{||y}^{\pm})\frac{1}{1+\kappa^2}+\gamma_x^{\pm}(\kappa=\infty,\ W_{||x}^{\pm}, W_{||y}^{\pm}, W_{\perp x}^{\pm})\frac{\kappa^2}{1+\kappa^2}. \qquad (11)$$

To calculate the velocity of a solid core and the flow rate it is sufficient to use formulas (7), (8), (10) and its analogue for $\gamma_x^{\pm}(\kappa=0)$, and (11). To calculate the dissipation energy density, we need to add formulas for transverse (circulation) flows. The velocity of the longitudinal flow in the regions located between the boundaries of the solid core $\gamma_y^{\pm}$ and the boundaries of the rectangular channel $y=\pm h$ are the result of solving the first equation – the flow equation in formulas (2). This equation for the longitudinal velocity υ_z is a second-order equation with respect to the single variable *y*. The pressure gradient is constant in this case. If we use the dimensionless variable $\xi_h=y/h$, then the velocity profile υ_z is a square trinomial. The velocity of the longitudinal flow υ_z for the regions located between the boundaries of the solid core $\gamma_x^{\pm}$ and the boundaries of the rectangle with coordinates $x=\pm a$ is also a square trinomial depending on the variable $\xi_a=x/a$.

The boundaries between regions with the dependence of the longitudinal velocity on the variable ξ_h and ξ_a are the curves passing through the vertices of the rectangle of the core and the rectangle in the cross section of the channel. The equations of these curves are given in the work of the authors [9]. The flow calculation procedure is reduced to calculating the costs in each of the four areas shown in the Fig. 1a.

All these areas of the same type are trapezoids with curvilinear sides. The total flow in the channel is equal to the sum of the expenditures in the areas indicated above and the consumption of the solid core. The latter is equal to the product of the area of the core by its velocity. As shown by the authors, the flow rate of a longitudinal flow without transverse circulation is a fractional-rational expression including the values $\gamma_x^{\pm}$ and $\gamma_y^{\pm}$ in the first to fourth powers. The flow rate of a flow with a transverse circulation has the form coinciding with the type of flow without circulation. All the differences are concentrated in the values $\gamma_x^{\pm}$ and $\gamma_y^{\pm}$, which, in accordance with (11), contain the transverse boundary velocities $W_x^{\pm}$, $W_y^{\pm}$ as independent arguments.

The velocity of the longitudinal flow with transverse circulation can be written in the following form:

$$\upsilon_z^{\pm}=-\frac{h}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}\frac{1-\xi_y^2}{1+\kappa^2\rho_y^{\pm}(1\mp\gamma_y^{\pm})}\pm\frac{h}{\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_h}\frac{\gamma_y^{\pm}(1\mp\xi_y)}{1+\kappa^2\rho_y^{\pm}(1\mp\gamma_y^{\pm})}+W_{||y}^{\pm}$$

$$,\ +\colon\ \gamma_y^{+}\le\xi_x\le 1,\ -\colon\ -1\le\xi_y\le\gamma_y^{-},$$

$$\upsilon_z^{\pm}=-\frac{a}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_a}\frac{1-\xi_x^2}{1+(1/\kappa^2)\rho_x^{\pm}(1\mp\gamma_x^{\pm})}\pm\frac{a}{\mu}\frac{\partial P}{\partial\zeta_a}\frac{\gamma_x^{\pm}(1\mp\gamma_x^{\pm})}{1+\kappa^2\rho_x^{\pm}(1\mp\gamma_x^{\pm})}+W_{||x}^{\pm}$$

$$,\ +\colon\ \gamma_x^{+}\le\xi_x\le 1,\ -\colon\ -1\le\xi_x\le\gamma_x^{-},$$

$$\xi_y=\frac{y}{h};\ \xi_x=\frac{x}{a};\ \xi_h=\frac{z}{h};\ \xi_a=\frac{z}{a}. \qquad (12)$$

The velocities υ_x and υ_y of the transverse flow in a rectangular channel should also be sought in the form of a square expression of the variables ξ_x and ξ_y. The corresponding transverse gradients are the sought values, in contrast to the longitudinal pressure gradient $\partial P/\partial z$, which is an independent constant value. To find the transverse velocities and pressure gradients, we must write down the equations of transverse flow for the same regions as for the longitudinal flow. These equations have the following form:

$$\frac{\partial P}{\partial x}=\frac{\partial\tau_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{xz}}{\partial z},\ \tau_0^2=\tau_{zx}^2+\tau_{zy}^2+2\tau_{xx}^2+2\tau_{xy}^2$$

$$\frac{\partial P}{\partial y}=\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x}+\frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z}. \quad (13)$$

For definiteness, first consider transverse flows for regions defined by the inequalities $\gamma_y^+ \le \xi_x \le 1$, $-1 \le \xi_y \le \gamma_y^-$. In this case, the independent variable for the flow velocity $\upsilon_x^\pm$ will be ξ_y, and the pressure will depend on the variable ξ_x. Directly from the Fig. 1a follows that the ratios of the components τ_{xx}/τ_{xy}, τ_{xz}/τ_{xy} are equal to:

$$\frac{\tau_{xx}}{\tau_{xy}}=\frac{\partial \upsilon_x^\pm/\partial x}{\partial \upsilon_x^\pm/\partial y+\partial \upsilon_x^\pm/\partial x}=\frac{\kappa(W_{\perp x}^+-W_{\perp x}^-)(1\mp\gamma_y^\pm)}{W_{\perp y}^+ +\kappa^2(W_{\perp x}^+-W_{\perp x}^-)(1\mp\gamma_y^\pm)^2}\equiv\kappa\rho_{yx}^\pm(1\mp\gamma_y^\pm);$$

$$\frac{\tau_{xz}}{\tau_{xy}}=\frac{\partial \upsilon_z^\pm/\partial x}{\partial \upsilon_x^\pm/\partial y+\partial \upsilon_y^\pm/\partial x}=\frac{\kappa(W_{\|x}^+-W_{\|x}^-)(1\mp\gamma_y^\pm)}{W_{\perp y}^+ +\kappa^2(W_{\perp x}^+-W_{\perp x}^-)(1\mp\gamma_y^\pm)^2}\equiv\kappa\rho_{zy}^\pm(1\mp\gamma_y^\pm). \quad (14)$$

If the values of τ_{xx} and τ_{xz} expressed in terms of τ_{xy} in accordance with (14) are substituted into the first of equations (13), then we obtain a partial differential equation connecting $\partial P/\partial x$ and partial derivatives of τ_{xy}. Using the estimates $\partial/\partial x \approx \kappa\partial/\partial y$; $\partial/\partial z \sim \kappa_{zh}\partial/\partial y$, where $\kappa_{zh}=h/L$ for the value of τ_{xy}, the following equation is obtained:

$$\frac{\partial P_y^\pm}{\partial \zeta_a}=\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial \xi_h}\left[1+\kappa^2\rho_{yx}^\pm(1\mp\gamma_y^\pm)+\kappa\kappa_{zh}\rho_{zy}^\pm(1\mp\gamma_y^\pm)\right], \quad (15)$$

where $P_y^\pm$ – is pressure in regions above the flow core.

For the regions defined by the inequalities $\gamma_x^+ \le \xi_x \le 1$ and $-1 \le \xi_x \le \gamma_x^-$, we must consider the second equation of motion (13). In this case, the independent variable for the velocity $\upsilon_y^\pm$ will be ξ_x, and the pressure will depend on the independent variable ξ_y. From the arguments given here, it follows that the stress components τ_{yy} and τ_{yz} should be expressed in terms of the component τ_{yx}. It is easy to do this as $\tau_{yy} = -\tau_{xx}$ due to the equation of flow conservation and the ratio τ_{yx}/τ_y is calculated the same way as in the second formula (14). We can find the corresponding relationship without calculation using the duality relationship. To this end, we need to replace the index "*y*" with the index "*x*" in the formulas (14) and vice versa, and the value κ with $1/\kappa^2$; and introduce the notation $(1/\kappa)\rho_{xy}^\pm(1\mp\gamma_x^\pm)$, for the ratio τ_{yy}/τ_{yx}, and the notation $(1/\kappa)\rho_{zx}^\pm(1\mp\gamma_x^\pm)$ for the ratio τ_{yz}/τ_{yx} respectively.

Returning to equation (15), it should be solved with boundary conditions different from the boundary conditions for the longitudinal velocity υ_z. The transverse velocities at the boundaries of the rectangles in the section of the channel must be equal to the transverse velocities of the boundaries. On the surface of a solid core, the transverse velocities should be turned to zero. From formula (15) for pressures $P_y^\pm$ and pressures $P_x^\pm$ for regions to the left and right of the core it follows that $P_y^\pm = P_y^\pm(\zeta_a)$, $P_x^\pm = P_x^\pm(\xi_h)$. The variables ζ_a and ξ_h vary in the following limits: $\gamma_x^+ \le \xi_h \le 1$; $-1 \le \xi_h \le \gamma_x^-$; $\gamma_x^+ \le \zeta_a \le 1$; $-1 \le \zeta_a \le \gamma_x^-$. Consequently, the velocities of the transverse flow must depend on the values $dP_y^\pm/d\zeta_a$ и $dP_x^\pm/d\xi_h$ the same way as on the parameters we are seeking. To find unknown transverse pressure gradients, we should use these auxiliary representations. The flow between the solid core and the channel boundaries in the transverse plane can be imagined as a flow in four successively connected channels of different widths and lengths with moving and fixed boundaries. In each of these channels, a total flow consisting of a flowing current and a pressure flow is realized. The flowing current is caused by the movement of the corresponding boundary, and the pressure flow is caused by the transverse pressure drops. The four mentioned channels form a closed channel. This means that the pressure difference along the contour of the four channels must turn to zero. Since the transverse channels are sequentially connected in a closed loop, the costs of the transverse currents in each channel are equal to each other. The condition for the uniformity of all expenditures gives three conditions for the unknown values of the pressure gradients. Another condition appears due to the fact that the pressure drop along the closed circuit of the channels is zero. An additional unknown parameter is the pressure at the starting point of the closed contour (it is also its final point). The choice of the starting point is arbitrary. It does not affect the results. Below, the point with the coordinates $\zeta_a=1$ and $\xi_h=1$ is used as the initial point for pressure. To determine the pressure at this point, the following condition should be used: the average value of the pressure in the cross-section of the rectangular channel must be equal to the value of the longitudinal pressure in this section [9; 17]. The longitudinal pressure is a linear function of the longitudinal coordinate *z* and the boundary conditions at the ends of the

channel. The longitudinal pressure is set independently by indicating the pressure values P_h and P_k. It follows that the transverse pressure is a function of the longitudinal coordinate z, the values $P_h(z=0)$ and $P_k(z=L)$, and the values of the transverse velocities of the boundaries $W_y^{\pm}$, $W_x^{\pm}$. Another group of parameters that determine the behavior of the transverse pressure is associated with the characteristics of the longitudinal flow. These characteristics are: $\gamma_y^{\pm}$, $\gamma_x^{\pm}$, $\rho_{yx}^{\pm}$, $\rho_{zy}^{\pm}$, which, in turn, depend on μ, τ_0, $W_{||y}^{\pm}$, $W_{||x}^{\pm}$. Thus, the transverse pressure depends on all the boundary velocities and the coordinates of the boundaries of the solid core and the shape parameter κ. After these remarks, we can start deriving the equations for the lateral pressure and the flow. All the above is shown on the Fig. 2.

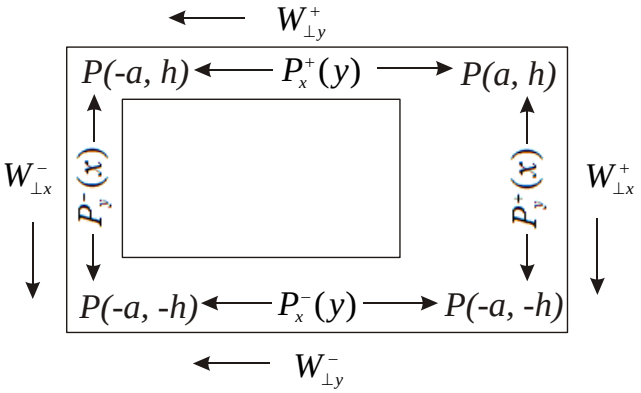


Fig. 2. Characteristics of the flow core

The solution of equations (15) for $\upsilon_x^{\pm}(\xi_h)$ and its analogue for $\upsilon_y^{\pm}(\xi_a)$ in the above-mentioned limits with the boundary conditions discussed above is obtained after a series of cumbersome transformations and double integration over the transverse variable ξ_h for $\upsilon_x^{\pm}$ and ζ_a for $\upsilon_y^{\pm}$.

The result is as follows:

$$\upsilon_x^{\pm}(\xi_h)=\frac{h}{2\mu}\frac{1}{1+\kappa^2 R^{\pm}(1\mp\gamma_y^{\pm})}\frac{\partial P_y^{\pm}}{\partial\zeta_a}\left[\xi_h^2-\gamma_y^{\pm 2}\pm(1\pm\gamma_y^{\pm})(\gamma_y^{\pm}-\xi_h)\right]\pm\frac{W_{\perp y}^{\pm}(\xi_h-\gamma_y^{\pm})}{(1\mp\gamma_y^{\pm})};$$

$$\upsilon_y^{\pm}(\zeta_a)=\frac{a}{2\mu}\frac{1}{1+\frac{1}{\kappa^2}S^{\pm}(1\mp\gamma_x^{\pm})}\frac{\partial P_x^{\pm}}{\partial\zeta_h}\left[\zeta_a^2-\gamma_x^{\pm 2}\pm(1\pm\gamma_x^{\pm})(\gamma_x^{\pm}-\zeta_a)\right]\pm\frac{W_{\perp x}^{\pm}(\xi_x-\gamma_x^{\pm})}{(1\mp\gamma_x^{\pm})};$$

$$R^{\pm}=\rho_{yx}^{\pm}+\frac{\kappa_{zh}}{\kappa}\rho_{zy}^{\pm};\ S^{\pm}=\rho_{xy}^{\pm}+\frac{\kappa}{\kappa_{za}}\rho_{xz}^{\pm};$$

$$\kappa_{zh}=\frac{h}{L};\ \kappa_{za}=\frac{a}{L}. \qquad (16)$$

Calculation of the flow rate in each channel is performed by integrating the velocity $\upsilon_x^{\pm}(\xi_h)$ in the intervals (γ_y^{+}, 1) and (-1, γ_y^{-});and velocity $\upsilon_x^{\pm}(\zeta_a)$ in the intervals (γ_x^{+}, 1) and (-1, γ_x^{-}). The results of integration are the following:

$$\dot{V}_y^{+}=h\int_{\gamma_y^{+}}^{1}\upsilon_x^{+}d\xi_h=\frac{h^2}{2\mu}\frac{1}{1+\kappa^2 R^{+}(1-\gamma_y^{+})}\frac{\partial P_y^{+}}{\partial\zeta_a}\left[\frac{1-3\gamma_y^{+2}+2\gamma_y^{+3}}{3}-\frac{(1+\gamma_y^{+})(1-\gamma_y^{+})^2}{2}\right]+\frac{W_{\perp y}^{+}h}{2}(1+\gamma_y^{+});$$

$$\dot{V}_y^{-}=h\int_{-1}^{\gamma_y^{-}}\upsilon_x^{-}d\xi_h=\frac{h^2}{2\mu}\frac{1}{1+\kappa^2 R^{-}(1+\gamma_y^{-})}\frac{\partial P_y^{-}}{\partial\zeta_a}\left[\frac{1-3\gamma_y^{-2}-2\gamma_y^{-3}}{3}-\frac{(1-\gamma_y^{-})(1+\gamma_y^{-})^2}{2}\right]+\frac{W_{\perp y}^{-}h}{2}(1+\gamma_y^{-});$$

$$\dot{V}_x^{+}=a\int_{\gamma_x^{+}}^{1}\upsilon_y^{+}d\zeta_a=\frac{a^2}{2\mu}\frac{1}{1+\frac{1}{\kappa^2}S^{+}(1-\gamma_x^{+})}\frac{\partial P^{+}}{\partial\xi_h}\left[\frac{1-3\gamma_x^{+2}+2\gamma_x^{+3}}{3}-\frac{(1+\gamma_x^{+})(1-\gamma_x^{+})^2}{2}\right]+\frac{W_{\perp x}^{+}h}{2}(1+\gamma_x^{+});$$

$$\dot{V}_x^{-}=a\int_{-1}^{\gamma_x^{-}}\upsilon_y^{-}d\zeta_a=\frac{a^2}{2\mu}\frac{1}{1+\frac{1}{\kappa^2}S^{-}(1+\gamma_x^{-})}\frac{\partial P^{-}}{\partial\xi_h}\left[\frac{1-3\gamma_x^{-2}-2\gamma_x^{-3}}{3}-\frac{(1-\gamma_x^{-})(1+\gamma_x^{-})^2}{2}\right]+\frac{W_{\perp x}^{-}a}{2}(1+\gamma_x^{-}). \qquad (17)$$

The fact that the channels of transverse circulation form a closed contour, and the transverse pressure itself must be continuous at the junctions of the channels, leads to the following relations between the pressure values: $P_y^{+}(-a)=P_x^{-}(+h)$, $P_x^{-}(-h)=P_y^{-}(-a)$, $P_y^{-}(+a)=P_x^{+}(-h)$, $P_x^{+}(+h)=P_y^{+}(+a)$. From equation (15) and its analogue for $\upsilon_y^{\pm}(\zeta_a)$ it follows that the dependence

of the pressure on the corresponding coordinates along the transverse channels has the following form:

$$P_y^+ = P_0 + \frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a}(\zeta_a - 1);$$

$$P_x^- = P_0 - 2\frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a} + \frac{\partial P_x^-}{\partial \xi_h}(\xi_h - 1);$$

$$P_y^- = P_0 - 2\frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a} - 2\frac{\partial P_x^-}{\partial \xi_h} + \frac{\partial P_y^-}{\partial \zeta_a}(\zeta_a + 1);$$

$$P_x^+ = P_0 - 2\frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a} - 2\frac{\partial P_x^-}{\partial \xi_h} + 2\frac{\partial P_y^-}{\partial \zeta_a} + \frac{\partial P_x^+}{\partial \xi_h}(\xi_h + 1), \quad (18)$$

where P_0 – is the pressure at the initial point with coordinates *(x = a, y = h).*

The average value of the transverse pressure along a closed contour enclosing a solid core is defined as the sum of the integrals over the variables ξ_h and ζ_a in the appropriate limits. When integrating, the terms with ξ_h and ζ_a give a zero contribution. Therefore, the average value of the transverse pressure is:

$$2P_0 - \frac{3+4\kappa}{1+\kappa}\frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a} + \frac{1+2\kappa}{1+\kappa}\frac{\partial P_y^-}{\partial \zeta_a} - \frac{1+3\kappa}{1+\kappa}\frac{\partial P_x^-}{\partial \xi_h} + \frac{\kappa}{1+\kappa}\frac{\partial P_x^+}{\partial \xi_h} = P_{||}(z),$$

$$P_{||}(z) = \frac{P_K - P_H}{L}Z + P_H. \quad (19)$$

The condition that the pressure difference along the closed contour equal to zero imposes the following restriction on the gradients of the transverse pressures:

$$-\frac{\partial P_y^+}{\partial \zeta_a} + \frac{\partial P_y^-}{\partial \zeta_a} - \frac{\partial P_x^-}{\partial \xi_h} + \frac{\partial P_x^+}{\partial \xi_h} = 0. \quad (20)$$

The set of equations (19), (20) and also the three equations obtained by equating the expressions for the expenses given by formulas (17) compose a system of five linear equations for determining five unknown variables $\partial P_x^{\pm}/\partial \zeta_a$, $\partial P_x^{\pm}/\partial \xi_h$ and P_0. Solving these equations and substituting the results to formulas (16) we can obtain closed expressions for the rates of transverse circulation. After obtaining the velocities $\upsilon_x^{\pm}(\xi_h)$ and $\upsilon_y^{\pm}(\zeta_a)$ it is possible to calculate the energy of dissipation of viscoplastic flow in a rectangular channel taking into account the transverse circulation. The calculation procedure is based on the fact that in each of the four regions to which the rectangle in the channel section is divided, there is a flow that has longitudinal and transverse components. For regions above and below the core these are $\upsilon_z^{\pm}(\xi_h)$ and $\upsilon_x^{\pm}(\xi_h)$; for regions to the left and to the right of the core these are $\upsilon_z^{\pm}(\zeta_a)$ and $\upsilon_y^{\pm}(\zeta_a)$. It should also be taken into account that because of equation (19), it seems that an additional dependence of the values $\upsilon_x^{\pm}$ and $\upsilon_y^{\pm}$ on the longitudinal coordinate *z* also arises. Therefore, the amount of dissipation energy $\dot{e}$ per cross-section of a rectangular channel must include terms that contain from $(\partial \upsilon_x^{\pm}/\partial z)^2$ and $(\partial \upsilon_y^{\pm}/\partial z)^2$. In fact, there is no such dependence. Equations for consumption include only pressure gradients over transverse coordinates such that the conditions of constant flow and zero pressure variation along the closed contour make up four independent equations for the four gradients. Therefore, although the pressure in the channel depends on all the coordinates *x*, *y*, *z*, the kinematic values depend only on the *x* and *y* coordinates. Considering these considerations, the value can be represented as the following sum:

$$\frac{\dot{e}}{2\mu} = \int_{\Gamma_y^+}^{h}\left(\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}\right)^2 dy\cdot 2a + \int_{-h}^{\Gamma_y^-}\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^2 dy\cdot 2a + \int_{\Gamma_x^+}^{a}\left(\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial x}\right)^2 dx\cdot 2h + \int_{-a}^{\Gamma_x^-}\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^2 dx\cdot 2h +$$
$$+ \int_{\Gamma_y^+}^{h}\left(\frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}\right)^2 dy\cdot 2a + \int_{-h}^{\Gamma_y^-}\left(\frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}\right)^2 dy\cdot 2a + \int_{\Gamma_x^+}^{a}\left(\frac{\partial \upsilon_y^+}{\partial x}\right)^2 dx\cdot 2h + \int_{-a}^{\Gamma_x^-}\left(\frac{\partial \upsilon_y^-}{\partial y}\right)^2 dx\cdot 2h. \quad (21)$$

The value of the longitudinal flow rate is calculated for each of the regions separately and is also summed up. As a result, the following expression is obtained for consumption $\dot{V}_z$:

$$\dot{V}_z = \int_{\Gamma_y^+}^{h}\upsilon_{zy}^+ dy\cdot 2a + \int_{-h}^{\Gamma_y^-}\upsilon_{zy}^- dy\cdot 2a + \int_{\Gamma_x^+}^{a}\upsilon_{zx}^+ dx\cdot 2h + \int_{-a}^{\Gamma_x^-}\upsilon_{zx}^- dx\cdot 2h, \quad (22)$$

where υ_{zy}^+ are defined by formulas (8), and $\upsilon_{zx}^{\pm}$ – are defined by their analogues based on duality principle.

Conclusion

Summarizing the results, we can conclude that the model of a three-dimensional flow of a Bingham fluid in a channel with a rectangular cross-section has been constructed with the use of

two basic techniques. One technique is to divide the rectangle into a solid core and the four rectangular areas. The second method is that the viscous flow in each of the regions is two-dimensional – longitudinal and transverse, but both currents depend on the one coordinate. This means that such flows are equivalent to flows with transverse circulation in the flat channel. An additional technique arising from the first two ones is that the core of the Bingham fluid flow has a rectangle in its section. This, of course, should be considered as the some approximation to the real situation. This approach is justified by the possibility of the calculating all the main characteristics of a complex three-dimensional flow in an explicit analytical form and it shows how they depend on the boundary conditions. It also takes into account all the eight longitudinal and transverse boundary conditions with any possible distribution on the channel boundaries.

Бібліографічні посилання

[1] M. Anandha Rao. Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications / Rao M. Anandha. – New York: Imprint: Springer, 2014. – 461 p.
[2] Gale M. Mixing in Single Screw Extrusion / M. Gale. – Smithers Rapra Press, 2009. – 300 p.
[3] Остриков А. Н. Экструзия в пищевой технологии / А. Н. Остриков, О. В. Абрамов, А. С. Рудометкин. – СПб.: Гиорд, 2004. – 288 с.
[4] Ясногородский А. Л. Многоцелевые двухшнековые машины для перерабатывающих технологий / А. Л. Ясногородский, А.Г. Звездин. – Харьков: Прапор, 2006. – 193 с.
[5] Раувендаль К. Экструзия полимеров / К. Раувендаль. - СПб.: Профессия, 2006. – 768 с.
[6] Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение / К. Колгрюбер – СПб.:.: Профессия, 2016. – 352 с.
[7] Single screw extruder range Helibar U [Electronic resource] / The official website company Komax, 2015. – Available at: http:// www.komax.pro/en/extrusion/extruder-long-helical-grooves
[8] Бонтен К. Ресурсоэффективность в технологии пластмасс [Электронный ресурс] / К. Бонтен, Оливер Каст // Institut für Kunststofftechnik, Штутгарт, Германия / По материалам Motiva Group, Хельсинки, 2015. – Режим доступа: http://www.motiva.fi/Файлы / 9729 / 02_Resource_efficiency_in_plastics_industry_Bonten_Kast.pdf
[9] Товажнянський Л. Л. Моделювання течій неньютонівських рідин у каналах базової геометрії / Л. Л. Товажнянський, Е.В. Білецький, Ю. А. Толчинський – Харьков: НТУ «ХПІ», 2013. – 319 с.
[10] Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем: структурный подход / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеенко – Москва: Техносфера, 2016. – 383с.
[11] Ульев Л. М. Ламинарное течение в соосных конических каналах / Л. М. Ульев. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006 – 660 с.
[12] Пономарева М. А. Циркуляционное течение высоковязкой неньютоновской жидкости в канале одношнекового экструдера / М. А Пономарева, М. П. Филина, В. А. Якутенок // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. – № 2 (40). – С. 97–107.
[13] Перминов А. В. Устойчивость стационарного плоскопараллельного течения псевдопластической жидкости в плоском вертикальном слое / А. В. Перминов, Т. П. Любимова // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 3. – С. 270 – 278.
[14] Cantelli A. Uniform Flow of Modified Bingham Fluids in Narrow Cross Sections / A. Cantelli // Journal of Hydraulic Engineering, 2009. – 135(8). – P. 640–50.
[15] Голованчиков А. Б. Моделирование течения вязкопластической реакционной массы в шнековом реакторе с маловязким пристенным слоем / А. Б. Голованчиков, А. А. Шагарова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 69–72.
[16] Biletsky E. Theoretical aspects of non-newtonian fluids flow simulation in food technologies / E. Biletsky, E. Petrenko, D. Semeniuk // Ukrainian Food Journal. - 2014. – 3(2). – P. 271–280.
[17] Biletsky E. Three-dimensional model of non-Newtonian fluid flow in the rectangular channel / E. Biletsky, E. Petrenko, D. Semeniuk // Ukrainian Food Journal. – 2016. – 5(3). – P. 550–560.
[18] Mitsoulis E. Numerical simulations of complex yield-stress fluid flows / E. Mitsoulis, J. Tsamopoulos // Rheologica Acta. – 2017. – 56 – P. 231–258.
[19] Saramito P. Progress in numerical simulation of yield stress fluid flows / P. Saramito, A. Wachs // Rheologica Acta 56. – 2017. – P. 211–230.
[20] Frigaard I. A. Binghams model in the oil and gas industry / I. A. Frigaard, K. Paso, P. de Souza Mendes // Rheologica Acta. – 2017. – 56. – P. 259–282.

References

[1] Anandha, Rao M. (2014). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications*. New York, USA : Imprint: Springer.
[2] Gale, M. (2009). *Mixing in Single Screw Extrusion.* USA: Smithers Rapra Press.
[3] Ostrikov, A.N., Abramov, O.V., Rudometkin A.S. (2004). [*Extrusion in food technology*]. Saint Petersburg. Russian Federation: Giord. (in Russian).
[4] Yasnogorodsky, A. L. Zvezdin, A.G. (2006). [*Multi-purpose twin-screw machines for processing technologies*]. Kharkov. Ukraine: Prapor. (in Russian).
[5] Rauvendal, K. (2006). [*Extrusion of Polymers*] Saint Petersburg. Russian Federation: Profession. (in Russian).
[6] Kolgruber, K. (2016). [*Twin-screw, co-directed extruders. Basics, technology, application*] Saint Petersburg. Russian Federation: Profession. (in Russian).
[7] The official website company Komax. (2015). [*Single screw extruder range Helibar U*]. http:// www.komax.pro/en/extrusion/extruder-long-helical-grooves

[8] Bonten, K., Oliver Cast (2016). [*Resource efficiency in plastics technology*] Institut für Kunststofftechnik Stuttgart, Germany, According to the materials of the Motiva Group, Helsinki. http: // www. motiva.fi/Files / 9729 / 02 Resource efficiency in plastics industry Bonten K ast.pdf

[9] Tovazhnyansky, L. L., Biletsky, E.V., Tolchinsky Yu. A. (2013) [*Modeling of flows of non-Newtonian fluids in channels of basic geometry*]. Kharkiv. Ukraine: NTU "KhPI". (in Ukraine).

[10] Kirsanov, E. A., Matveenko V. N. (2016). [*Non-Newtonian Current of Disperse, Polymer, and Liquid Crystal Systems*] Moscow. Russian Federation: Technosphere. (in Russian).

[11] Ulyev, L. M. (2016). [*Laminar flow in coaxial conical channels*]. Kharkiv. Ukraine: NTU "KhPI". (in Ukraine).

[12] Ponomareva, M. A. Filina, M. P., Yakutonok, V. A. (2016). [Circulating flow of high viscosity non-Newtonian fluid in a single-screw extruder channel]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika*, *2* (40), 97–107.

[13] Perminov, A. V., . Lyubimova, T. P. (2014). [Stability of a stationary plane-parallel flow of a pseudoplastic fluid in a flat vertical layer]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred*. *7*(3). 270 – 278. (in Russian).

[14] Cantelli, A. (2009). Uniform Flow of Modified Bingham Fluids in Narrow Cross Sections *Journal of Hydraulic Engineering*. 135(8). 640-50.

[15] Golovanchikov, A. B., Shagarova, A. A. (2015). [*Modeling the flow of a viscoplastic reaction mass in a screw reactor with a low viscosity wall layer*]. Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. *58*(12), 69–72. (in Russian).

[16] Biletsky, E. Petrenko, E., Semeniuk, D. (2014). Theoretical aspects of non-newtonian fluids flow simulation in food technologies. *Ukrainian Food Journal*. *3*(2), 271–280.

[17] Biletsky, E. Petrenko, E., Semeniuk, D. (2016). Three-dimensional model of non-Newtonian fluid flow in the rectangular channel. *Ukrainian Food Journal*. *5*(3), 550-560.

[18] Mitsoulis, E., Tsamopoulos, J. (2017). Numerical simulations of complex yield-stress fluid flows. *Rheologica Acta 56*. 231–258.

[19] Saramito, P., Wachs A. (2017). Progress in numerical simulation of yield stress fluid flows. *Rheologica Acta 56*. 211–230.

[20] Frigaard, I. A., Paso, K., de Souza Mendes, P., (2017) Binghams model in the oil and gas industry. *Rheologica Acta 56*. 259–282.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 223-231

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 662.2-3

MODIFICATION OF HIGH-ENERGY SUBSTANCES RECOVERED FROM PRODUCTS OF SOLID PROPELLANT DISPOSAL

Maxym M. Cheltonov[1], Oleksiy L. Kyrychenko[1], Elena Yu. Nesterova[2]

[1]*State Enterprise Research-Industrial Complex "Pavlograd Chemical Plant", Pavlograd, 51402, Ukraine;*

[2]*State High Education Institution "Oles Honchar Dnipro National University", Dnipro, 49010 Ukraine*

Received 14 november 2019; accepted 12 December 2019; available online 15 January 2020

Abstract

The main components of high-energy compositions are nitramines: octogen (HMX) & hexogen (RDX). The solution to the problem of the lack of these components is possible through the use of returnable resources, which are obtained using a certain technology for the disposal of solid rocket fuel and ammunition, unsuitable for further use for its intended purpose. Purpose of this research is to develop a crystallization method for octogen extracted from solid rocket fuel and to obtain modified nitramine suitable for use in high-energy compositions (HEC). Parameters of the process of recrystallization of the extracted nitramine from an aqueous solution of dimethyl sulfoxide (DMSO) were determined in the laboratory: the dependence of the average particle size of the substance on the rotational speed of the mechanical stirrer and the cooling rate of the solution. The required crystal size of the modified nitramine is obtained in the process of crystallization with a rotational speed of a mechanical stirrer in the range of 200 – 330 rpm and a cooling rate of an aqueous solution of DMSO not higher than 2 °C / min, it was found. Addition of seed crystals of standard nitramine up to 10 % (by weight) and 0.5 % (by weight) modifier (isomethyltetrahydrophthalic anhydride) positively affects the crystalline form of the modified product with the formation of crystals of predominantly correct isometric form. The resulting modified nitramine has characteristics that satisfy the requirements for use in HEC.

Key words: nitramine; solid propellant; crystallization; octogen; extraction; dimethyl sulfoxide

МОДИФІКАЦИЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ РЕЧОВИН, ВИЛУЧЕНИХ ІЗ ПРОДУКТІВ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА

Максим М. Челтонов[1], Олексій Л. Кириченко[1], Олена Ю. Нестерова[2]

[1]*Державне підприємство «Науково-виробниче об'єднання «Павлоградський хімічний завод», м. Павлоград, 51402, Україна;*

[2]*ДВНЗ «Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара» м. Дніпро, 49010, Україна*

Анотація

Основними компонентами, що входять до складу багатьох високоенергетичних композицій є нітраміни октоген та гексоген. Вирішення проблеми дефіциту зазначених компонентів можливе за рахунок використання зворотних ресурсів, які отримують за певною технологією утилізації твердого ракетного палива та боєприпасів, непридатних для подальшого застосування за прямим призначенням. Метою даних досліджень є розробка методу кристалізації вилученого з твердого ракетного палива октогену (нітраміну) із водного розчину диметилсульфоксиду (ДМСО) та отримання модифікованого нітраміну, придатного для використання у високоенергетичних композиційних складах (ВКС). У лабораторних умовах встановлено параметри процесу перекристалізації вилученого нітраміну з водного розчину ДМСО: залежність середнього розміру частинок речовини від швидкості обертання механічної мішалки і швидкості охолодження розчину. Виявлено, що для отримання кристалів модифікованого нітраміну необхідного розміру потрібно, щоб у процесі кристалізації швидкість обертання механічної мішалки знаходилась у діапазоні 200 – 330 об / хв, а швидкість охолодження водного розчину ДМСО не перевищувала 2 °С / хв. Додавання затравочних кристалів штатного нітраміну до 10 % (ваг.) і 0.5 % (ваг.) модифікатора (ізометилтетрагідрофталевого ангідриду) позитивно впливає на кристалічну форму модифікованого продукту та призводить до утворення кристалів переважно правильної ізометричної форми. Отриманий модифікований нітрамін має характеристики, що задовольняють вимогам для його застосування у ВКС.

Ключові слова: нітрамін; тверде ракетне паливо; кристалізація; октоген; вилучення; диметилсульфоксид

* *Corresponding author: e-mail: kafedra_vms@mail.ru*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081922

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 223-231

МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИЗВЛЕЧЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Максим М. Челтонов[1], Олексей Л. Кириченко[1], Елена Ю. Нестерова[2]

[1]Государственное предприятие «Научно-производственное объединение «Павлоградский химический завод», г. Павлоград, 51402, Украина;

[2]ГВУЗ «Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара», г. Днипро, 49010, Украина

Аннотация

Основными компонентами в составе многих высокоэнергетических композиций являются нитрамины октоген и гексоген. Решение проблемы дефицита указанных компонентов возможно за счёт использования возвратных ресурсов, которые получают по определенной технологии утилизации твёрдого ракетного топлива и боеприпасов, непригодных для дальнейшего применения по прямому назначению. Целью настоящих исследований является разработка метода кристаллизации октогена, извлечённого из твёрдого ракетного топлива, и получение модифицированного нитрамина, пригодного для использования в высокоэнергетических композиционных составах (ВКС). В лабораторных условиях установлены параметры процесса перекристаллизации вторичного нитрамина из водного раствора ДМСО: зависимость среднего размера частиц вещества от скорости вращения механической мешалки и скорости охлаждения раствора. Выявлено, что для получения кристаллов модифицированного нитрамина заданного размера необходимо, чтобы в процессе кристаллизации скорость вращения механической мешалки находилась в диапазоне 200 – 330 об / мин, а скорость охлаждения водного раствора ДМСО не превышала 2 °С / мин. Добавление затравочных кристаллов штатного нитрамина до 10 % (вес.) и 0.5 % (вес.) модификатора (изометилтетрагидрофталевого ангидрида) положительно влияет на кристаллическую форму модифицированного продукта и приводит к образованию кристаллов преимущественно правильной изометрической формы. Полученный модифицированный нитрамин имеет характеристики, удовлетворяющие требованиям для его применения в ВКС.

Ключевые слова: нитрамин; твердое ракетное топливо; кристаллизация; октоген; извлечение; диметилсульфоксид

Вступ

Виробництво нітрамінів (октогену та гексогену), які є основними компонентами, що входять до складу багатьох високоенергетичних композицій, на сьогодні відсутнє в Україні. Рішення проблеми дефіциту зазначених речовин можливе за рахунок використання зворотних ресурсів, які отримують за певною технологією утилізації твердого ракетного палива (ТРП) та боєприпасів [1; 3], непридатних для подальшого застосування за прямим призначенням. Є декілька методів утилізації ТРП та боєприпасів зі збереженням необхідних компонентів ТРП і подальшого їх використання у якості сировинної бази [1–7] для створення нових ВКС. Одним з найефективніших є гідромеханічний метод, який полягає в гідродинамічному вилучені фрагментів твердого ракетного палива з подальшим його подрібненням [1]. Однак, при використанні зазначеної технології, вилучені з ТРП і боєприпасів нітраміни не відповідають вимогам до якості товарного продукту, що застосовується для виробництва ВКС.

Метою цих досліджень є розробка методу кристалізації октогену [8–23], вилученого з твердого ракетного палива, та отримання модифікованого нітраміну придатного для використання у ВКС.

На сьогодні модифікація нітраміну, вилученого з твердого ракетного палива, проводиться на ДП «НВО «ПХЗ» (м. Павлоград) з метою його подальшого використання у виготовленні неелектричних систем ініціювання.

Експериментальна частина

Форму та розмір кристалів модифікованого нітраміну визначали на мікроскопі Leica DMILM; густину вимірювали пікнометричним методом; гранулометричний склад визначали мокрим розсівом у етиловому спирті; диференційний термічний аналіз (ДТА) виконували на диференційно-термічному аналізаторі L81 Lenseis; кристалізацію нітраміну проводили з використанням термостату Brookfield TC-502D.

Кристалізацію вилученого з ТРП нітраміну проводили у лабораторній установці (рис. 1), яка містить склянку об’ємом 500 мл, обладнану пропелерною мішалкою, крапельною воронкою і термометром. Установка поміщена у термостат, який програмується за певним режимом охолодження або нагріву.

Процес модифікації проводився таким чином:

Суміш 60 г вихідного нітраміну-сирцю, вилученого з полімерної матриці ТРП, та 180 г ДМСО перемішують у склянці об’ємом 500 мл та підігрівають у термостаті до температури

40 – 60 °С для практично повного розчинення осаду. Отриманий розчин фільтрують через складчастий паперовий фільтр і поміщують у склянку **1** (рис. 1), яку встановлюють у термостат **2** і обладнують крапельною воронкою **3** для подачі води, термометром **4**, пропелерною мішалкою **5** з електромотором **6** та автотрансформатором **7**.

У нагрітий у термостаті **2** до температури 90 °С розчин нітраміну в ДМСО при перемішуванні мішалкою **5** (швидкість обертання мішалки 200 – 500 об / хв) додають із крапельної воронки **3** зі швидкістю 2 – 40 мл/хв дистильовану воду з температурою 30 ± 3 °С до утворення співвідношення ДМСО : вода – 1 : 1.

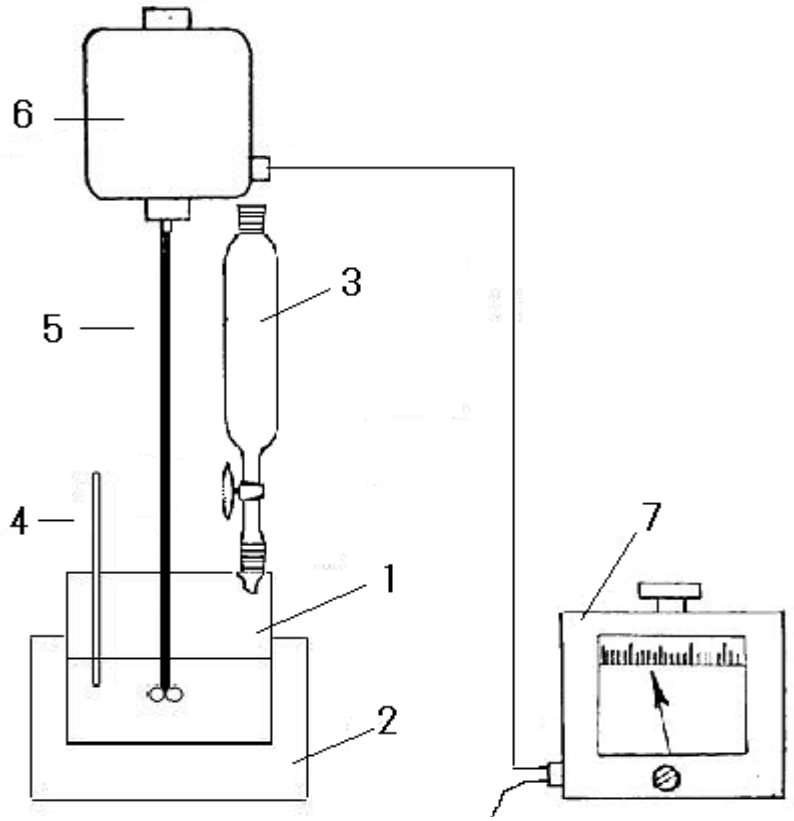


Fig. 1. Laboratory installation for obtaining modified nitramine
Рис. 1. Лабораторна установка для отримання модифікованого нітраміну

Отриманий розчин за допомогою термостату охолоджують з певною швидкістю при перемішуванні до температури 23 ± 3 °С з контролем температури контактним термометром **4**. Після охолодження отриманий розчин перемішують за даних умов ще протягом 30 хвилин та відфільтровують кристалічний осад модифікованого нітраміну через складчастий паперовий фільтр, промивають на фільтрі етиловим спиртом, сушать при кімнатній температурі до сталої маси. Визначають форму кристалів, гранулометричний склад, густину, а також проводять термічний аналіз (ДТА).

Результати та їх обговорення

В основу процесу модифікації нітраміну, вилученого з твердого ракетного палива, покладена існуюча на ДП «НВО «ПХЗ» методика очистки та кристалізації, яка полягає в екстракції за допомогою ДМСО [24] з отриманої полімерної матриці ТРП нітраміну із подальшим відділенням екстракту від рафінованої крихти полімеру і висадженням нітраміну введенням в отриманий розчин екстракту компонента, що не розчиняє цільовий продукт – води. Таким чином одержують вихідний нітрамін – сирець. Однак одержаний таким способом продукт виходить дуже дрібним (основна фракція < 50 мкм), забрудненим і не задовольняє вимогам до нітраміну, що може застосовуватися у ВКС.

Для отримання з нітраміну-сирцю товарного продукту, що відповідає вимогам нормативної документації до стандартного зразка (табл.), нами була розроблена методика модифікації нітраміну-сирцю, яка полягає у його очищенні та перекристалізації за певних умов.

Відомо, що енергоємний 1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-октагідротетразоцин (октоген) існує у чотирьох кристалічних модифікаціях – α, β, γ, δ

[8–9], та β-модифікація має найбільшу густину і тепловий ефект поліморфного переходу. Нітрамін β-модифікації можливо отримати у вигляді витягнутої брускоподібної або ізометричної форми. Витягнута брускоподібна форма знижує фізико-механічні властивості композиційних складів на його основі. Таким чином, найбільш актуальним є визначення умов отримання моноклінної орторомбічної β-модифікації нітраміну певного гранулометричного складу з близькою до ізометричної формою кристалів та густиною не менше 1.89 г/см^3.

У табл. наведені фізико-хімічні характеристики октогену, які передбачені галузевим стандартом та співпадають зі значеннями військової специфікації США, а також вихідного немодифікованого та модифікованого нітраміну.

Table

Physico-chemical properties of the standard nitramine, nitramine before modified and modified nitramine

Таблиця

Фізико-хімічні властивості стандартного, немодифікованого та модифікованого нітраміну

Parameter	Standard technical HMX	Nitramine before modified	Nitramine after modified
Crystalline form	β form, isometric	β form, whetstones	β form, isometric
Density of dehydrated nitramine, g/cm^3, not less	1.89	1.80	1.89
DTA initial decomposition temperature (at heating rate of 10 K/min), °C	273.8*	271.7	274.9
Particle size distribution of individual batch: ≥ 700 μm 100 – 250 μm ≤ 100 μm	 not less 10% 20–40% not less 10%	 0% 66.2% 33.1%	 2% 33.9% 8.5%

*- DTA results of commercial nitramine

За допомогою мікроскопу Leica DMILM було визначено форму кристалів немодифікованого нітраміну - сирцю і показано, що він має брускоподібну β-модифікацію зі зниженою густиною і гранулометричний склад з підвищеним вмістом дрібної фракції ≤ 100 μm (табл.). Також була виявлена наявність дрібних частинок полімерної матриці, з якої він був вилучений.

Очищення нітраміну-сирцю від домішок проводилось шляхом його розчинення у ДМСО при нагріванні до 60 °С та подальшою фільтрацією розчину, в якому полімерна крихта не розчинялась. Для отримання модифікованого нітраміну з характеристиками, що відповідають стандарту (див. табл.) нами була розроблена та відпрацьована методика кристалізації нітраміну-сирцю.

Загальновідомо, що на процес утворення кристалічного осаду речовини, розмір кристалів та їх форму впливають ступінь пересиченості розчину, швидкість перемішування та охолодження розчину. Нами була досліджена залежність форми та розміру кристалів нітраміну від швидкості обернення механічної пропелерної мішалки, а також від швидкості охолодження розчину.

Одним з основних критеріїв оцінки якості кристалічного нітраміну є середній розмір частинок $d_{сер}$, який розраховується за формулою [25]:

$$d_{сер} = \sum_{i=1}^{N} m_i d_i \qquad (1)$$

де m_i и d_i — вагові частки кожної фракції і середній розмір кристалів цієї фракції відповідно. Таким чином, з урахуванням формули (1), середній розмір частинок нітраміну, який згідно табл., застосовується для виготовлення ВКС, знаходиться у діапазоні 312 – 452 мкм.

На рис. 2 представлені результати експериментальних випробувань та наведена залежність середнього розміру часток нітраміну від швидкості обертання механічної мішалки в ході його модифікації, яка описується квадратним рівнянням (2) з величиною достовірної апроксимації $R^2 = 0.99$:

$$d_{сер} = ax^2 + bx + c \qquad (2)$$

де: $d_{сер}$ – середній розмір частинок, мкм; a, b, c – емпіричні коефіцієнти (a = –0.0008, b = –0.5975, c = 593.25).

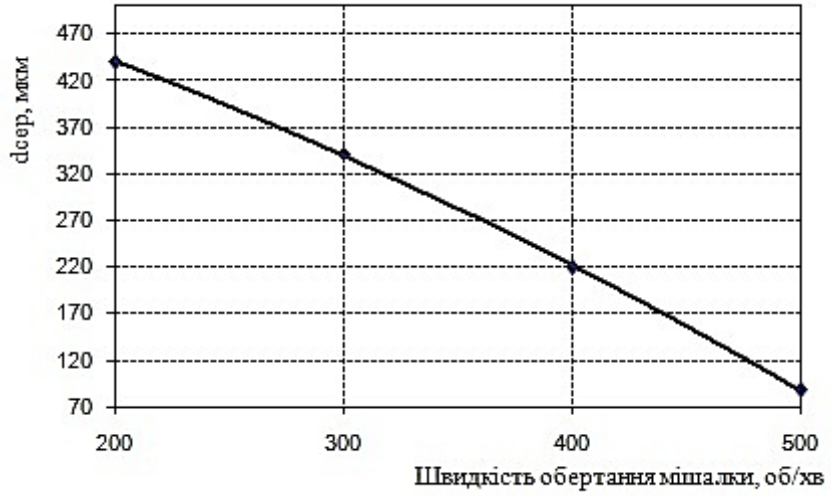


Fig. 2. The dependence of the average particle size of nitramine on the rotation of the mechanical stirrer during its modification (t = 90 °C)
Рис. 2. Залежність середнього розміру частинок нітраміну від швидкості обертання механічної мішалки в ході його модифікації (t=90 °C)

Отже, для отримання необхідного середнього розміру частинок нітраміну (312 – 452 мкм) швидкість обертання механічної пропелерної мішалки в ході кристалізації з водного розчину ДМСО, згідно з рис. 2, треба встановлювати в інтервалі 200 – 330 об/хв у зазначених режимах кристалізації нітраміну.

Нами було експериментально доведено, що розмір кристалів нітраміну має поліноміальну залежність від швидкості охолодження маточного розчину при однаковій швидкості обертання мішалки (ω = 400 об / хв). На рис. 3 наведена залежність середнього розміру частинок нітраміну, отриманого в ході його модифікації, від швидкості охолодження водного розчину ДМСО, яка описується рівнянням другого ступеня (2) з величиною достовірної апроксимації $R^2 = 0.99$, де емпіричні коефіцієнти a, b, c мають наступні значення: a = –1.9503, b = –48.526, c = 427.39

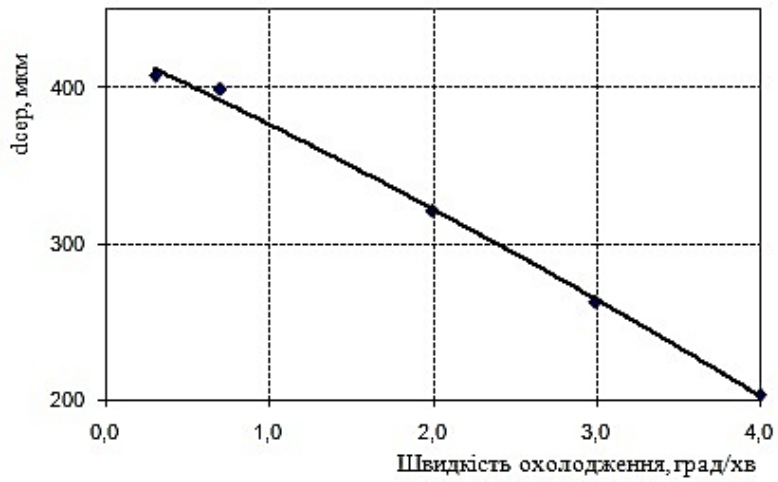


Fig. 3. The dependence of the average particle size of the modified nitramine on the cooling rate of an aqueous solution of DMSO (ω = 400 rpm)
Рис. 3. Залежність середнього розміру часток модифікованого нітраміну від швидкості охолодження водного розчину ДМСО (ω=400 об/хв)

Дані, наведені на рис. 3, дозволяють зробити висновок про поступове збільшення $d_{сер}$ кристалів при зменшенні швидкості охолодження водного розчину ДМСО від 4 °С / хв до 1 °С /хв в ході кристалізації нітраміну. При подальшому зменшенні швидкості охолодження кристалізаційного розчину (менше 1 °С / хв) $d_{сер}$ кристалів нітраміну істотно не змінюється. Градієнт збільшення $d_{сер}$ кристалів при зменшені швидкості охолодження водного розчину ДМСО в експериментальних умовах становить 55.4 (мкм*хв)/°С.

Таким чином, згідно з поліноміальною залежністю (рис. 3), швидкість охолодження водного розчину ДМСО для отримання необхідного середнього розміру частинок нітраміну повинна бути ≤ 2 °С / хв.

На ступінь пересичення, який є одним з найважливіших критеріїв перебігу процесу зародкоутворення кристалів, впливає швидкість додавання води – компонента, в якому цільовий продукт нерозчинний. Оптимальне співвідношення ДМСО та води для повної кристалізації нітраміну складає 1 : 1. Експериментально визначена найбільш сприятлива для процесу кристалізації швидкість додавання води, яка складає 1 – 2 % від всієї маси води за хвилину. Збільшення швидкості розведення водою до 3 % / хв і вище приводить до утворення осаду з підвищеним вмістом дрібних кристалів (середній гранулометричний склад становить ~ 239.4 мкм і менше).

Корекцію форми кристалів нітраміну в ході його модифікації проводили шляхом додавання модифікатору у кристалізаційний розчин та затравочних кристалів штатного нітраміну. Відомо [8], що додавання модифікатору, наприклад, ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (далі ізо-МТГФА), сприяє утворенню ізометричної β-форми нітраміну при перекристалізації його з водного ацетону. Нами була поліпшена форма кристалів β форми нітраміну за рахунок додавання 0.5 % (ваг.) ізо-МТГФА у кристалізаційний розчин ДМСО. Це сприяє отриманню моноклінної рівноосної β-форми нітраміну з мінімальною кількістю кристалічних дефектів. Додавання кристалів штатного нітраміну до початку зародкоутворення у маточний водний розчин ДМСО до 10 % (ваг.) також позитивно впливає на процес зародкоутворення кристалів модифікованого нітраміну і отримання продукту з необхідним гранулометричним складом, густиною і термогравиметричними показниками. Затравочні кристали готували мокрим розсівом (фракція +100-350 мкм) зі штатного нітраміну.

На рис. 4 наведено фото кристалів нітраміну, отриманих кристалізацією з водного розчину ДМСО у присутності 9.5 % затравочних кристалів та 0.5% модифікатору ізо-МТГФА.

Fig. 4. Photo of modified nitramine crystals (minimum distribution price 10 μm, fraction +250 μm)
Рис. 4. Фото модифікованих кристалів нітраміну (ціна мінімальної ділянки шкали 10 мкм, фракція +250 мкм)

Якість отриманого кристалічного нітраміну (рис. 4) була перевірена за допомогою ДТА. На рис. 5 наведено термограму модифікованого нітраміну (швидкість нагріву 10 °С / хв), яка свідчить про відсутність домішок та чистоту отриманої речовини, що має більш високу температуру початку екзотермічного розкладу, ніж за стандартом (див. табл.).

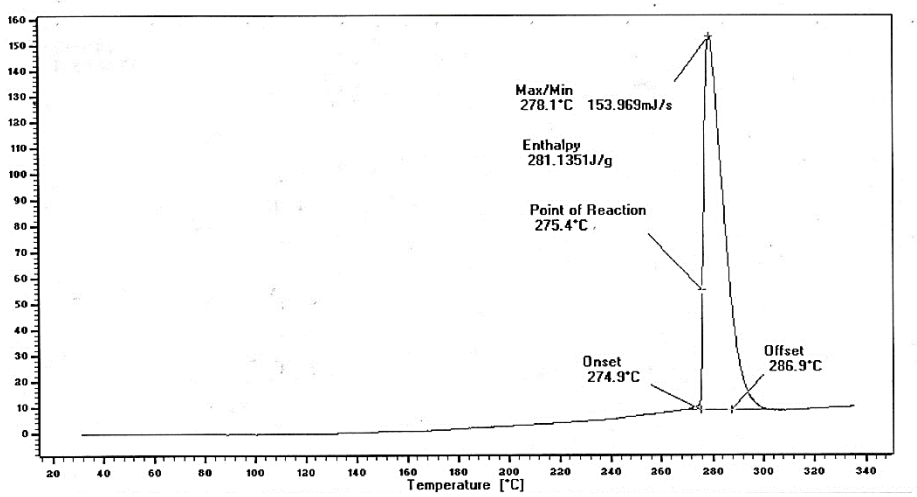


Fig. 5. The DTA thermogram for the modified nitramine (the heating rate is 10 °C / min)
Рис. 5. Термограма ДТА модифікованого нітраміну (швидкість нагріву 10 °С / хв)

Висновки

Експериментально доведено, що нітрамін, вилучений із полімерної матриці у процесі утилізації ТРП, може бути використаний у якості зворотного ресурсу цієї речовини.

Розроблена та відпрацьована методика вилучення нітраміну-сирцю з полімерної матриці ТРП та його модифікації з одержанням речовини, що відповідає вимогам товарного продукту і може бути використана у високоенергетичних композиціях.

Встановлено, що для отримання необхідного розміру кристалів модифікованого нітраміну швидкість обертання механічної мішалки повинна знаходитися в діапазоні 200 – 330 об / хв, а швидкість охолодження водного розчину ДМСО – не перевищувати 2 °С / хв.

Винайдено, що одночасне додавання 7–9.5 % (ваг.) затравочних кристалів штатного нітраміну та 0.5 % (ваг.) модифікатору ізо-МТГФА у нагрітий кристалізаційний розчин вихідного нітраміну-сирцю позитивно впливає на формування отриманих кристалів модифікованого продукту, забезпечуючи їх правильну ізометричну форму.

Бібліографічні посилання

[1] Безопасность процессов производства и применения эмульсионных взрывчатых веществ с компонентами утилизируемых вооружений. Монография / Шиман Л. Н. Устименко Е. Б., Голинько В. И., Соболев В. В. – Д.: Лира, 2013. – 526 с.

[2] Пат. 6653506 США, МПК[8] C 07 C 24/00. Recovering nitramines and reformulation of by-products / Randall S. Phillips, Andrew W. Cain, Thomas J. Schilling, Michael Miks (США); заявник та патентовласник Randall S. Phillips (США), Andrew W. Cain (США), Thomas J. Schilling (США), Michael Miks (США), TPL Incorporated (США). - №10/246608; заявл. 16.09.2002; опубл. 25.11.2003. – 5 с.

[3] Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твёрдотопливных зарядов / Л. В. Забелин, Р. В. Гафиятулин, А. Н. Поник, В. Ю. Мелешко. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 226 с.

[4] Poulin I. Literature Review on Demilitarization of Munitions. Prepared for the RIGHTTRACT Technology Demonstration Project. / I. Poulin. - Quebec: Defense R&D Canada – Valcartier, 2010. – 64 p.

[5] Пат. 4389265 США МПК[8] C 06 B 45/10. Breakdown of solid propellans and explosives, recovery of nitramines / Tompa A. S., French D. M., White B. R. (США); заявник та патентовласник Tompa A. S. (США), French D. M. (США), White B. R. (США), The United States of America as represented by the Secretary of the Navy (США). - № 283,709; заявл. 16.07.81; опубл. 21.06.83. – 5 с.

[6] Recovery and Reuse of HMX/RDX from Propellants and Explosives / S. Poehlein, C. Wilharm, K. Sims [at al.]. – Naval Surface Warfare Center, 2002. – 160 p.

[7] Пат. 5284995 США МПК[8] C 06 B 21/00. Method to extract and recover nitramine oxidizers from solid propellants using liquid ammonia / Melvin W. S. (США); заявник та патентовласник Melvin W. S. (США), The United States of America as represented by the Secretary of the Army (США). - № 28,014; заявл. 08.03.93; опубл. 08.02.94. – 19 с.

[8] Ахмедшина В. А. Кристаллизация энергонасыщенных соединений из растворов: учебное пособие / В. А. Ахмедшина, В. Я. Базотов. – Казань: КНИТУ, 2012. – 124 с.

[9] Октоген — термостойкое взрывчатое вещество / Е. Ю. Орлова, Н. А., Орлова, В. Ф. Жилин [и др.]. – М.: Недра, 1975. – 128 с.

[10] Kinetics of reversible polymorphic transitions in high-energy compounds. Phase transformations in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine / N. V. Chukanov, V. V. Zakharov, S. A. Vozchikova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 8, №5. – P. 641–650.

[11] Structural and Vibrational Properties of Crystalline β - Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine at High Temperatures: Ab Initio Molecular Dynamics Studies / D. Xiang, G. Ji, W. Zhu // Chemistry Select. – 2019. – Vol. 4, №14. – P. 4244–4250.

[12] Keshavarz M. H. Novel Organic Compounds Containing Nitramine Groups Suitable as High-Energy Cyclic Nitramine Compounds / M. H. Keshavarz, Y. H. Abadi // Chemistry Select. – 2018. – Vol. 3, №28. – P. 8238–8244.
[13] Mathew N. Pressure-dependent Elastic Coefficients of β-HMX from Molecular Simulations / N. Mathew, T. Sewell // Prop., Explos., Pyrotech. – 2018. – Vol. 43, №3. – P. 223–227.
[14] Jeong K. New theoretically predicted RDX- and β-HMX-based high-energy-density molecules / K. Jeong // Int. J. Quantum Chem. – 2018. – Vol. 118, №6. – P. e25528.
[15] Energetic Characteristics of HMX-Based Explosives Containing LiH / X.-Y. Ding, Y.-J. Shu, N. Liu [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2016. – Vol. 41, №6. – P. 1079–1084.
[16] Projectile Impact Ignition and Reaction Violent Mechanism for HMX-Based Polymer Bonded Explosives at High Temperature / X. Dai, Y. Wen, M. Wen [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2017. – Vol. 42, №7. – P. 799–808.
[17] Modeling The Effects of Shock Pressure and Pore Morphology on Hot Spot Mechanisms in HMX / H. K. Springer, S. Bastea, A. L. Nichols [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2018. – Vol. 43, №8. – P. 805–817.
[18] A Computational Study of Density of Some High Energy Molecules / J. F. Moxnes, F. K. Hansen, T. L. Jensen [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2016. – Vol. 42, №2. – P. 204–212.
[19] A Three-Dimensional Hierarchical Dandelion-Like HMX Architecture Formed at a Liquid-Liquid Interface / M. Cheng, P. Li, X. Duan, C. Pei // Crystal Research and Technology. – 2018.- Vol. 53, №3. - P. 1700226.
[20] The Effect of HMX Impurity and Irganox Antioxidant on Thermal Decomposition Kinetics of RDX by TG/DSC Non-Isothermal Method / H. Sinapour, S. Damiri, M. Ravanbod, H. R. Pouretedal // Prop., Explos., Pyrotech. – 2019. – Vol. 44. – P. 429.
[21] X-ray Phase Contrast Imaging of the Impact of a Single HMX Particle in a Polymeric Matrix / N. E. Kerschen, C. J. Sorensen, Z. Guo [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2019. – Vol. 44. – P. 447.
[22] Biotransformation of RDX and HMX by Anaerobic Granular Sludge with Enriched Sulfate and Nitrate / C. An, Y. Shi, Y. He [et al.] // Water Environ. Res. – 2017. – Vol. 89, №5. – P. 472–479.
[23] Preparation and Performance of Nano HMX/TNT Cocrystals / H. Li, C. An, W. Guo [et al.] // Prop., Explos., Pyrotech. – 2015. – Vol. 40, №5. – P. 652–658.
[24] Kim K. J. Solubilities of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in γ-Butyrolactone + Water, Dimethylsulfoxide + Water, and N-Methyl pyrrolidone + Water / K.J. Kim, H.S. Kim, J.S. Sim // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – Vol. 58, №9. – P. 2410–2413.
[25] Матусевич Л. Н. Кристаллизация в присутствии затравочных кристаллов / Л. Н. Матусевич // Ж. прикл. химии. – 1961. – Vol. 34, №5. – С. 986–993.

References

[1] Shiman, L. N., Ustimenko, E. B., Golinko, V. I., Sobolev, V. V. (2013). [*Safety of processes for the production and use of emulsion explosives with components of utilized weapons*]. Monograph. Dnipropetrovsk, Ukraine: Lira (in Russian).
[2] Randall, S., Phillips, A., Cain, W., Thomas, J., Schilling, M. Miks (2003). *US Patent No. 6653506*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
[3] Zabelin, L. V., Gafiyatulin, R. V., Ponik, A. N., Meleshko, V. YU. (2004). [*Fundamentals of industrial technology for the disposal of large solid propellant charges*]. Moscow, Russian Federation.: Nedra-Biznescentr. (in Russian).
[4] Poulin, I. (2010). *Literature Review on Demilitarization of Munitions*. Prepared for the RIGHTTRACT Technology Demonstration Project. Defense R&D, Quebec, Canada: Valcartier.
[5] Tompa, A. S., French, D.M., White, B.R. (1983). *US Patent No 4389265.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
[6] Poehlein, S., Wilharm, C., Sims, K., Burch, D., Schilling, T. and Keys, F. (2002). *Recovery and Reuse of HMX/RDX from Propellants and Explosives.* USA: Naval Surface Warfare Center.
[7] Melvin, W. S. *US Patent No. 5284995*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
[8] Ahmedshina, V. A., Bazotov, V. Ja. (2012). [*Crystallization of Energy-Saturated Compounds from Solutions: A Training Manual*]. Kazan, Russian Federation.: KNITU. (in Russian).
[9] Orlova, E.Yu., Orlova, N.A., Zhilin, V.F., Zbarsky, V.L., Vitkovskay, L.I. (1975). [*Octogen - heat resistant explosive*]. Moscow, USSR: Nedra. (in Russian).
[10] Chukanov, N. V., Zakharov, V. V., Vozchikova, S. A., Chervonnyi, A. D., Korsounskii, B. L. (2014). Kinetics of reversible polymorphic transitions in high-energy compounds. Phase transformations in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, *8*(5), 641–650. https://doi.org/10.1134/S1990793114050133
[11] Xiang, D., Ji, G., Zhu, W. (2019). Structural and Vibrational Properties of Crystalline β -Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine at High Temperatures: Ab Initio Molecular Dynamics Studies. *Chemistry Select*, *4*(14), 4244–4250. https://doi.org/10.1002/SLCT.201803385
[12] Keshavarz, M. H., Abadi, Y. H. (2018). Novel Organic Compounds Containing Nitramine Groups Suitable as High-Energy Cyclic Nitramine Compounds. *Chemistry Select*, *3*(28), 8238–8244. https://doi.org/10.1002/slct.201800887
[13] Mathew, N., Sewell, T. (2018). Pressure-dependent Elastic Coefficients of β-HMX from Molecular Simulations. *Prop., Explos., Pyrotech., 43*(3), 223–227. https://doi.org/10.1002/prep.201700286
[14] Jeong, K. (2017). New theoretically predicted RDX- and β-HMX-based high-energy-density molecules. *Int. J. Quantum Chem*., *118*(6), e25528. https://doi.org/10.1002/qua.25528
[15] Ding, X.-Y., Shu, Y.-J., Liu, N., Wu, M.-J., Zhang, J.-G., Gou, B.-W., Wang, W. (2016). Energetic Characteristics of HMX-Based Explosives Containing LiH. *Prop., Explos., Pyrotech.*, *41*(6), 1079–1084. https://doi.org/10.1002/prep.201500321
[16] Dai, X., Wen, Y., Wen, M., Huang, F., Li, M., & Deng, C. (2017). Projectile Impact Ignition and Reaction Violent Mechanism for HMX-Based Polymer Bonded Explosives at High Temperature. *Prop., Explos., Pyrotech.*, *42*(7), 799–808. https://doi.org/10.1002/prep.201600130
[17] Springer, H. K., Bastea, S., Nichols, A. L., Tarver, C. M., & Reaugh, J. E. (2018). Modeling The Effects of Shock Pressure and Pore Morphology on Hot Spot Mechanisms in HMX. *Prop., Explos., Pyrotech.*, *43*(8), 805–817. https://doi.org/10.1002/prep.201800082
[18] Moxnes, J. F., Hansen, F. K., Jensen, T. L., Sele, M. L., & Unneberg, E. (2016). A Computational Study of Density

of Some High Energy Molecules. *Prop., Explos., Pyrotech.*, 42(2), 204–212. https://doi.org/10.1002/prep.201600105

[19] Cheng, M., Li, P., Duan, X., Pei, C. (2018). A Three-Dimensional Hierarchical Dandelion-Like HMX Architecture Formed at a Liquid-Liquid Interface. *Crystal Research and Technology*, *53*(3), 1700226. https://doi.org/10.1002/crat.201700226

[20] Sinapour, H., Damiri, S., Ravanbod, M., & Pouretedal, H. R. (2019). The Effect of HMX Impurity and Irganox Antioxidant on Thermal Decomposition Kinetics of RDX by TG/DSC Non-Isothermal Method. *Prop., Explos., Pyrotech.*, 44, 429. https://doi.org/10.1002/prep.201800236

[21] Kerschen, N. E., Sorensen, C. J., Guo, Z., Mares, J. O., Fezzaa, K., Sun, T., Chen, W. W. (2019). X-ray Phase Contrast Imaging of the Impact of a Single HMX Particle in a Polymeric Matrix. *Prop., Explos., Pyrotech*., 44, 447. https://doi.org/10.1002/prep.201800002

[22] An, C., Shi, Y., He, Y., Huang, G., Liu, Y., & Yang, S. (2017). Biotransformation of RDX and HMX by Anaerobic Granular Sludge with Enriched Sulfate and Nitrate. *Water Environ. Res.*, *89*(5), 472–479. https://doi.org/10.2175/106143017X14839994523622

[23] Li, H., An, C., Guo, W., Geng, X., Wang, J., & Xu, W. (2015). Preparation and Performance of Nano HMX/TNT Cocrystals. *Prop., Explos., Pyrotech.*, *40*(5), 652–658. https://doi.org/10.1002/prep.201400175

[24] Kim K. J., Kim H. S., Sim J. S. (2013). Solubilities of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in γ-Butyrolactone + Water, Dimethylsulfoxide + Water, and N-Methyl pyrrolidone + Water. *Journal of Chemical & Engineering Data,* 58(9), 2410-2413. https://doi.org/10.1021/je400199m

[25] Matusevich L. N. (1961). [Crystallization in the presence of seed crystals]. *J. Appl. Chemistry, 34*(5), 986-993. (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 232-238

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 504.75:662.785+544.72

A STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROCESSES WHEN PELLETIZING SINTERING MIXTURE

Yulia V. Voytenko, Marina S. Mondrusova, Kateryna A. Plyasovskaya, Alim G. Shishatsky

[2]State High Education Institution "Oles Honchar Dnipro National University", Dnipro, 49010 Ukraine

Received 8 August 2019; accepted 21 November 2019; available online 17 January 2020

Abstract

Data on the physico-chemical processes occurring during the pelletization of sintering mixture were obtained by bench and laboratory studies. Both the sintering parameters of the mixture and the intensity of dust and harmful gases entry into the atmospheric air together with sintering gases depend on the degree and quality of pelletization. The adsorption of surfactants was studied; the adhesion of surfactant solutions was calculated on the basis of contact angle measurements; an original method was applied for measuring the rupture force used for breaking the wetted sintering mixture, and data on the change in the fractional composition of the sintering mixture after the wetting were obtained. The optimal parameters of the pelletizing process were established. The optimal concentration of surfactant (TEAS) in the pelletizing solution was 0.00015 – 0.00020 mol/l at a flow rate of 70 – 80 g per ton of the sintering mixture; the best wetting and the smallest dust content (the percentage of sintering mixture fractions <3 mm) is provided by using seawater as a solvent. It is noted that not only a decrease, but also an increase in the TEAS concentration relative to the optimal value leads to a noticeable deterioration in the sintering mixture quality. Presumably, this behavior of the system under study is associated with both the size effects and the increased polarization of the sulfo group in the surfactant.

Key words: surfactants; adhesion; wetting; dustiness; fractional composition

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ОҐРУДКУВАННІ АГЛОШИХТИ

Юлія В. Войтенко, Марина С. Мондрусова, Катерина А. Плясовська, Алім Г. Шишацький

ДВНЗ «Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара» м. Дніпро, 49010, Україна

Анотація

За допомогою стендових та лабораторних випробувань отримані відомості про фізико-хімічні процеси, які відбуваються при оґрудкуванні аглошихти. Від ступеня та якості окомкування залежать як параметри спікання шихти, так і інтенсивність переходу у навколишнє середовище аглогазів, які містять пил та шкідливі компоненти. Була вивчена адсорбція поверхнево-активних речовин (ПАР); за даними вимірювань крайових кутів змочування розрахована адгезія розчинів ПАР; за оригінальною методикою виміряна сила, що витрачається на розривання змоченої аглошихти, а також отримані дані про змінення фракційного складу аглошихти після змочування. Визначені оптимальні параметри процеса окомкування. Оптимальна концентрація ПАР (ТЕАС) у розчині для окомкування склала 0.00015 – 0.00020 моль/л при витратах 70 – 80 г на тону аглошихти; найкраще змочування та найменший вміст пилу (частка фракцій аглошихти < 3 мм) спостерігається при застосуванні морської води в якості розчинника. Відзначено, що не тільки зниження, а й збільшення концентрації ТЕАС відносно оптимального значення приводить до помітного погіршення якості аглошихти. Вірогідно, така поведінка досліджуваної системи пов'язано як із розмірними ефектами, так і з посиленням поляризації сульфогрупи у складі поверхнево-активної речовини.

Ключові слова: поверхностно-активні речовини; адгезія; змочування; запиленість; фракційний склад.

* *Corresponding author: e-mail: pea041975@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081923

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 232-238

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОКОМКОВАНИИ АГЛОШИХТЫ

Юлия В. Войтенко, Марина С. Мондрусова, Екатерина А. Плясовская, Алим Г. Шишацкий
ГВУЗ «Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара»,
г. Днипро, 49010, Украина

Аннотация
С помощью стендовых и лабораторных исследований получены данные о физико-химических процессах, протекающих при окомковании аглошихты. От степени и качества окомкования зависят как параметры спекания шихты, так и интенсивность поступления в атмосферный воздух с аглогазами пыли и вредных газов. Была изучена адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ); на основании измерений краевого угла смачивания рассчитана адгезия растворов ПАВ; по оригинальной методике измерена сила, пошедшая на разрыв смоченной аглошихты, а также получены данные об изменении фракционного состава аглошихты после смачивания. Установлены оптимальные параметры процесса окомкования. Оптимальная концентрация ПАР (ТЭАС) в растворе для окомкования составила 0.00015 – 0.00020 моль/л при расходе 70 – 80 г на тонну аглошихты; наилучшее смачивание и наименьшее содержание пыли (доля фракций аглошихты < 3 мм) обеспечивается при использовании морской воды в качестве растворителя. Отмечено, что не только снижение, но и увеличение концентрации ТЭАС относительно оптимального значения приводит к заметному ухудшению качества аглошихты. Предположительно, такое поведение исследуемой системы связано как с размерными эффектами, так и с усилением поляризации сульфогруппы в составе поверхностно-активного вещества.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; адгезия; смачивание; запыленность; фракционный состав.

Introduction

The optimization of many technological processes and increasing their technical and economic efficiency depend on the use of the results of scientific achievements in the study of physicochemical phenomena taking place in complex multiphase systems. These phenomena include sintering processes at metallurgical plants. In sinter obtaining processes an important place is occupied by the pelletization of the mixture before its sintering on sinter machines. Both the required sintering parameters and the intensity of the admission of dust and harmful gases to the atmospheric air with sintering gases depend on the degree and quality of pelletization, which is the main reason for the extremely difficult environmental situation in the areas of metallurgical enterprises operation.

The pelletization of the sintering mixture is a complex physicochemical process. Its parameters depend on the mineralogical composition of the mixture, its dispersion composition, humidity, degree of the hydrophilization of the particles surface. For pelletizing the mixture, water is added. The experience of many sinter plants shows that its use does not always provide the required degree of pelletization. First of all, this concerns the fine fractions of the sintering mixture, the presence of which in the charge leads to the deterioration of the sintering process itself, and also causes the emission of dust particles into the waste gas ducts of the sintering plants [1–12].

In recent years, to improve pelletizing and optimize sintering, surface-active substances (surfactant) have been put to use [8; 10; 13; 14]. It is shown that the use of surfactants as wetting additives improves the quality of the obtained agglomerate and reduces the content of dust and harmful gases in the waste sintering gases [9–11; 13–16].

For research in this work, we chose an anion active surfactant based on triethanolamine salts (TEAS). TEAS is a biologically mild surfactant, produced by industrial enterprises of Ukraine and other countries, and having a relatively low market value.

The aim of this work was to establish the physicochemical characteristics of surfactant solutions in the processes of their interaction with the surface of polydisperse solid phase and to develop on this basis the optimal processing parameters for bulk materials, allowing to improve the quality of sintering mixture in sinter production.

Experimental part

Research methods. The surface tension of surfactant solutions was determined by the maximum bubble pressure method using the Rebinder instrument [17; 18]. TEAS solutions were prepared by dissolving the appropriate amounts of the surfactant in distilled, tap and sea water. The latter was taken in the water area of the Azov Sea, since a number of metallurgical enterprises commonly using sea water for technological purposes are situated in that area. The concentration of surfactant was measured in the range from 0 to 5 wt. %. The research of the contact angle of these solutions was carried out by the capillary rise method.

To determine the effect of adhesion forces on the pelletizing processes in sintering mixture treated with surfactant solutions, we developed a laboratory Test bench, in which the adhesion work was evaluated by the amount of work expended on rupturing the compressed bulk material.

The basic ideas for the creation of this laboratory Test bench were outlined in the works of P. A. Kozlov and E. I. Andrianov [17; 18]. In this work we present the description of the Test bench and the principles of conducting research on it [16].

Sintering mixture samples were taken directly from the ore yard stack of the sinter department of ArcelorMittal Krivoy Rog metallurgical plant. The prepared samples were dried in a vacuum cabinet at a temperature of 110 °C to constant weight. Weighted portions were treated with surfactant solutions based on the specific consumption of 100 g / t, which corresponded to the sintering mixture moisture content of 10 % (standard total moisture adopted for the sintering mixture at sintering plants for pelletization). The concentration of surfactants in aqueous solutions ranged from 0.02 to 0.15 %, which corresponded to the specific consumption of surfactants from 20 to 150 g / t.

The evaluation of the efficiency of sintering mixture treatment with surfactant solutions was carried out on the laboratory Test bench of OJSC ArcelorMittal Krivoy Rog. The Test bench included a drum pelletizer, an installation for sieving the pelletized sintering mixture, an agglomerate sintering furnace, an installation for studying the parameters of the ready agglomerate. The sintering furnace is equipped with a mini-exhauster and a system for cleaning and removal of sintering gases.

All tests were carried out in accordance with the methods approved by the Ministry of Ukraine [19]. A 75 kg sintering mixture sample was loaded into the drum pelletizer, where it was mixed for 4 minutes without moistening, and then another 6 minutes after moistening. The total humidity of the sintering mixture in all cases was 8 ± 0.2%. For moistening surfactant solutions were taken (with concentrations from 0 to 0.01%, which corresponded to specific consumption from 0 to 100 g / t) made on tap water.

The granulometric composition of the pelletized sintering mixture (fractions larger than 12 mm, 8 – 5 mm, 5 – 3 mm, and < 3 mm) was determined on a sieve analyzer. A part of the pelletized sintering mixture weighing 35 kg, taken from the drum pelletizer, was loaded into the sintering furnace. While the mixture was sintering, dust samples of the sintering gases at the exit from the exgasator gas duct were taken by aspiration method using AFA filters.

To determine the effectiveness and feasibility of using surfactant solutions in the processing of sintering mixture, a set of pilot tests was performed. It included the development of the technological scheme, the treatment of the sintering mixture with TEAS solutions [13; 15; 16], the study of the sintering mixture dust content in the gas ducts of the sintering plant and at the exit to the atmosphere.

Results and its discussion

In the study of the surface tension of the surfactant aqueous solutions functional dependencies σ = f(C(TEAS)) were obtained. The results of these studies are given in [16; 20]. The form of the corresponding isotherms is typical for surfactant solutions, but the effect of the solvent is of interest. In particular, it was found out that double reduction in surface tension was achieved in distilled water at a surfactant concentration of 3.5 %, in tap water at 2 %, and in sea water at 1 %. Talking about the adsorption of TEAS, its surface excess (G) is quite simple to calculate from the data of surface tension dependence on surfactant concentration. The average molecular weight is calculated according to [21] on the TEAS composition. The results are shown in Fig.1.

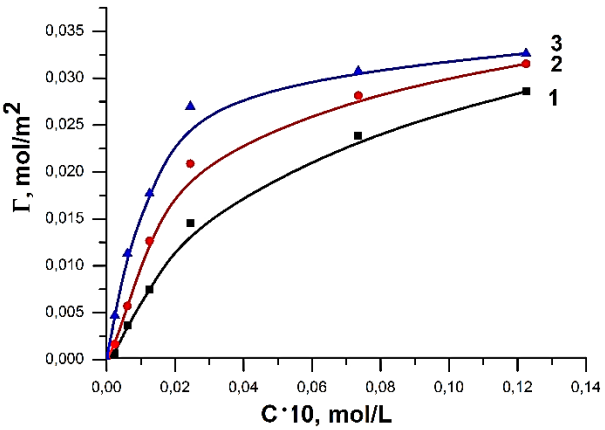


Fig. 1. TEAS adsorption isotherms 1– in distilled water; 2 – in tap water; 3 – in seawater

It can be seen that the amount of adsorption and the shape of the Γ,C-curve depends on the nature of the solvent. Adsorption from seawater solutions is closest to the Langmuir isotherm. This is confirmed by the graphs in Fig. 2, performed in the corresponding linear coordinates. The value of the adsorption limit calculated from Fig. 2 (dependence 3) is equal to 0.0365 mol / m^2. Unfortunately, there are no data on the size of

TEAS molecules in the literature, so it was not possible to calculate the specific surface area.

As it is shown (Fig. 1, curve 3), in seawater solutions the values of adsorption close to the limit value are achieved at lower surfactant concentrations. We can assume that this is due to the chemical nature of TEAS (R-$CH_2OSO_3N(C_2H_5)_3$), where R = C_{11} – C_{17}). It is known that due to the formation of a carbonate buffer system the pH of seawater varies in the range of 7.5 – 8.4, i.e. the medium is slightly alkaline.

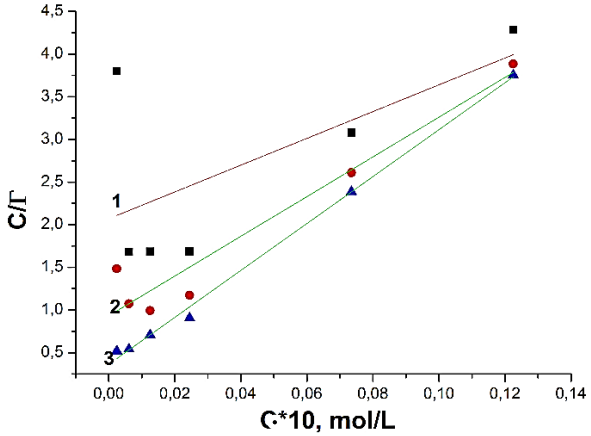


Fig. 2. TEAS adsorption in linear coordinates of the Langmuir isotherm 1– in distilled water; 2 – in tap water; 3 – in seawater

The work [22] considered the effect of sodium hydroxide concentration on the surface active properties of sodium lignosulfonate polyelectrolyte, and a conclusion about increasing polarity of its sulfo groups was made. The TEAS molecule also contains a sulfo group, and it is logical to assume that when the pH shifts to the alkaline area, its polarity and, as a result, the surface activity of the entire molecule also increases. This assumption, in particular, is confirmed by the fact that the surface activity of TEAS increases by 3.8 times when distilled water is replaced with sea water. Thus, in seawater, conditions are created for a more dense filling of the surface with a monomolecular surfactant layer compared with tap and distilled water. However, the obtained data allow determining the optimal concentration of TEAS for treating the sintering mixture for any of the solvents considered.

The increase in surface activity with increasing pH can also explain the dependence of the contact angle on the concentration of TEAS and the nature of the solvent. According to [16], the best surface wetting is observed in seawater. Since the value of the contact angle decreases continuously when surfactant concentration increases, we can conclude that TEAS moistens the sintering mixture surface with a possible transition to spreading [23].

As is well known, the best wetting of any surface corresponds to the maximum values of adhesion work. The dependence of adhesion work on the concentration of surfactant (Fig. 3), calculated from the contact angle values [16] by the formula

$$W_a = \sigma_{p.e.} \cdot (1 + \cos\theta),$$

also confirms the correctness of the choice of optimal surfactant solutions concentrations for pelletizing the sintering mixture.

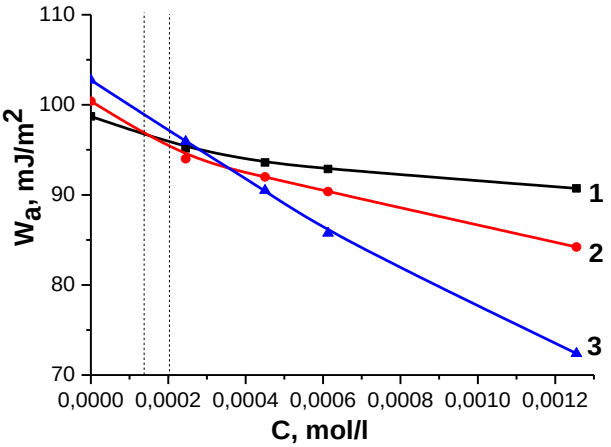


Fig. 3. Adhesion work calculated by the contact angle values depending on the TEAS concentration 1– in distilled water; 2 – in tap water; 3 – in seawater

It follows from this, that surfactant concentrations greater than optimal one for a given solvent should not significantly affect surface wettability and adhesion. However, experimental data show a different kind of dependence.

The results of bench tests according to the original method [16] show that the dependence of the force expended on rupturing bulk material from the surfactant concentration in the solution used for pelletizing (Fig. 4) has an extreme character.

This can be explained from two points of view. First, the proposed method for measuring the rupture force for bulk materials results in measuring the total effect of adhesion and cohesion forces. Consequently, when the surfactant layer on the sintering mixture surface ceases to be monomolecular, cohesion inside the specified layer is added to the adhesion force. An approximate estimate of the pelletized sintering mixture surface size according to its fractional composition showed that with a TEAS consumption of 100 g / t, more than 10

layers of molecules can be formed. And secondly, a more complete wetting of small particles with a large specific surface area can lead to an increase in the interface boundary between the sticking phases. According to [18], the separation force of multilayer disperse systems will be defined as: $F_{отр} = \pi r^2 F_1$, where F_1 is the separation force per unit of surface, and r is the particle radius.

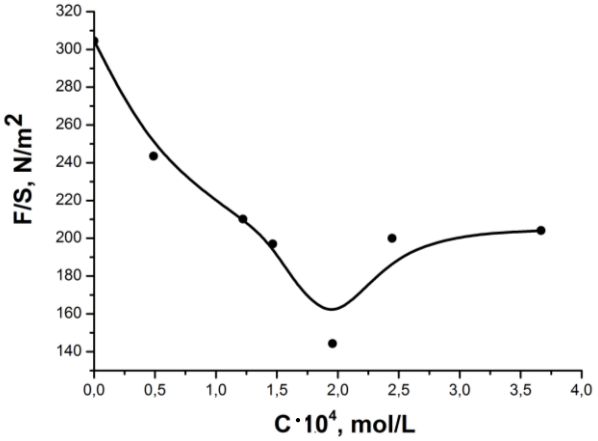


Fig. 4. The dependence of the force expended on rupturing the wetted sintering mixture on the TEAS concentration in the solution (solvent - tap water)

The dependence of the fractional composition of the pelletized sintering mixture from the surfactant consumption when wetted is a very indicative confirmation of the second assumption. The set of bench tests carried out at OJSC ArcelorMittal Krivoy Rog was designed to reveal just such a relationship [16; 19]. The fractions with particle sizes larger than 12 mm were sieved out; 12–8 mm; 8–5 mm; 5–3 mm; less than 3 mm. The smallest fractions, in fact, are a source of dustiness for the environment. Figure 5 represents the curve showing the percentage of particles larger than 3 mm in the sintering mixture, i. e. the percentage of dust-free sintering mixture, depending on the concentration of surfactants in the pelletizing solution.

As it can be seen, the maximum amount of dedusted sintering mixture falls on the same TEAS concentration values, which correspond to the minimum force expended on rupturing the moistened bulk material (Fig. 4) and acquiring the constant value of adsorption and adhesion work (Fig. 1, Fig. 3).

Of course, it is necessary to take into account the fact that in the course of pelletization volume concentration is replaced by surface concentration, and due to the complex, rough surface of sintering mixture, size effects may appear [20].

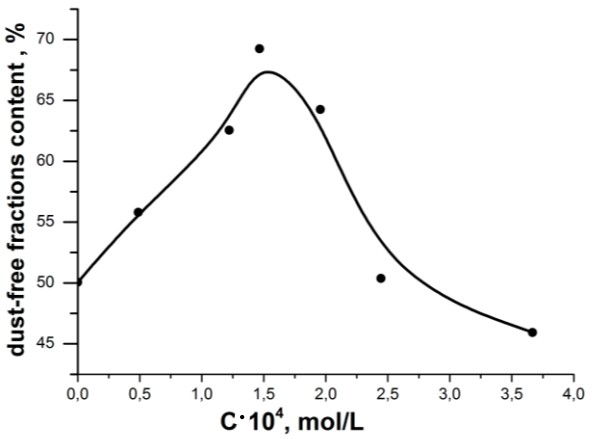


Fig. 5. The dependence of dust-free fractions content in the total weight of sintering mixture on the TEAS concentration in the pelletizing solutions (solvent - tap water).

Aside from the data from Fig. 4 and 5, this is indirectly confirmed by visual observations. Thus, at the surfactant concentration of 0.00015 – 0.00020 mol/l, which corresponded to the specific consumption of 70 – 80 g / t, fine sintering mixture had the appearance of spherical granules with sizes from 3 to 0.5 mm. But when the specific consumption amounted to more than 80 g / t, it crumbled into dust, i.e. it did not pelletize. According to [19], processing the initial sintering mixture was carried out in foam mode, and when increasing surfactant concentration, the foam strength also increased with relative constancy of the surface tension and the adsorption work value (Fig. 3). More durable, in comparison with the optimal ones, foam bubbles could "roll" off the rough surface of the particles, creating a "lotus effect", and in the case of small particles, this effect should be more noticeable due to the smaller radius of their curvature.

The assumption that the deterioration of the mechanical properties (Fig. 4) and the change in the fractional composition (Fig. 5) of the pelletized sintering mixture is associated precisely with the deterioration of wettability is corroborated with the data [24; 25]. As it is known from [15], triethanolamine and its derivatives are absorbers of many gases. And it is logical to assume that the optimal wetting of sintering mixture – especially of small particles with developed specific surface area – will correspond to the maximum gas absorption. Dependences obtained in [15] fully fit into this assumption.

It should also be noted that at the optimum concentration of the surfactant working solution determined by us, the amount of 5–8 mm fraction, which is considered the most "useful" in the

metallurgical industry, increases by 4.3 % [19], while the amount of the particles of > 10 mm fraction increases only by 1.3 %. Thus, the results obtained on the laboratory bench allow us to determine the optimal parameters for treatment of a particular kind of sintering mixture with a specific type of surfactant solutions, and the calculations allow us to expand the scope of the applied research to other surfactants and other bulk materials.

Conclusions

Based on a study of the main physicochemical characteristics of surfactant solutions (surface tension, adsorption, contact angle, adhesion work, rupture force for bulk materials, etc.) and a complex of laboratory, theoretical and bench studies of sintering mixture treatment with surfactant solutions, the optimal parameters of this process were established. The optimal surfactant concentration in the pelletizing solution is 0.00015 – 0.00020 mol/l at a flow rate of 70 – 80 g per ton of sintering mixture; the best wetting is achieved in seawater. It is noted that not only a decrease, but also an increase in the TEAS concentration relative to the optimal value leads to a noticeable deterioration in the sintering mixture quality. This may be due to the deterioration of the surface wettability on account of size effects. When changing the solvent from distilled water to seawater, it appears to be polarization of surfactant sulfo group, which leads to a significant (in 3.5 times) increase in the surface activity of diphilic molecules.

Бібліографічні посилання

[1] Fan T. Preparation and characterization of awetting-agglomeration-based hybrid coal dust suppressant / T. Fan, G. Zhoua, J. Wanga // Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – 113. – P. 282–291.

[2] Pattanaik A. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview / A. Pattanaik, R. Venugopal // Colloid and Interface Science Communications. – 2018. – 25. – P. 41–65.

[3] Discovery of a novel cationic surfactant: ributyltetradecyl –Phosponium chloride for Iron ore flotation: from prediction to experimental verification / P. Chen, Y. Hu, Z. Gao [et al.] // Mineral. – 2017. – № 7 (12). – P. 1–15.

[4] Sophia J. S. Effects of eh and pH on the oleate flotation of iron oxides / J.S. Sophia, K. Quast, N.C. Jason // Mineral. – 2015. – 83. – P. 97–104.

[5] Тусупбаев Н. К. Композиционные аэрофлоты для интенсификации флотации золотосодержащих руд / Н. К. Тусупбаев // Международная научно-практическая конференция «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». – 2016. – С. 23

[6] Разработка вероятностной теории самоизмельчения руд / В. П. Малышев, А. М. Макашева, Д. А. Кайкенов, Ю. С. Красикова // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – №4. – С. 87–97.

[7] Хоменко О. Е. Ресурсосберегающие технологии добычи руд на больших глубинах / О. Е. Хоменко, В. И. Ляшенко // Известия вузов. Горный журнал. – 2018. – № 8. – С. 23–33.

[8] Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор / В. А. Колесников, В. И. Ильин, В. А. Бродский, А. В. Колесников // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т.5, №4. – С. 361–375.

[9] Inyang H. I. Contaminant dust suppression materials: a cost-effectiveness estimationmethodology / H.I. Inyang, S. Bae, M. A. Pando // Measurement. – 2016. – №93. – P. 563–571.

[10] Li J. The selection and application of acompound wetting agent to the coal seam water infusion for dust control / J. Li, F. Zhou, H. Liu // Int. J. Coal Prep. Util. – 2015. – № 36. – P. 192–206.

[11] Application of foamtechnology for dust control in underground coal mine / W. Ren, D. Wang , Q. Guo [et al.] // Int. J.Min. Sci. Technol. – 2014. – № 24. – P. 13–16.

[12] Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1974. – 280 с.

[13] Агапова В. Т. Снижение запыленности аглогазов методом улучшения окомкования аглошихты / В. Т. Агапова, Ю.В. Пицык, А.Г. Шишацкий // Науковий вісник Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 7-8. – С. 90–92

[14] Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов / Под ред. Г. М. Алиева. – М.: Металургия, 1986. – 544 с.

[15] Пицык Ю. В. Пути повышения экологической безопасности в зоне влияния агломерационного производства / Ю. В. Пицык, А. Г. Шишацкий, В. Т. Агапова // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – №5. – С. 97–99.

[16] Шишацкий А. Г. Влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость сыпучих материалов / А.Г. Шишацкий Ю. В. Пицык // Вісник Кременчуцького державного університету імені Михайла Остроградського. – 2010. – Вип.2 (61) ч. 1. – С. 117–119.

[17] Андрианов Е. И. Методы определения прочности реологических характеристик порошкообразных материалов / Е.И. Андрианов. – М.: Химия, 1981. – 256 с.

[18] Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. - М.: Химия, 1974. – 455 с.

[19] Пат. 200512496 Україна, МПК С22В 5/20 Спосіб виробництва агломерату / С.П. Фомін, В.Т. Агапова, А.Г. Шишацький [та ін.]. №15185; заявл. 26.12.2005; опубл.15.06.2006, Бюл.№6.

[20] Снижение выбросов пыли при производстве агломерата / С. П. Фомин, В. Т. Агапова, А. Г. Шишацкий [и др.] // Екологічні проблеми гірничо-металургійного комплексу України за умов формування принципів збалансованого розвитку. Матеріали науково-практичної конференції. – К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2008. – С. 215–220.

[21] Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон, В. М. Бочаров [и др.]. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
[22] Савицкий Д. П. Поверхностно-активные свойства водных растворов лигносульфоната натрия / Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 41–45.
[23] Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 348 с.
[24] Chemical structure and physicochemical properties of oxidized hydrolysis lignin / E. I. Evstigneyev, O. S. Yuzikhin, A. A. Gurinov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – 88(8). – P. 1295–1303.
[25] Размерные эффекты упругих и прочностных свойств отдельных фаз и межфазных границ поликристаллических материалов / Ю. И. Головин, С. Д. Викторов, А. И. Тюрин [и др.] // Известия Российской Академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, №5. – С. 573–577.

References

[1] Fan, T., Zhou, G., & Wang, J. (2018). Preparation and characterization of a wetting-agglomeration-based hybrid coal dust suppressant. *Process Saf. Environ. Prot.*, *113*, 282–291. doi:10.1016/j.psep.2017.10.023
[2] Pattanaik, A., & Venugopal, R. (2018). Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloid Interface Sci. Commun.*, *25*, 41–65. doi:10.1016/j.colcom.2018.06.003
[3] Chen, P., Hu, Y., Gao, Z., Zhai, J., Fang, D., Yue, T., Sun, W. (2017). Discovery of a Novel Cationic Surfactant: Tributyltetradecyl-Phosphonium Chloride for Iron Ore Flotation: From Prediction to Experimental Verification. *Minerals*, *7*(12), 240. doi:10.3390/min7120240
[4] Joseph-Soly, S., Quast, K., & Connor, J. N. (2015). Effects of eh and pH on the oleate flotation of iron oxides. *Miner. Eng.*, *83*, 97–104 (in Russian). doi:10.1016/j.mineng.2015.08.014
[5] Tusupbaev, N. K. (2016). [Composite aerofloats for gold ore flotation intensification]. In *International scientific and practical conference "Effective technologies of non-ferrous, rare and precious metal production"* (in Russian). doi:10.31643/2018-7.03
[6] Malyshev, V. P., Makasheva, A. M., Kaikenov, D. A., Krasikova, Yu. S. (2018). [Development of the probabilistic theory of ore self-grinding]. *Complex use of mineral raw materials*, (4), 87–97 (in Russian). doi:10.31643/2018/6445.34
[7] Khomenko, O. E., & Lyashenko, V. I. (n.d.). Resource-saving technologies of ore mining at great depths. *News of the Higher Institutions*. *Mining journal*, (8), 23–33 (in Russian). doi:10.21440/0536-1028-2018-8-23-33
[8] Kolesnikov, V. A., Ilyiin, V. I., Brodskiy, V. A., Kolesnikov, A. V. (2017). [Electroflotation in the processes of water purification and extraction of valuable components from liquid technogenic waste. Review]. *Theoretical foundations of chemical technology*, *5*(4), 361–375 (in Russian). doi:10.7868/S0040357117040054
[9] Inyang, H. I., Bae, S., Pando, M. A. (2016). Contaminant dust suppression materials: A cost-effectiveness estimation methodology. *Measurement*, *93*, 563–571. doi:10.1016/j.measurement.2016.07.024
[10] Li, J., Zhou, F., & Liu, H. (2015). The selection and application of a compound wetting agent to the coal seam water infusion for dust control. *Int. J. Coal Prep. Util.*, *36*(4), 192–206. doi:10.1080/19392699.2015.1088529
[11] Ren, W., Wang, D., Guo, Q., & Zuo, B. (n.d.). Application of foamtechnology for dust control in underground coal mine. *Int. J.Min. Sci. Technol*, (24), 13–16.
[12] Kouzov, P. A. (1974). *Foundations of the analysis of industrial dusts and crushed materials disperse composition*. Leningrad, USSR: Khimiya (in Russian).
[13] Agapova, V. T., Pitsyk, Yu. V., & Shishatsky, A. G. (2010). [Reduction of sinter gases dustiness by improving sinter pelletizing]. *Scientific Bulletin of the National Mining University*, *7-8*, 90-92 (in Russian).
[14] Aliev, G. M. (Ed.). (1986). *Dust collection and purification of industrial gases techniques*. Moscow, USSR: Metalurgiya (in Russian).
[15] Pitsyk, Y. V., Shishatsky, A. G., & Agapova, V. T. (2012). [The ways to improve environmental safety in the zone of agglomeration production influence]. *Metallurgical and Mining Industry*, (5), 97–99 (in Russian).
[16] Shishatsky, A. G., & Pitsyk, Yu. V. (2010). [The influence of surfactants on the wettability of the granular materials]. *Bulletin of Kremenchug Mikhail Ostrogradsky National University*, *2*(61), 117–119 (in Russian).
[17] Andrianov, E. I. (1981). *Methods for determining powdered materials rheological characteristics strength*. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
[18] Zimon, A. D. (1974). *Adhesion of liquid and wetting*. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
[19] Fomin, S. P, Agapova, V. T., & Shishatsky, A. G. (2006). Ukraine Patent No. 15185 A. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property (in Russian).
[20] Fomin, S. P., Agapova, V. T., Shishatsky, A. G., Petlyak, O. G., Pitsyk, Yu. V. (2008). [Reduction of dust emissions in agglomerate production]. In *Ecological Problems of Mining and Metallurgical Complex of Ukraine in the Conditions of Balanced Development Principles Formation. Materials of Scientific and Practical Conference* (pp. 215–220). Kyiv, Ukraine: Environmental education and information centre (in Russian).
[21] Abramzon, A. A., Bocharov, V. V., & Gayevoy, G. M. (1979). [*Surfactants: a handboo]k*. Leningrad, USSR: Khimiya (in Russian).
[22] Savitsky, D. P., Makarova, K. V., & Makarov, A. S. (2012). [The surface-active properties of sodium lignosulfonate aqueous solutions]. *Chemistry of vegetable raw materials*, *2*, 41-45 (in Russian).
[23] Shchukin, E. D., Pertsov, A. V., Amelina, E. A. (1982). *Colloid chemistry*. Moscow, USSR: Publishing house of Moscow University (in Russian).
[24] Evstigneyev, E. I., Yuzikhin, O. S., Gurinov, A. A., Ivanov, A. Y., Artamonova, T. O., Khodorkovskii, M. A., … Vasil'ev, A. V. (2015). Chemical structure and physicochemical properties of oxidized hydrolysis lignin. *Russ. J. Appl. Chem.*, *88*(8), 1295-1303. doi:10.1134/s107042721508011
[25] Golovin, Y. I., Viktorov, S. D., Tyurin, A. I., Kochanov, A. N., Shuklinov, A. V., Pirozhkova, T. S., Shuvarin, I. A. (2016). [The dimensional effects of elastic and strength properties of polycrystalline materials individual phases and interphase boundaries]. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.*, *80*(5), 573–577 (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 239-246

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 662.995: 662.997

TECHNOLOGY OF OBTAINING NEW MATERIALS FOR ADSORPTIVE HEAT ENERGY TRANSFORMATION TYPE OF «SILICA GEL – CRYSTALLINE HYDRATE»

Yana O. Serhiienko[1], Kostyantyn M. Sukhyy[1], Elena A. Belyanovskaya*[1], Elena V. Kolomiyets[1], Mykhailo V. Gubynskyi[2], Olga I. Tkalya[1], Irina V. Sukha[1], Oleksandr V. Zaichuk[1]

[1]*State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering», Gagarin av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine*

[2] *National Academy of Metallurgy of Ukraine, Gagarine ave., 4, Dnipro, Ukraine, 49600*

Received 3 March 2019; accepted 9 December 2019; available online 21 January 2020

Abstract

This article is focused on sol-gel technology of industrial production of composite sorbents «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate», which includes the next stages: preparation of aqueous solution of silicate glass and polymer quaternary ammonium salt (PQAS), formation of nuclei of the silicate phase, formation of silicon-oxygen matrix, drying and fractionation of sorbent. According to the developed technology, sorbents were prepared with a granula size of 3 – 5 mm. Bulk density is stated to be of 0.72 g/cm^3 and 0.65 g/cm^3 for composites «silica gel – sodium sulphate» and 'silica gel – sodium acetate'. It is shown that composite sorbents are characterized by high water adsorption at the level of 0.42 – 0.66 g/g. Temperatures of regeneration of composites «silica gel – sodium sulphate» and 'silica gel – sodium acetate' are stated to be of 90 °C and 60 °C. Heats of adsorption of composites «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» are 2200 kJ/kg and 1400 kJ / kg, respectively.

Keywords: heat storage; adsorptive heat energy transformation; composite adsorbent, sol – gel technology.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ АДСОРБЦІЙНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ ТИПУ «СИЛІКАГЕЛЬ – КРИСТАЛОГІДРАТ»

Яна О. Сергієнко[1], Костянтин М. Сухий[1], Олена А. Бєляновська[1], Олена В. Коломієць[1], Михайло В. Губинський[2], Ольга І. Ткаля[1], Ірина В. Суха[1], Олександр В. Зайчук[1]

[1] *ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагарина 8, Дніпро, 49005, Україна*

[2] *Національна Металургійна академія України, пр. Гагаріна 4, Дніпро, 49600, Україна*

Анотація

Стаття присвячена золь-гель технології промислового виробництва композиційних сорбентів «силікагель – Na_2SO_4» і «силікагель – CH_3COONa», що включає наступні стадії: підготовка водного розчину силікатного скла і полімерної солі четвертинного амонію (ПЧАС), формування ядер силікатної фази, утворення кремній-кисневої матриці, сушіння та фракціонування сорбенту. За розробленою технологією сорбенти готувалися з розміром гранул 3 – 5 мм. Насипна густина складає 0,72 г/см^3 та 0,65 г/см^3 для композитів «силікагель – натрій сульфат» та «силікагель – натрій ацетат». Показано, що композиційні сорбенти характеризуються високою адсорбційною ємністю на рівні 0,42 – 0,66 г води/г адсорбенту. Температура регенерації композитів «силікагель - натрій сульфат» і «силікагель - натрій ацетат» становить 90 °С і 60 °С. Теплота адсорбції композитів «силікагель – натрій сульфат» і «силікагель – натрій ацетат» дорівнює 2200 кДж/кг і 1400 кДж/кг.

Ключові слова: акумулювання теплової енергії; адсорбційне перетворення теплової енергії; композитні адсорбенти; золь-гель технологія.

Corresponding author: tel: (050)9688157; e-mail: belyanovskaya@voliacable.com
© 2019 Oles Honchar Dnipro National University
doi: 10.15421/081924

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 239-246

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ТИПА «СИЛИКАГЕЛЬ – КРИСТАЛЛОГИДРАТ»

Яна О. Сергиенко[1], Константин М. Сухой[1], Елена А. Беляновская[1], Елена В. Коломиец[1], Михаил В. Губинский[2], Ольга И. Ткаля[1], Ирина В. Суха[1], Александр В. Зайчук[1]

[1] *ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина 8, Днипро, 49005, Украина*

[2] *Национальная Металлургическая академия Украины, пр. Гагарина 4, Днипро, 49600, Украина*

Аннотация

Статья посвящена золь-гель технологии промышленного производства композиционных сорбентов «силикагель – Na_2SO_4» и «силикагель – CH_3COONa», включающий следующие стадии: подготовка водного раствора силикатного стекла и полимерной соли четвертичного аммония (ПЧАС), формирование ядер силикатной фазы, образование кремний-кислородной матрицы, сушку и фракционирование сорбента. По разработанной технологии сорбенты готовились с размером гранул 3 - 5 мм. Насыпная плотность составляет 0,72 г/см^3 и 0,65 г/см^3 для композитов «силикагель – сульфат натрия» та «силикагель – ацетат натрия». Показано, что композиционные сорбенты характеризуются высокой адсорбционной емкостью на уровне 0,42 - 0,66 г воды/г адсорбента. Температура регенерации композитов «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия» составляет 90°С и 60°С. Теплота адсорбции композитов «силикагель – сульфат натрия» и «силикагель – ацетат натрия» равна 2200 кДж/кг и 1400 кДж/кг.

Ключевые слова: аккумулирование тепловой энергии; адсорбционное преобразование тепловой энергии; композитные адсорбенты; золь - гель технология.

Introduction

Urgency of thermal energy storage and transformation systems based on the sorption phenomena results from their high density of heat energy storage, low heat losses and repeated accumulation operations. Moreover, working fluids used for adsorptive heat energy transformation (AHET) are environmentally safe. AHET exhibits high potential for saving fossil fuels. However, recent developments in the AHET industry cannot be considered as satisfactory not least because of the insufficient properties of adsorbents. Recent studies are focused on the selection among the existing sorbents or the synthesis and study of new materials. Further progress in AHET can be achieved only through the use of innovative adsorbents with enhanced properties. The composites “salt inside of the porous matrix» (SIPM) composites are recognized as promising materials for AHET due to their high sorption capacity for conventional working liquids (water, methanol and ammonia). Despite the large number of publications describing SIPM and their applications, the data are contradictory, often inconsistent, and sometimes conflicting. Energy saving and reduction of pollutants emission into the environment are two crucial problems for energy companies [1; 2]. Adsorption technology for heat energy storage and conversion is one of the engineering solutions for this problem. However, the current state of the art in this field cannot be considered to be quite satisfactory due to the insufficient properties of the adsorbing materials. Recently, attempts to improve them have been focused on the existing sorbents, as well as on the synthesis and study of composites SIPM due to the increased sorptive capacity to conventional working fluids [3; 4]. Silica gel, aluminum oxide, γ-Al_2O_3, vermiculite, activated carbon, attapulgite, burnt clay are used as porous matrix, and salts are lithium bromide and magnesium chloride, calcium chloride, barium chloride, lithium chloride, lithium nitrate and LiBr, $BaCl_2$ and $BaBr_2$, $CaCl_2$ and $CaBr_2$ [5–7]. Adsorbates are water vapor, ammonia, and methanol. It is obvious that the heat energy storage is based on three different mechanisms based on the heat capacity of the solid medium, phase transition, and adsorption [17]. Salt reacts with water vapor, a complex crystalline hydrate of salt being formed. Subsequent adsorption leads to complex dissolution and conversion into a salt - sorbate solution [8]. Composite sorbents SIPM can become widespread in low heat storage devices, adsorptive chillers, heat and moisture regenerators in ventilation and air conditioning systems, gas drying and drinking water extraction from the atmosphere [13]. The main advantages of composite sorbents are not only the possibility of control modification of their sorption properties, but also the low driving temperature and high heat storage capacity [18 – 20]. However, their commercialization in energy storage strongly inhibited by their production techniques associated with the quite complex and quite expensive technologies of dry and wet impregnation of porous media with crystalline

hydrated solutions [9]. As efficient adsorbents for heat storage porous materials with high sorption capacity, high specific surface area, chemically inert, non-toxic, available in large quantities and not requiring too high temperature for regeneration can be used [14–16]. Such adsorbents include silica gel, zeolites, aluminum oxide and activated carbon. The open adsorptive system based on synthetic zeolite 13X was used to equalize loads in the district heating network. Efficiency factors are of 0.9 and 0.86 for cooling and heating, respectively. However, performance of this system is rather energy-consuming, because regeneration of zeolite 13X occurs at a temperature of about 180°C. Austrian scientists in a number of studies used silica gel in closed cycles and experimentally reached a heat storage density of about 50 kWh/m^3, which is 4 – 6 times smaller as compared with theoretically expected values. Activated carbon appears to be a good compromise between high adsorption and desorption capacity. Natural zeolites ought to be used in large quantities, beacause only a small amount of adsorbate is desorbed with increasing temperature. However, the adsorption isotherms of zeolites show a very nonlinear dependence on pressure related to solar cooling systems. On the contrary, for activated carbon and silica gel a linear dependence of isotherms on pressure is observed. Silica gel corresponds to most of the criteria for adsorbents, but it is expensive and may not be available in most countries. Additionally, another problem is the decreasing of adsorption potential and the aging of silica gel [10].

Several options for improving the properties of the adsorbent should be noted. The conventional adsorbents can be doped to provide better properties when used in adsorption cooling systems. At the end of the XXth century, activated carbon fiber was developed to use in adsorptive refrigerators. An example was described by Vasilyev et al. who reported on the development of a prototype solar refrigerator based on working pairs 'activated carbon fiber - ethanol' and «activated carbon - methanol» [21]. Wang et al. studied specially treated fiber of activated carbon. This adsorbent exhibits two to three times greater adsorption capacity to methanol and a shorter adsorption cycle as compared with standard activated carbon [22–25]. Modification of conventional adsorbents with salt was proposed in the early XXth century to increase their sorption capacity. The authors believe that further progress in AHET is possible only through the use of innovative adsorbents with additional properties - composites SIPM. They are a two-component system: one component is a matrix and the other is an inorganic salt located inside the pores of the matrix.

Sorbent S reacts with sorbate V (water, methanol, ethanol or ammonia) which results in formation of the complex of the molecules of salt and sorbate S · NV (hydrate, methanolate etc) according to the reaction: S + NV = S · NV [11].

Further sorption results in a complex process of dissolution and transformation of the salt-sorbate system. The equilibrium «sorbent-sorbate» is strongly affected by the salt content in the pores of the matrix. In particular, the bivariate sorption equilibrium which is typical for conventional adsorbents is changed into the mono-variant equilibrium between salt and vapor. The porous matrix is also important. It is conductive not only to dispersion of the salt particles, but to the phase composition and sorption properties of the salt which affects heat and mass transfer to the salt particles located inside the matrix. The adsorptive capacity of the composites for the main working liquids (water, methanol, ethanol and ammonia) exceeds the conventional adsorbents [12]. Aristov et al. revealed that the adsorptive capacity of the composite «$CaCl_2$ – silica gel» for water is 0.6 g/g, which is 5 – 6 times silica gel's. A similar effect was stated for composites «LiBr – silica gel» [23–26].

So, the aim of present work is to develop a technology for obtaining a new class of composite sorbents «silica gel – Na_2SO_4» and «silica gel – CH_3COONa» with heat energy storage density of 0.30 – 0.36 kWh/kg.

Experimental

Porous composite materials were obtained by deposition of sodium silicate solution with sulphuric or acetic acid. In porous silicate matrix 40 wt. % of sodium sulphate or sodium acetate were distributed.

Composite material «silica gel - Na_2SO_4» was obtained neutralization reaction with sulphuric acid H_2SO_4:

$$Na_2Si_3O_7 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + (SiO_2)_3 + H_2O$$

So, when for synthesis of composite «silica gel – Na_2SO_4» solutions of 98 wt. % sulphuric acid and 54 wt. % of sodium silicate used, the components are required in the following ratio, wt. %: solution of sodium silicate – 81.76 and solution of the sulphuric acid – 18.24.

Neutralization reaction of 98% solution of the acetic acid with 54% solution of sodium silicate is described by the next reaction:

$Na_2Si_3O_7 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + (SiO_2)_3 + H_2O$

When composite «silica gel – CH_3COONa» synthesized, the next ratio of the components were used, wt. %: solution of sodium silicate is 78.54, and acetic acid is 21.46. Polymeric quaternary ammonia salts (polyionenes) were used to decrease the surface tension in the diluted solutions due to the adsorption and molecular orientation on the phase interface.

Obtaining of the composite sorbents «silica gel – crystalline» hydrate involves two stages. On the first stage 1 % of polymeric quaternary ammonium salt (PQAS) per the dry residue of SiO_2 was added to the solution of sodium silicate (silica ratio of 3.2) and heated to 35 °C with stirring, and then the corresponding acid (sulfuric acid or acetic acid) was added upto the desired pH. Then the resulting solution was heated to a temperature of 95 °C during one hour, allowing formation the particles with size of 5–7 nm. On the second stage acid and silicate glass solutions were added gradually, simultaneously and dropwise to this solutions upto a certain concentration with vigorous stirring, which allowed maintaining the pH in a certain range. At that, a highly porous silica gel was formed. Appropriate crystalline hydrates (sodium sulfate in the case of sulphuric acid and sodium acetate when acetic acid used) were introduced into its pores. The obtained composite sorbents were converted into a finely dispersed precipitate, which was filtered and dried to constant weight.

As the developed technology of production of composite sorbents «silica gel – crystalline hydrate» involves the use of sulfuric and acetic acids of the same concentration in solution, its description is demonstrated with the example of sulphuric acid. Sodium silicate solution (silica ratio of 3.2) and a SiO_2 concentration of 45% was used for the experiments. Upon completion of the synthesis, the precipitate of the composite sorbent was filtered and dried at a temperature of 60 °C to constant weight. The bulk densities for composite sorbents «silica gel – sodium sulphate» and «silica gel – sodium acetate» were 0.72 g/cm^3 and 0.65 g/cm^3, respectively. During the synthesis of composite sorbents «silica gel - crystalline hydrate» without the addition of PQAS, a white gelled precipitate is formed in the interaction of sodium silicate solution with H_2SO_4 and CH_3COOH. In the presence of PQAS a fine precipitate of composite sorbents «silica gel-crystalline hydrate» is formed and settled out almost completely in about 3-7 minutes. This results from that fact in the hot suspension at pH 9–10 the silica particles begin to coagulate as soon as the concentration of sodium ions exceeds approximately 0.3 n. In a solution of sodium silicate with the usual ratio of $SiO_2 : Na_2O = 3.2 : 1$ the concentration of sodium ions occurs to be $0.1 \cdot C$, where C is the concentration of silica, expressed in gram-equivalent/1000 ml of solution. Many silica deposition processes are based on these simple facts. They involve the neutralization of the sodium silicate solution with acid so the colloidal particles of silica are grown in a light alkaline solution and can be flocculated under the influence of ammonium ions from the polymeric quaternary ammonium salts. To determine the effect of temperature on the dispersion of composite sorbents «silica gel – crystalline hydrate» synthesis was carried out at ambient and elevated temperatures. During the synthesis of the composite sorbents «silica gel crystalline hydrate» at ambient temperature, gel formation was observed on the first stage of synthesis, and the gradual transition of the gel in the second stage into separate jelles, which are difficult to disperse into noticeably large particles when dried.

Deposition of silica at a temperature of more than 50°C is significantly different from the above mentioned. At elevated temperatures, jelles formed at the end of the first stage and passed into the precipitate after the second. Thus, increasing the synthesis temperature promotes the formation of dispersed particles of composite sorbents «silica gel – crystalline hydrate».

The sorption equilibrium between water vapor and dry sorbent was studied by weight method. After drying, the samples (1 or 2 g) were placed in polymer flasks, and their weight was determined. Then they were kept on a grate in desiccators, on the bottom of which distilled water was poured. Before the experiment, the studied substances were maintained in a drying box at 140 °C for 4–6 hours.

Mass of the samples was determined with analytic balance AXIS-ANG200C (measurement accuracy II) at the temperatures of 20, 40 and 60 °C and pressure 20 and 760 mm Hg.

Results and discussion

The technological process for the production of composite sorbents consists of the following stages: preparation of an aqueous solution of sodium silicate and PQAS, the formation of nuclei of the silicate phase, the formation of silicon-

oxygen matrix, drying and fractionation of the sorbent.

Stage 1. 100 parts by wt. of 20% aqueous solution of sodium silicate (silica ratio 2,9 – 3,3) from the vessel 1, through the measuring tank 3, is fed to the reactor-mixer 7 with a volume of 1000 l, where the thermocouple 6 and the heating element 8 are set up to control the temperature of the solution. Then 2 parts by wt. of 5% PQAS aqueous solution is added in the mixer reactor 5 from the vessel 2 through the measuring tank 4 with constant stirring. The mixture was stirred thoroughly for 15 minutes. Using the heating element 8, the mixture is heated up to 35°C for 20 minutes.

Stage 2. From the drip feed meter 5 40 parts by wt. of 2.4 % solution of sulphuric or acetic acid is added up to a neutral pH for 15 min with stirring. The mixture is heated to a temperature of 90°C and maintained at this temperature and stirring for one hour. At this stage, the formation of the nuclei of silicon matrix occurs.

Stage 3. 20 parts by wt. of 4.65 % acid solution and 15 - 20 wt. parts 50% solution of silicate glass are added simultaneously to obtained mixture through the measuring tank 13 and from the vessel 14, through the measuring tank of with constant stirring for two hours at a constant temperature of 95°C. The pH is maintained to be 10. At this stage, the formed sorbent is precipitated from the solution.

Stage 4. 4.65% acid solution is added to reduce the pH to 5 within 20 minutes from the drip feed meter 13. The obtained gel is exposure at 90°C for one hour. The precipitated sorbent is filtered off, the liquid is poured into a vessel 10, and the sorbent is sent to fluidized-bed dryer 11, where it is dried to constant mass at a temperature of 60°C. The dried composite is fed to a vibratory sieve 12, where it is fractionated by the size of the granules. After leaving the dryer, saturated air (exhaust) is dehydrated in the dehumidifier 16, heated in the heat exchanger 17 and returned to the dryer again.

Table 1

Sequence of the synthesis components introduction

Stage	Component	Consumption, parts by wt.
1	20 wt. %solution of sodium silicate	100
	5 wt. % solution PQAS	2
2	2.4 wt.% acid solution	40
3	4.65 wt.% acid solution	20
	50% wt. %solution of sodium silicate	20
4	4.65 wt.% acid solution	10-20
	Yield of the composite	14

Table 2

Properties of the composite synthesized according to technology

	Silica gel – sodium sulphate	Silica gel – sodium acetate
Bulk density, g/cm^3	0.72	0.65
Sorption capacity, g/g	0.66	0.42
Regeneration temperature, ^{o}C	90	60
Diameter of granules, mm	3-5	3-5
Heat of adsorption, kJ/kg	2200	1400

As a comparison, the properties of composites obtained by impregnation are given in the Table 3.

Table 3

Basic properties of some composite adsorbents

Material	Sorption capacity, g/g	Regeneration temperature, ˚C	Heat storage density, kJ/kg
20 wt. % $MgSO_4$ та 80 wt. % $MgCl_2$		130	1590
$CaCl_2$ – silica gel	0.73	90	950
$CaCl_2$ - $FeKIL_2$	0.63	150	920
$LiNO_3$ – vermiculite	0.4	62-65	900
$Ca(NO_3)_2$ – silica gel	0.2-0.3		890
LiCl – silica gel LiBr – silica gel	0.8		1000

The prepared composite have to be stored in a tightly closed and sealed package or container to avoid sorption of moisture from the environment.

The commercial process flowsheet of the production of composite sorbents «silica gel –

crystalline hydrate» which involves all of the above stages is given in Fig.

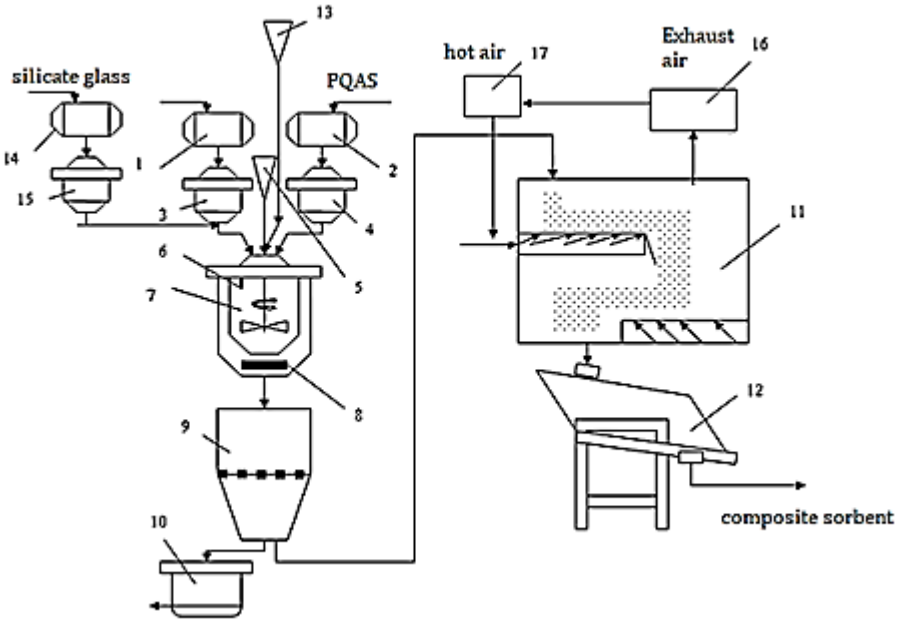


Fig. Process flowsheet of the commercial production of composite sorbents «silica gel –crystalline hydrate» 1, 14 – vessels with sodium silicate solution; 2 – vessel with PQAS solution; 3, 4, 15 – measuring tanks; 5, 13 – drip feed meter for acid; 6 – thermocouple; 7 – mixing reactor; 8 – heating unit; 9 – filter; 10 – vessel for liquid drain; 11 – fluidized-bed dryer; 12 – vibratory sieve; 16 – air dehumidifier; 17 – heat exchanger.

The sorption properties of the synthesized composite sorbents «silica gel – crystalline hydrate» are not a linear combination of the properties of silica gel and a massive salt, the rate of sorption of water being three times higher. The process of hydration proceeds from the kinetic regime, which is typical for the massive salt, to the diffusion mode, i.e. the limiting step becomes the transport of water to the salt through the system of pores of the silicon-oxygen matrix.

Conclusion

The technology of commercial production of the composite sorbents «silica gel – Na_2SO_4» and «silica gel – CH_3COONa» sol-gel method is developed. It includes the following steps: preparation of aqueous solutions of silicate glass and polymeric quaternary ammonium salt (PQAS), formation of nuclei of silica gel phase, formation of the silicon-oxygen matrix, drying and fractionation of the sorbent.

New composite sorbents «silica gel – crystalline hydrate» were obtained and their sorption properties were studied. These composite sorbents are shown to be characterized by high values of water absorption at the level of 0.42 – 0.66 g/g.

It was found that the sorption properties of such composite sorbents are significantly different from the properties of the massive salts.

Бібліографічні посилання

[1] Thermochemical Heat Storage – System Design Issues / A.-J. De Jong, F. Trausel, C. Finck, L. van Vliet, R. Cuypers// Energy Procedia. – 2014. – Vol. 48. – P. 309–319.

[2] Thermochemical Seasonal Solar Heat Storage in Salt Hydrates for Residential Applications – Influence of the Water Vapor Pressure on the Desorption Kinetics of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ / C. J. Ferchaud, R. A. A. Scherpenborg, H. A. Zondag, R. de Boer // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 57. – P. 2436–2440.

[3] Prototype thermochemical heat storage with open reactor system / H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. de Boer, M. Bakker // Applied Energy. – 2013. – Vol. 109. – P. 360–365

[4] Optimization and testing on an adsorption dishwasher / G. Santori, A. Frazzica, A. Freni [et al.] // Energy. – 2013. – Vol. 50. – P. 170–176.

[5] Cabeza L. F. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage / L. F. Cabeza, A. Solé, C. Barreneche // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 110. – P. 3–39.

[6] Composites 'binary salts in porous matrix' for adsorption heat transformation /L. Gordeeva, A. Grekova., T. Krieger, Y. Aristov // Applied Thermal Engineering. – 2013. – Vol. 50, N 2. – P. 1633–1638.

[7] Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale / L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael [et al.] // Applied Energy. – 2017. – Vol. 190. – P. 920–948.

[8] Grekova A. D. Composite "LiCl/vermiculite" as advanced water sorbent for thermal energy storage /

A. D. Grekova, L. G. Gordeeva, Y. I. Aristov // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 124. – P. 1401–1408.

[9] Zamengo M. Comparison of magnesium hydroxide/expanded Graphite composites for thermal energy storage in cogeneration nuclear power plants / M. Zamengo, Y. Kato // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 131. – P. 119–126.

[10] Tanashev Y. Y. Thermal conductivity of composite sorbents "salt in porous matrix" for heat storage and transformation / Y. Y. Tanashev, A. V. Krainov, Y. I. Aristov // Applied Thermal Engineering. – 2013. – Vol. 61. – Issue 2. – P. 401–407.

[11] Hiremath C. R. Experimental studies on heat and mass transfer in a packed bed of burnt clay impregnated with $CaCl_2$ liquid desiccant and exploring the use of gas side resistance model / C. R. Hiremath, R. Kadoli // Applied Thermal Engineering. – 2013. – Vol. 50, N 1. – P. 1299–1310.

[12] Bao H. Integrated chemisorption cycles for ultra-low grade heat recovery and thermo-electric energy storage and exploitation / H. Bao, Z. Ma, A. P. Roskilly // Applied Energy. – 2016. – Vol. 164. – P. 228–236.

[13] Frazzica A. Adsorbent working pairs for solar thermal energy storage in buildings / A. Frazzica, A. Freni // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 110. – P. 87–94.

[14] Structure and adsorption properties of the composites 'silica gel–sodium sulphate', obtained by sol–gel method / K. M. Sukhyy, E. A. Belyanovskaya, Y. N. Kozlov [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2014. – Vol. 64, N 1-2. – P. 408–412.

[15] Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes / K. M. Sukhyy, Y. P. Gomza, E. A. Belyanovskaya [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2015. – Vol. 74, N 2. – P. 472–481.

[16] Investigation of physical and chemical properties and structure of tripolyphosphate coatings on zinc plated steel / O. Vlasova, V. Kovalenko, V. Kotok [et al.]. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 3, N 12. – P. 4–8.

[17] Donkers P.A.J. Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage. / P.A.J. Donkers, L. Pel, O.C.G. Adan, // J. Energy Storage. – 2016. – Vol. 5. – P. 25–32.

[18] Thermal energy storage using metal–organic framework materials / A. Elsayed, E. Elsayed, R. Al-Dadah, S. Mahmoud [et al.] // Appl. Energy. – 2016. – Vol. 186. – P. 509 – 519

[19] Thermochemical seasonal solar heat storage in salt hydrates for residential applications – influence of the water vapor pressure on the desorption kinetics of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ / C.J. Ferchaud, R.A.A. Scherpenborg, H.A. Zondag, R. De Boer, // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 57 – P. 2436–2440.

[20] Composites $CaCl_2$/SBA-15 for adsorptive transformation of low temperature heat: pore size effect / I. Glaznev, I. Ponomarenko, S. Kirik, Y. Aristov // Int. J. Refrig. – 2011. – Vol. 34, N 5 – P. 1244–1250.

[21] Vasiliev, L.L. Solid adsorption refrigerators with active carbon – acetone and carbon – ethanol pairs / L.L. Vasiliev, N.V. Gulko, V.M. Khaustov //Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference, vol. 1; Montreal, Quebec, Canada. – 1996. – P. 3–6.

[22] Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids "salt/silica" / L.G. Gordeeva, I.S. Glaznev, E.V. Savchenko [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 301, N 2. – P. 685–691.

[23] Selective water sorbents for multiple applications 8. sorption properties of CaCl2–SiO2 sol-gel composites. / L.G. Gordeeva, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski A.I. Lachowski// React. Kinet. Catal. Lett. – 1999. – Vol. 66, N 1. – P. 113–120.

[24] Wang R.Z. New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere / R.Z. Wang, L.X. Li // Desalination – 2007. – Vol. 112. – P. 176–182.

[25] Wu H. Experimental study on composite silica gel supported $CaCl_2$ sorbent for low grade heat storage / H. Wu, S. Wang // Int. J. Therm. Sci. – 2006. – Vol. 45. – P. 804–813.

[26] Prototype thermochemical heat storage with open reactor system / H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding [et al.] // Appl. Energy. – 2013. – Vol. 109. – P. 360–365.

References

[1] De Jong, A.-J., Trausel, F., Finck, C., van Vliet, L., Cuypers, R. (2014). Thermochemical Heat Storage – System Design Issues. *Energy Procedia*, 48, 309–319. http://doi.org / 10.1016/j.egypro.2014.02.036

[2] Ferchaud, C. J., Scherpenborg, R. A. A., Zondag, H. A., de Boer, R. (2014). Thermochemical Seasonal Solar Heat Storage in Salt Hydrates for Residential Applications – Influence of the Water Vapor Pressure on the Desorption Kinetics of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. *Energy Procedia*. 57, 2436–2440. http://doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.252

[3] Zondag, H., Kikkert, B., Smeding, S., de Boer, R., Bakker, M. (2013). Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Applied Energy*, 2013. 109, 360–365. http://doi: 10.1016/j.apenergy.2013.01.082

[4] Santori, G., Frazzica, A., Freni, A., Galieni, M., Bonaccorsi, L., Polonara, F., Restuccia, G. (2013). Optimization and testing on an adsorption dishwasher. *Energy*, 50, 170–176. http://doi: 10.1016/j.energy.2012.11.031

[5] Cabeza, L. F., Solé, A., Barreneche, C. (2017). Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage. *Renewable Energy*, 110, 3–39. http://doi: 10.1016/j.renene.2016.09.059

[6] Gordeeva, L., Grekova, A., Krieger, T., Aristov, Y. (2013). Composites "binary salts in porous matrix" for adsorption heat transformation. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 50(2), 1633–1638. http://doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.040

[7] Scapino, L., Zondag, H. A., Van Bael, J., Diriken, J., Rindt, C. C. M. (2017). Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale. *Applied Energy*. 190, 920–948. http://doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.148

[8] Grekova, A. D., Gordeeva, L. G., Aristov, Y. I. (2017). Composite "LiCl/vermiculite" as advanced water sorbent for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 124, 1401–1408. http://doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.122

[9] Zamengo, M., Kato, Y. (2017). Comparison of magnesium hydroxide/expanded Graphite composites for thermal energy storage in cogeneration nuclear power plants, *Energy Procedia*. 131, 119–126. http://doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.463

[10] Tanashev, Y. Y., Krainov, A. V., Aristov, Y. I. (2013). Thermal conductivity of composite sorbents 'salt in

porous matrix' for heat storage and transformation. *Applied Thermal Engineering*, 61(2), 401–407. http:// doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.08.022

[11] Hiremath, C. R., Kadoli, R. (2013). Experimental studies on heat and mass transfer in a packed bed of burnt clay impregnated with $CaCl_2$ liquid desiccant and exploring the use of gas side resistance model. *Applied Thermal Engineering*. 50(1) P. 1299–1310. http://doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.08.002

[12] Bao, H., Ma, Z., Roskilly, A. P. (2016). Integrated chemisorption cycles for ultra-low grade heat recovery and thermo-electric energy storage and exploitation. *Applied Energy*, 164, 228–236. http://doi: 10.1016/j.apenergy.2015.11.052

[13] Frazzica, A., Freni, A. (2017). Adsorbent working pairs for solar thermal energy storage in buildings, *Renewable Energy*, 110, 87–94. http://doi: 10.1016/j.renene.2016.09.047

[14] Sukhyy, K. M., Belyanovskaya, E. A., Kozlov, Y. N., Kolomiyets, E. V., Sukhyy, M. P. (2014). Structure and adsorption properties of the composites 'silica gel–sodium sulphate', obtained by sol–gel method. *Applied Thermal Engineering*, 64 (1-2), 408–412. http://doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.12.013

[15] Sukhyy, K. M., Gomza, Y. P., Belyanovskaya, E. A., Klepko, V. V., Shilova, O. A., Sukhyy, M. P (2015). Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74(2), 472–481. http://doi: 10.1007/s10971-015-3622-7

[16] Vlasova, O., Kovalenko, V., Kotok, V., Vlasov, S., Cheremysinova, A. (2017). Investigation of physical and chemical properties and structure of tripolyphosphate coatings on zinc plated steel. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 3(12), 4–8. http://doi: 10.15587/1729-4061.2017.103151

[17] Donkers,, P.A.J., Pel, L., Adan, O.C.G. (2016). Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage. *J. Energy Storage*, 5, 25–32. http://dx. doi.org/10.1016/j.est.2015.11.005.

[18] Elsayed, A., Elsayed, E., Al-Dadah, R., Mahmoud, S., Elshaer, A., Kaialy, W. (2016). Thermal energy storage using metal–organic framework materials. *Applied Energy*, 186, 509 – 519. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.113.

[19] Ferchaud, C.J., Scherpenborg, R.A.A., Zondag, H.A., De Boer, R. (2014). Thermochemical seasonal solar heat storage in salt hydrates for residential applications – influence of the water vapor pressure on the desorption kinetics of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. *Energy Procedia*, 57, 2436–2440. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.252.

[20] Glaznev, I., Ponomarenko, I., Kirik, S., Aristov, Y. (2011). Composites $CaCl_2$/SBA-15 for adsorptive transformation of low temperature heat: pore size effect. *Int. J. Refrig*., 34(5), 1244–1250. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.02.007.

[21] Vasiliev, L.L., Gulko, N.V., Khaustov, V.M. (1996). Solid adsorption refrigerators with active carbon – acetone and carbon – ethanol pairs. *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference*. 1; Montreal, Quebec, Canada, 3–6.

[22] Gordeeva, L.G., Glaznev, I.S., Savchenko, E.V., Malakhov, V.V., Aristov, Y.I. (2006). Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids "salt/silica". *J. Colloid Interface Sci.*, 301(2), 685–691. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.009.

[23] Gordeeva, L.G., Mrowiec-Bialon, J., Jarzebski, A.B., Lachowski, A.I. (1999). Selective water sorbents for multiple applications, 8. Sorption properties of $CaCl_2$–SiO_2 sol-gel composites. *React. Kinet. Catal. Lett.* 66(1), 113–120. http://dx.doi.org/10.1007/BF02475749.

[24] Wang, R.Z., Li, L.X. (2007). New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere. *Desalination*, 212, 176–182. http://dx.doi.org/10. 1016/j.desal.2006.10.008.

[25] Wu, H., Wang, S. (2006). Experimental study on composite silica gel supported $CaCl_2$ sorbent for low grade heat storage. *Int. J. Therm. Sci.,* 45, 804–813. http://dx. doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2005.10.009.

[26] Zondag, H., Kikkert, B., Smeding, S., de Boer, R., Bakker, M. (2013). Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Applied Energy,* 109, 360–365. http:// dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.082.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 247-254

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 678.033; 620.178.4/6

FILLERS ON THE SILICA BASE FOR POLYMER COMPOSITES FOR CONSTRUCTIONAL PURPOSES

Oleh S. Kabat[1,2]*, Krystyna V. Heti[3], Ihor L. Kovalenko[1], Anatoliy M. Dudka[1]

[1]Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina Avenue, 8, Dnipro, 49005, Ukraine
[2]Dnipropetrovsk State Agrarian and Economic University, Iefremova Avenue, 25, Dnipro, 49600, Ukraine
[3]Oles Honchar Dnipro National University, Gagarina Avenue, 72, Dnipro, 49005, Ukraine
Received 2 June 2019; accepted 15 December 2019; available online 20 January 2020

Abstract

The finding a filler for the creation of polymer composite (PC) for constructional purposes, which is able not only for improving the level of polymer matrix properties, but also significantly for reducing its price was conducted. It was determined that such fillers are silicas of various modifications, which due to the developed surface and active "silanol" groups on it are capable of physical and chemical interaction with the polymer matrix. The most common industrial brands of silicas, such as aerosil, white soot and silica gel were selected for research. As a result of microscopic investigations it was obtained, that particles of silica of such brands as aerosil and white soot, both in the initial form and in the polymer matrix are actively aggregated, and create agglomerates up to tens of microns. This phenomenon is not observed when using silica gel. Therefore, it is more appropriate to be used as the fillers for PC for construction purposes than other investigated materials. The method of synthesis of silica gel with a high degree of chemical purity was presented. Comparative investigations of the physico-mechanical, thermophysical and tribotechnical properties of constructural polymer composites, based on aromatic polyamide, filled by industrial and synthesized silica gel were performed. It was obtained that PCs with synthesized silica gel have higher level of properties than industrial ones. This is due to the fact that the primes presented in industrial silica gel reduce its reinforcing effect on the polymer matrix and adversely affect the friction process during the friction interaction of the obtained PC with steel.

Keywords: silica; silica gel; polymer; aromatic polyamide; polymer composites; physico-mechanical properties.

НАПОВНЮВАЧІ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Олег С. Кабат[1,2], Кристина В. Геті[3], Ігор Л. Коваленко[1], Анатолій М. Дудка[1]

[1]ДВНЗ Український Державний Хіміко-Технологічний Університет, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна
[2]Дніпровскький державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, м. Дніпро, 49600, Україна
[3]Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

Анотація

Проведено аналіз щодо визначення наповнювача для створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) конструкційного призначення, який здатний не тільки покращити рівень властивостей полімерної матриці, а і значно здешевіти її. Визначено, що такими наповнювачами є силіцій (IV) оксиди різних модифікацій, які за рахунок розвиненої поверхні та активних силанольних груп на ній здатні до фізичної та хімічної взаємодії із полімерною матрицею. Для досліджень вибрані найбільш розповсюджені промислові марки силіцій (IV) оксидів: біла сажа, аеросил, силікагель. В результаті мікроскопічних досліджень встановили, що частинки силіцій (IV) оксидів марок «біла сажа» і «аеросил», як у вихідному вигляді так і у полімерній матриці активно агрегатуються, створюючи агломерати розмірами до десятків мкм. Таке явище не спостерігається при використанні силікагелю. Тому силіцій (IV) оксид марки «силікагель» доцільніше використовувати в якості наповнювачів для створення ПКМ конструкційного призначення, ніж інші матеріали, що досліджували. У роботі було приведено метод синтезу силікагелю із високим ступенем хімічної чистоти. Проведені порівняльні дослідження показників фізико-механічних, теплофізичних та триботехнічних властивостей конструкційного полімеру на основі ароматичного поліаміду фенілон С1 при наповненні промисловим та синтезованим силікагелями. Встановлено, що ПКМ із синтезованим силікагелем мають кращі властивості у порівнянні із промисловим. Це є наслідком того, що домішки, які присутні у промисловому силікагелі, зменшують його підсилюючий ефект на полімерну матрицю та негативно впливають на процес тертя при фрикційній взаємодії отриманого ПКМ із сталлю.

Ключові слова: силіцій (IV) оксид; силікагель; полімер; ароматичний поліамід; полімерний композиційний матеріал; фізико-механічні властивості

**Corresponding author: e-mail address: Amber_UDHTU2@i.ua*
© 2019 Oles Honchar Dnipro National University
doi: 10.15421/081925

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 247-254

НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Олег С. Кабат[1,2], Кристина В. Гети[3], Игорь Л. Коваленко[1], Анатолий Н. Дудка[1]

[1]*Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина*

[2]*Днепровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина*

[3]*Днепровский национальный университет им. Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72 Днепр, 49005, Украина*

Аннотация

Проведен анализ по нахождению наполнителя для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения, который способен не только улучшить уровень свойств полимерной матрицы, а и значительно удешевить ее. Определено, что такими наполнителями являются диоксиды кремния разных модификаций, которые за счет развитой поверхности и активных силанольных групп на ней способны к физическому и химическому взаимодействию с полимерной матрицей. Для исследований были выбраны наиболее распространённые промышленные марки диоксида кремния: белая сажа, аэросил, силикагель. В результате микроскопических исследований установили, что частички диоксидов кремния марок «белая сажа» и «аэросил» как в исходном виде, так и в полимерной матрице активно агрегатируются, создавая агломераты до десятков микрометров. Такое явление не наблюдается при использовании силикагеля. Поэтому диоксид кремния марки «силикагель» целесообразнее использовать в качестве наполнителя для создания ПКМ конструкционного назначения, чем другие рассматриваемые материалы. В работе приведен метод синтеза силикагеля с высокой степенью химической чистоты. Проведены сравнительные исследования показателей физико-механических, теплофизических и трибологических свойств ПКМ конструкционного назначения на основе ароматического полиамида фенилона С1, наполненного промышленным и синтезированным силикагелем. Установлено, что ПКМ с синтезированным силикагелем имеют лучшие свойства в сравнении с промышленным. Это является следствием того, что примеси, которые находятся в промышленном силикагеле, уменьшают его усиливающее влияние на полимерную матрицу и негативно влияют на процесс трения при фрикционном взаимодействии полученного ПКМ со сталью.

Ключевые слова: диоксид кремния; силикагель; полимер; ароматический полиамид; полимерный композиционный материал; физико-механические свойства

Introduction

The modern development of science and technology is practically impossible without the use of new constructural materials with a unique combination of properties used to manufacture parts of machines and mechanisms operating at high levels of pressures and temperatures under the action of aggressive and abrasive media, alternating loads and others. Synthetic polymers are some of this kind of materials. Due to the unique combination of properties (low density, high level of chemical resistance and manufacturability in processing into products, high durability, ability to work in friction units without lubrication or with extreme lubrication, etc.), these materials are becoming more widely used in modern technology [1–5]. As disadvantages of polymers it should be noted, that they do not have the physical-mechanical and thermophysical properties of a sufficiently high level. For their improvement and directional regulation polymers are filled with materials of different nature and morphology [6–10], which act not only as components that strengthen the polymer matrix, but can also that significantly reduces the cost of PC products.

Silica of various modifications is one of those materials. [11; 12]. The use of such fillers is caused by their low cost (up to $5 per 1 kg), distribution in nature (more than 15 % of the earth's crust consists of this material) and the ability to physical (due to the developed surface) and chemical (due to active «silanol» groups on the surface) interaction with the molecules of the polymer during its processing into products [13; 14]. There are known PCs in which the introduction of silica of various modifications leads to a significant improvement in their physico-mechanical and thermophysical properties [15–18]. Therefore, the use of this filler to create new PCs with a unique combination of properties is an actual task.

Objects of research

The most common industrial brands of silica as aerosil, white soot, silica gel were selected for research. They differ in both morphology and chemical composition. The characteristics of the studied silica are shown in table 1.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 247-254

Table 1

Characteristics of the studied silica [19–21]

Name	Brand	The average particle size, nm	Specific surface, m^2/g	Composition		
				SiO_2 (after piercing no less)	impurities (no more)	moisture (no more)
Aerosil	А-380	5–15	380 ± 20	99.9	0.1	1.5
White soot	БС-120	19–27	120 ± 20	90.5	3.0	6.5
Silica gel	КСКГ*	7–10 μm	-	91.5	3.0	5.5

* silica gel was ground to a size of 7–10 micron

Aromatic polyamide (copolymer of polymeta- and polyparaphenyleneisophthalamide), of the brand «phenylone C1», was selected as the matrix polymer of constructural purposes. Its structural formula is shown in Fig. 1.

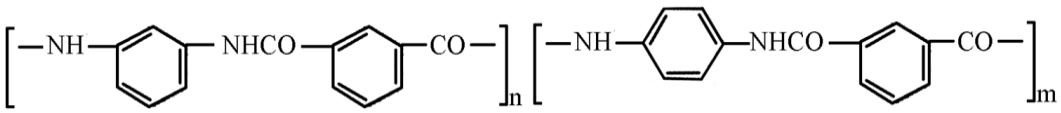


Fig. 1. The structural formula of phenylone C1

This polymer in its original form is a powder with a particle size of 20-40 mkm, which is processed into the product by the method of compression molding in preheated forms.

The goods from aromatic polyamides have a high level of physico-mechanical and thermophysical properties, but its cost is to $100 per 1 kg so they didn't get a wide spread in the industry.

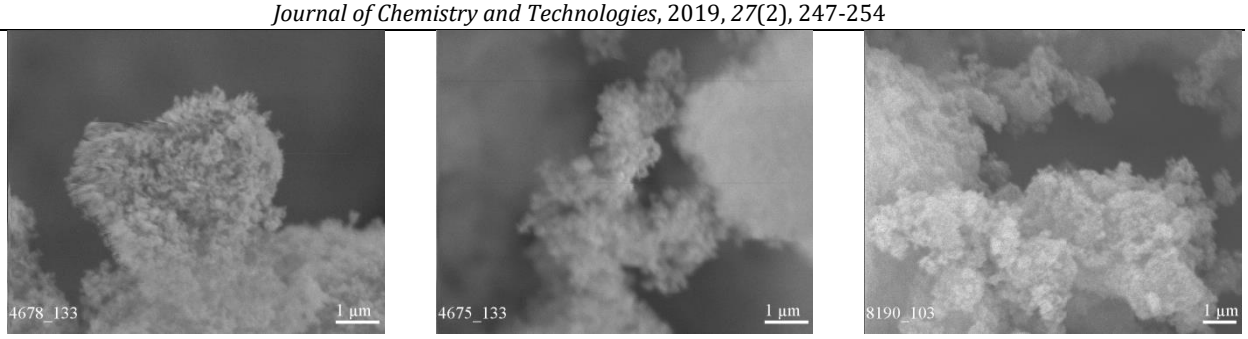
Research methodsThe study of the morphology of the silica particles and the surfaces of the cleavage of the PC was performed on electron (Superprobe-733 (Jeol)) and optical (MBR-1E) microscopes. The density of the materials was determined by hydrostatic weighing according to ISO 1183-1. The compressive stress at yield (σ_y) and the modulus of elasticity (E) were determined on a universal burst machine «2167 P-50» in accordance with ISO 604. The hardness (H) of the materials was determined by the method of indentation of the ball on the hardness tester «2013 ТШСП» in accordance with ISO-2039-1.

Vicat softening temperature T_{VC} was determined on the «FWV-633/10» according to ISO 1183-1. The coefficient of friction (f_{TP}), the temperature at the friction surface (T) and the intensity of linear wear (I_h) in the friction interaction of the developed PC with steel were determined by the machine «2070 СМТ-1» in the friction mode without lubrication according to the disc-pad scheme. The steel sample of steel 45 with a roughness of Ra = 0.32 μm and a hardness of 45–50 HRC were used.

Experimental part

In modern industry the synthetic silica brands such as aerosil, white soot and silica gel have become widespread. They differ from each other by the method of production, morphology and chemical composition [15–17]. Aerosil is a pyrogenic colloidal silica (composed of at least 99.8 % SiO_2), which is obtained by flame hydrolysis of volatile silicon-containing substances. White soot is hydrated silica (consisting of not less than 85–95 % SiO_2, other impurities of oxides and hydroxides of iron, aluminum, magnesium, etc.), which is obtained from a precipitate formed by the action of acids on a solution of sodium silicate, followed by filtration, washing and drying. Silica gel is a dried silicic acid gel (comprising at least 85–95 % SiO_2, other impurities), which is obtained by reacting a solution of sodium silicate with the acid, followed by drying and washing of the product.

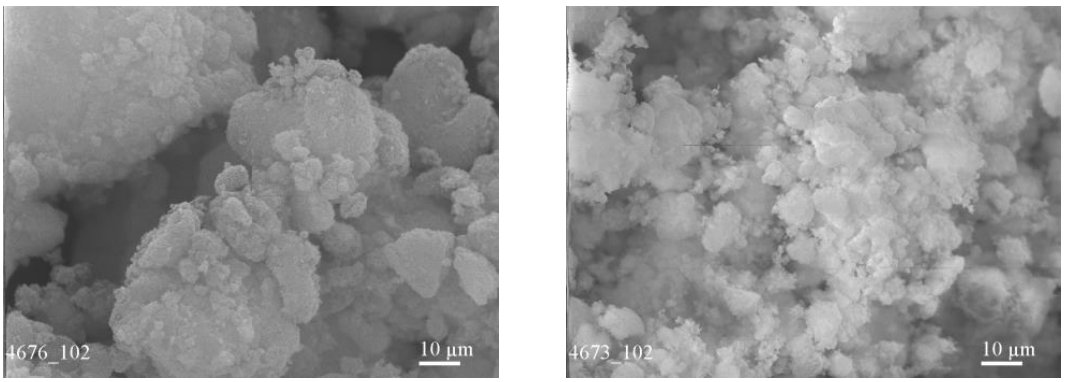
Different methods of producing synthetic silica determine their properties: size, shape of particles, presence or absence of pores, surface properties. All these materials have a sufficiently developed surface of up to 380 g/m^2 with a large number of pores, micro- and sub-micropores (Fig. 2), which contribute to the physical adsorption of polymer molecules during PC processing into products.



a b c

**Fig. 2. Micrographs of particle surfaces of silica grades:
a – aerosil; b – white soot; c – silica gel**

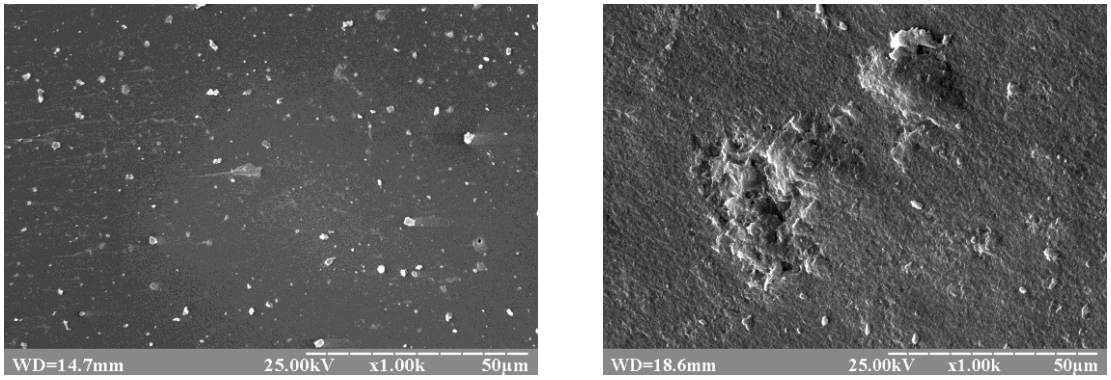
The size of the elementary particles of silica of such brands as aerosil and white soot are from 5 to 70 nm, which contributes to their active agglomeration. The size of the obtained agglomerates can be up to tens of microns (Fig. 3).



a b

**Fig. 3. Micrographs of agglomerates of silica brands:
a – aerosil; b – white soot**

When using these materials as fillers of polymers it is not possible to grind them to elementary particles. In the process of obtaining of the polymer composition and its processing into products it is possible to reduce the size of agglomerates of this silicas to 10–20 microns (Fig. 4).



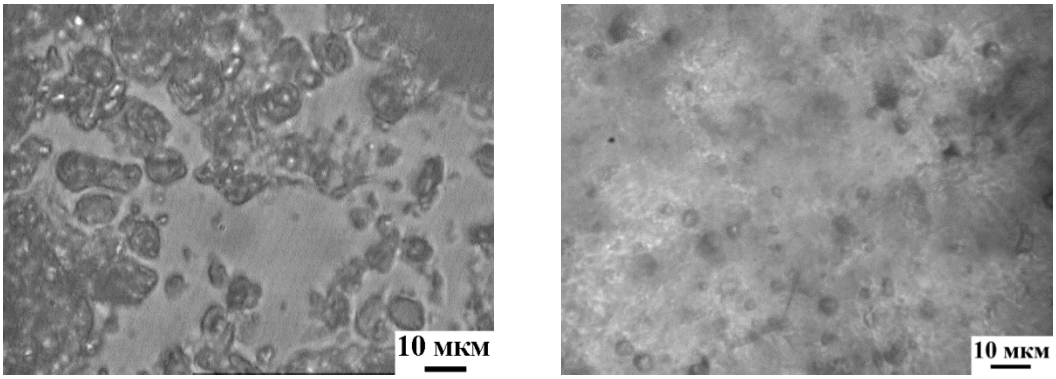
a b

**Fig. 4. Micrographs of the surface of the cleavage of the original polymer (a)
and PC with white soot (b)**

However, considering that the silica agglomerates of aerosil and white soot are structures that are easily destroyed by loading, no significant enhancing effect of their use as a filler of polymer matrices has been obtained [22].

Silica gel in its original form is not often used as a filler for polymers due to the fact that its industrial species have a particle size of 0.1 to 10 mm. Therefore, for further studies, silica gel was ground on a disintegrator (Fig. 5a).

The particles of crushed silica gel in the original form are agglomerated, but in the joint processing with the polymer into the product almost all of these agglomerates are broken (Fig. 5b). Therefore, the use of silica gel as a filler of polymer matrices is the most appropriate of all considered synthetic silica. This fact is confirmed by the previous studies [23].



a **b**

Fig. 5. Micrographs of crushed silica gel particles (a) and the surface of the PC chipped with this filler (b)

However, silica gel produced by industry is not silica with a high level of chemical purity, because it has up to 10 % impurities (oxides, hydroxides, salts, etc.), which can affect the level of PC properties. Therefore, it is interesting to determine the effect of high purity «silica gel» on the polymer matrix and to study the level of physico-mechanical, thermophysical and tribotechnical properties of PC based on them.

The choice of the products and the mode of synthesis of silica gel was carried out in accordance with the previous studies [24] in order to obtain a filler with the maximum developed specific surface area and the maximum number of active «silanol» groups on it.

The main ingredient for producing silica gel with high chemical purity is soluble sodium silicate, which according to «ГОСТ Р 50418-92» has up to 1 % impurities. Distilled water and the aqueous solution of hydrochloric acid («ч.д.а., ГОСТ 3118-77») were also used.

The technology of obtaining silica gel with a high degree of chemical purity was as follows:

– obtaining the hydrogen solution of sodium silicate;

– acidification with aqueous solution of hydrochloric acid to transition of the resulting system to a gel state, by the reaction:

$Na_2SiO_3 + 2HCL \rightarrow SiO_2 + 2NaCl + H_2O$;

– drying, grinding and washing of the resulting gel.

The concentrated hydrogen solution of sodium silicate is obtained by combining it with distilled water at a temperature of 50–55 °C. The resulting solution has up to 20 % Na_2SiO_3 (based on solid product) in water.

Its acidification occurs with 10 % aqueous hydrochloric acid solution, which is fed to the reactor by droplets with constant stirring of the reaction medium. Upon reaching the pH of the resulting solution 5.5 the reaction medium goes into a gel state.

Drying of the gel occurs in a vacuum oven at a temperature of 40–60 °C. It lasts until the complete transition of the gel to a solid state promotes, and stops when the weight loss of the obtained product ends under these conditions. The obtained solid product is ground on a disintegrator according to the method used to obtain a filler from industrial silica gel. The shredded system is washed in distilled heated water to 70 °C for 10 minutes. This allows the reaction by-products (NaCl salt and acid residues) to be washed out of the solids.

The obtained silica of the grade silica gel has a high degree of chemical purity, its particles have a small size and a well-developed surface that allows to use this material as a filler for polymer matrices.

To determine the basic size of the synthesized silica gel it was used a differential histogram of particle size distribution, which was created using micrographs obtained on an electron scanning microscope (Fig. 6). Based on the fact that the particles of silica gel have a spherical shape, their

main calculated size was taken by the diameter. From the obtained histograms is was determined that the largest number of particles (60 %) accounts for the size range from 5 to 10 microns. That is, it can be argued that the main particle size of the obtained "silica gel" lies in this range, which allows to use this material as a filler for polymer matrices.

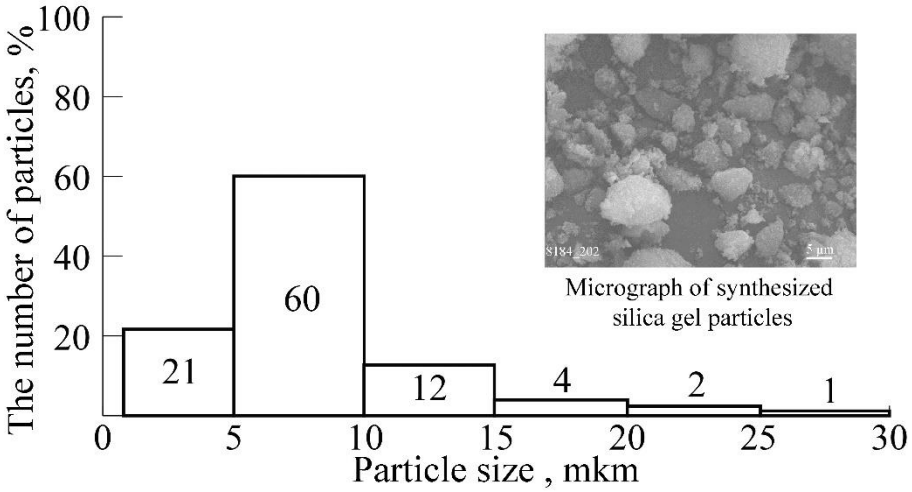


Fig. 6. Histogram of particle size distribution of the synthesized silica gel

From the obtained histograms is was determined that the largest number of particles (60 %) accounts for the size range from 5 to 10 microns. That is, it can be argued that the main particle size of the obtained "silica gel" lies in this range, which allows to use this material as a filler for polymer matrices.

For further studies of the effect of silica gel on the properties of polymer matrices, aromatic polyamide was selected, which belongs to plastics of constructural designation and approaches the level of its properties to low carbon steels [25]. This polymer was filled with industrial and synthesized silica gel. Comparative analysis of indicators of physico-mechanical, thermophysical and tribotechnical properties of the obtained PC is shown in table 2.

Table 2

Physico-mechanical, thermophysical and tribotechnical properties of PC based on aromatic polyamide and silica gel

Properties	The content of silica gel in the PC							
	industrial				synthesized			
	5	10	20	30	5	10	20	30
Density, kg/m^3	1350	1380	1405	1411	1336	1340	1350	1365
Compressive stress at yield σ_y, MPa	242	245	257	245	242	243	266	264
The modulus of elasticity E, MPa	3105	3216	3289	3280	3210	3333	3370	3362
Hardness H, Mpa	219	234	192	183	220	240	200	180
Vicat softening temperature T_{VC}, ^{o}C	272	273	281	285	271	273	283	288
Coefficient of friction f_{TP}	0.33	0.29	0.31	0.33	0.31	0.29	0.30	0.31
Temperature at the friction surface T, ^{o}C	98	92	97	106	90	81	82	84
Intensity of linear wear $I_h \times 10^{-9}$, m/m	57	25	37	62	40	19	34	49

From the results obtained we can conclude that the level of physico-mechanical and thermophysical properties of PC with industrial and synthesized silica gel has no significant differences. Higher density in PC with industrial silica gel is caused by the presence of impurities (oxides, metal hydroxides, etc.) in this filler. The compressive stress at yield and modulus of elasticity, hardness, and Vicat softening temperature in PC with synthesized filler are 5-7% better than in the materials with industrial silica gel. This is due to the better enhancing effect of the synthesized silica gel on the polymer matrix, which is associated with both the physical and chemical interaction of these components of the PC. It should be noted that the tribotechnical

properties of PC with synthesized silica gel are much better than with the industrial ones. This is due to the fact that this filler has less impurities, which in this case adversely affect the friction and wear of the PC during the friction interaction with steel.

It should be noted, that silica gel is 20 times cheaper then aromatic polyamide. It contributes to significant reduction of cost of the obtained PC compared to the initial polymer.

Conclusions

As a result of the work, it was determined that silica is one of the most progressive fillers for PC for constructional purposes, which can not only improve the level of properties of the polymer matrices, but also reduces the cost of manufacturing parts from them.

It was obtained that silica gel has the best reinforcing effect on the polymer matrix among the most common silica, produced by the industry.s It does not create agglomerates that promote to destraction of PC at high loadings, like silica of the brands aerosil and white soot. The technique of synthesis of silica gel with high level of chemical purity is presented.

A comparative analysis of the physico-mechanical, thermophysical and tribotechnical indices of the PC for constructural purposes, based on aromatic polyamide filled with industrial and synthesized silica gel was carried out.

Bibliography

[1] Chiechi R.C. Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling / R.C. Chiechi, R.W.A. Havenith, J.C. Hummelen [et al.] // Materials Today. – 2013. – Vol. 16. – P. 281–289.

[2] Wang H. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices / H. Wang, M. Barrett, B. Duane // Materials Science and Engineering: B – 2018. – Vol. 71 (228). – P. 167–174.

[3] Кабат О.С. Полімерні композиційні матеріали для вузлів тертя космічної та авіаційної техніки / О.С. Кабат, В.І. Ситар, Д.В. Єрмаченок [та інш.] // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки: збірник наукових праць Дніпровського національного університету ім. О. Гончара. – 2017. – Vol. 23. – С. 40 – 48.

[4] Kesarwani S. Polymer composites in aviation sector / S. Kesarwani // International Journal of Engineering Research & Technology – 2017. – Vol. 6 (06). – P. 518–525.

[5] Development and prospects of the application of syntactic foam plastics as heat-shielding materials in space-rocket technologies / A.M. Potapov, A.N. Simbirkina, O.V. Chervakov, V.M. Kisel // Materials Science. – 2016. – Vol. 52(1). – P. 1–8.

[6] Kabat O. Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black / O. Kabat, V. Sytar, K. Sukhyy // Chemistry & chemical technology – 2018. – Vol. 12(3). – P. 326–330.

[7] Itapu B. M. A review in graphene/polymer composites / B. M. Itapu, A. H. Jayatissa // Chemical Science International Journal – 2018. – Vol. 23(3). – P. 1–16.

[8] Gang T. Mechanical properties improvement of carbon fiber-reinforced PTFE composites by PA6 filler dispersion / T. Gang, C. Daofang, W. Dongmei // Polymer-Plastics Technology and Engineering – 2012. – Vol. 51(4). – P. 377–380.

[9] Polymer composites based on a polyarylatesulfone / G. B. Shustov, A. I. Burya, M. A. Grashchenkova, R. A. Shetov // Fibre Chemistry. – 2018. – Vol. 50(1). – P. 57–59.

[10] Developing heat resistant antifriction phenilone based coatings with enhanced adhesion characteristics / V. I. Sytar, A. V. Klimenko, M. V. Burmistr, A. N. Dudka // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35(3). – P. 210–214.

[11] Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.

[12] Multifaceted application of silica nanoparticles. A review / P. Gh. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam // Silicon. – 2019. – Vol. 12(1). – P. 1–18.

[13] Schrader A. M. Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration / A. M. Schrader, , J. I. Monroe, , R. Sheil [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2018. – Vol. 115(12). – P. 2890–2895.

[14] Bokobza L. Natural rubber nanocomposites: a review / L. Bokobza // Nanomaterials – 2019. – Vol. 9(1). – P. 1–21.

[15] Кабат О.С. Полимерные композиционные материалы на основе фторопласта и метод их получения / О.С. Кабат, Б.Г. Харченко, А.Д. Деркач [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2019. – Vol. 3. – P. 116-122.

[16] Salimian S. Silica aerogel–epoxy nanocomposites: understanding epoxy reinforcement in terms of aerogel surface chemistry and epoxy–silica interface compatibility / S.Salimian, Al. Zadhoush, Z. Talebi [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2018. – Vol. 1(8). – P. 4179–4189.

[17] Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers / Kabat, O.S., Kobelchuk, Y.M., Chervakov, D.O., Chervakov, O.V. // Science, Technologies, Innovations. – 2019. – Vol. 2(6). – P. 48–53.

[18] Lee D. W. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications / D. W. Lee, B. R. Yoo // Journal of Industrial and Engineering Chemistry – 2016. – Vol. 38. – P. 1–12.

[19] ГОСТ 18307-78. Белая сажа – Введ. 1979-01-01 – Москва : Изд-во стандартов, 1979. – 13 с.

[20] ГОСТ 14922-77. Аэросил – Введ. 1978-01-01 – Москва: Изд-во стандартов, 1977. – 13 с.

[21] ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия. - Введ. 1977-01-01 – Москва : Изд-во стандартов, 1977. – 13 с.

[22] Кабат О.С. Полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида и высокодисперсных кремнеземов / О.С. Кабат, В.И. Сытар, Н.М. Евдокименко // Полимерный журнал – 2011. – Vol. 4. – P. 37-42.

[23] Кабат О.С. Термостойкие полимерные композиты специального назначения для тяжелонагруженных узлов трения / О.С. Кабат, В.И. Сытар, А.А. Митрохин // Технологические системы – 2017. – Vol. 2(79). – P. 25–33.

[24] Vivero-Escoto J. Silica nanoparticles preparation, properties and uses / J. Vivero-Escoto. – New York: Nova Science Publishers, 2012. – 288 p.
[25] Сытар В.И. Изучение взаимосвязи свойств и строения сополимеров на основе ароматических полиамидов / В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии – 2004. – Vol. 3. – P. 130-132.

References

[1] Chiechi, R.C., Havenith, R.W.A., Hummelen, J.C., Koster, L.J.A., Loi, M.A. (2013). [Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling]. Materials Today, 16, 281–289. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.07.003
[2] Wang, H., Barrett, M., Duane, B. (2018). [Materials and processing of polymer-based electrochromic devices]. Materials Science and Engineering: B., *71* (228), 167–174. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.11.016
[3] Kabat, O. S., Sitar, V.I., Ermachenok, D.V., Davydov, S.O., Ghety, K.V. (2017). [Polimerni kompozycijni materialy dlja vuzliv tertja kosmichnoji ta aviacijnoji tekhniky]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniky: zbirnyk naukovykh pracj Dniprovsjkogho nacionaljnogho universytetu im. O. Ghonchara*, 23, 40– 48. (in Ukraine)
[4] Kesarwani, S. (2017). [Polymer composites in aviation sector]. J. International Journal of Engineering Research & Technology, *6*(06), 518–525. https://doi.org/10.17577/IJERTV6IS060291
[5] Potapov, A.M., Simbirkina, A.N., Chervakov, O.V., Kisel, V.M. (2016). [Development and prospects of the application of syntactic foam plastics as heat-shielding materials in space-rocket technologies]. Materials Science, *52*(1), 1–8. https://doi.org/10.1007/s11003-016-9919-z
[6] Kabat, O., Sytar, V., Sukhyy, K. (2018). [Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black]. Chemistry & chemical technology, *12*(3), 326–330. https://doi.org/10.23939/chcht12.03.326
[7] Itapu, B. M., Jayatissa, A. H. (2018). [A review in graphene/polymer composites]. Chemical Science International Journal, *23*(3), 1–16. https://doi.org/10.9734/CSJI/2018/41031
[8] Gang, T., Daofang, C., Dongmei W. (2012). [Mechanical properties improvement of carbon fiber-reinforced PTFE composites by PA6 filler dispersion]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, *51*(4), 377–380. https://doi.org/10.1080/03602559.2011.639831
[9] Shustov, G. B., Burya, A. I., Grashchenkova, M. A., Shetov, R. A. (2018). [Polymer composites based on a polyarylatesulfone]. Fibre Chemistry, *50*(1), 57–59. https://doi.org/10.1007/s10692-018-9930-2
[10] Sytar, V. I., Klimenko, A. V., Burmistr, M. V., Dudka, A. N. (2014). [Developing heat resistant antifriction phenilone based coatings with enhanced adhesion characteristics]. Journal of Friction and Wear, *35*(3), 210–214. https://doi.org/10.3103/S1068366614030155
[11] Euler, R. (1982). [*Chemistry of silica*]. Moscow: Mir, 1127 p. (in Russian)
[12] Jeelani, P. Gh., Mulay, P., Venkat, R. Ramalingam, C. (2019). [Multifaceted application of silica nanoparticles. A review]. Silicon, 12, 1–18. https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y
[13] Schrader, A. M., Monroe, J. I., Sheil, R., Dobbs, H. A., Keller, T. J., Li, Y., Jain, S., Shell S. M., Israelachvili J. N., Han S. (2018). [Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration]. Proceedings of the National Academy of Sciences, *115*(12), 2890–2895. https://doi.org/10.1073/pnas.1722263115
[14] Bokobza, L., (2019). [Natural rubber nanocomposites: a review]. Nanomaterials, *9*(1), 1–21. https://doi.org/10.3390/nano9010012
[15] Kabat, O.S., Kharchenko, B.G., Derkach, A.D., Artemchuk, V.V., Babenko, V.G. (2019). [Fluoroplastic-based polymer composites and the method for their preparation]. *Questions of chemistry and chemical technology*, 3, 116–122. (in Russian). https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122
[16] Salimian, S., Zadhoush, Al., Talebi, Z., Fischer, B., Winiger, P., Winnefeld, F., Zhao, S., Barbezat, M., Koebel, M. M., Malfait, W. J. (2018). [Silica aerogel–epoxy nanocomposites: understanding epoxy reinforcement in terms of aerogel surface chemistry and epoxy–silica interface compatibility]. ACS Applied Nano Materials, *1*(8), 4179–4189. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00941
[17] Kabat, O.S., Kobelchuk, Y.M., Chervakov, D.O., Chervakov, O.V. (2018). [Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers]. Science, Technologies, Innovations, 2(6), 48–53.
[18] Lee, D. W., Yoo, B. R. (2016). [Advanced silica/polymer composites: Materials and applications]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 38, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.016
[19] State standard of the USSR. (1979). [White Soot. Technical conditions]. (GOST 18307-78). Moskow, Izdatelstvo standartov (in Russian).
[20] State standard of the USSR. (1978). [Aerosil. Technical conditions]. (GOST 14922-77). Moskow, Izdatelstvo standartov (in Russian).
[21] State standard of the USSR. (1977). [Technical silica gel. Technical conditions]. (GOST 3956-76). Moskow, Izdatelstvo standartov (in Russian).
[22] Kabat, O.S., Sytar, V.I., Evdokimenko, N.M. (2011). [Polymer composite materials based on aromatic polyamide and highly dispersed silicas]. *Polymer Journal*, 4, 37–42. (in Russian).
[23] Kabat, O.S., Sytar, V.I., Mitrokhin, A.A. (2017). [Heat-resistant polymer composites for special purposes for heavily loaded friction units]. Technological systems, 4(79), 25–33. (in Russian).
[24] Vivero-Escoto, J. (2012). [Silica nanoparticles preparation, properties and uses]. New York: Nova Science Publishers, 288 p.
[25] Sytar, V.I. (2004). [Studying the relationship between the properties and structure of copolymers based on aromatic polyamides]. *Problems of Chemistry and Chemical Technology*, 3, 130–132. (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 255-263

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 661.665.1.663.584.6

A STUDY OF LIGNIN-FREE RICE HUSK DECOMPOSITION KINETICS

Tatyana V. Hrydnieva*, Yuri E. Sknar, Pavel V. Riabik, Anna O. Liashenko, Oksana V. Demchyshyna

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 3 September 2019; accepted 1 December 2019; available online 21 December 2020

Abstract

The study addresses the problem of using recycled materials for the production of a wide range of diverse products; in this context, the paper investigates the extraction of amorphous silicon (IV) dioxide from rice waste, i.e. rice husk, which differs in its chemical composition from all other cereal crops by a high content of silicon dioxide. Amorphous silicon (IV) oxide is widely used in electronics, medicine, food industry, cosmetology, paintwork materials manufacturing, and other industries. Amorphous silicon(IV) oxide has to meet various requirements, the main ones being amorphous structure, degree of purification, and particle size. A derivatographic method of analysis is used to study the non-isothermal kinetics of rice husk residue thermal decomposition. According to the results of derivatographic, chemical, and phase analyzes, a method for amorphous silicon (IV) oxide extraction by thermal decomposition of rice husk after the lignin removal has been proposed. The values of relative activation energies and the pre-exponential factors of the reactions have been calculated. A mathematical model characterized by a system consisting of three first order differential equations and four algebraic equations has been designed. Through the use of the proposed model, the time response characteristics of the process have been studied.

Keywords: kinetics, rice husk; mechanism; lignin; decomposition; silicon dioxide

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ РИСОВОГО ЛУШПИННЯ ПІСЛЯ ВИДАЛЕННЯ ЛІГНІНУ

Тетяна В. Гриднєва, Юрій Є. Скнар, Павло В. Рябік, Анна О. Ляшенко, Оксана В. Демчишина

ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет»

Анотація

У рамках вирішення проблеми використання вторинної сировини для виробництва широкого спектру різноманітних продуктів, розглядається виділення аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів рисового виробництва – рисового лушпиння, яке відрізняється за своїм хімічним складом від усіх інших злакових культур великим вмістом діоксиду кремнію. Аморфний силіцій (IV) оксид має широкий спектр застосування в електроніці, медицині, харчовій промисловості, косметології, при виробництві лаків і фарб, а також в інших галузях промисловості. До аморфного діоксиду кремнію пред'являються різні вимоги, але основними є аморфна структура, ступінь очищення та розмір частинок. Для вивчення неізотермічної кінетики термічного розкладання залишку рисового лушпиння застосовували дериватографічний метод аналізу. За результатами дериватографічного, хімічного і фазового аналізів запропоновано механізм процесу виділення аморфного силіцій (IV) оксиду шляхом термічного розкладання рисового лушпиння після видалення лігніну. Розраховані значення умовних енергій активації і предекспоненціальних множників реакцій. Побудовано математичну модель, яка описується системою, що складається з трьох диференціальних рівнянь першого порядку і чотирьох алгебраїчних. З її допомогою вивчені тимчасові характеристики процесу.

Ключові слова: кінетика; рисове лушпиння; механізм; лігнін; розкладання; силіцій (IV) оксид

**Corresponding author: e-mail address: tasya.gridneva@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081926

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 255-263

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Татьяна В. Гриднева, Юрий Е. Скнар, Павел В. Рябик, Анна О. Ляшенко, Оксана В. Демчишина

ГВУЗ «Украинский химико-технологический университет»

Аннотация

В рамках решения проблемы использования вторичного сырья для производства широкого спектра разнообразных продуктов, рассматривается выделение аморфного диоксида кремния из отходов рисового производства – рисовой шелухи, которая отличается по своему химическому составу от всех других злаковых культур большим содержанием диоксида кремния. Аморфный диоксид кремния имеет широкий спектр применения в электронике, медицине, пищевой промышленности, косметологии, при производстве лаков и красок, а также в других отраслях промышленности. К аморфному диоксиду кремния предъявляются различные требования, но основными являются аморфная структура, степень очистки и размер частиц. Для изучения неизотермической кинетики термического разложения остатка рисовой шелухи применяли дериватографический метод анализа. По результатам дериватографического, химического и фазового анализов предложен механизм процесса выделения аморфного диоксида кремния путем термического разложения рисовой шелухи после удаления лигнина. Рассчитаны значения условных энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций. Построена математическая модель, которая описывается системой, состоящей из трех дифференциальных уравнений первого порядка и четырех алгебраических. С ее помощью изучены временные характеристики процесса.

Ключевые слова: кинетика, рисовая шелуха, механизм, лигнин, разложение, диоксид кремния

Introduction

One of the important and urgent problems in Ukraine is the disposal of solid wastes and development of environmentally friendly and low-waste technologies of their recycling [1–3]. Large-tonnage, constantly renewable agricultural wastes, namely rice husk (RH) are of great interest. Rice is the most common crop in the world. Rice is grown in more than 100 countries around the world. World rice production is 530 million tons, which corresponds to 110 million tons of rice husk. The countries with the highest level of rice production are China (140 million tons), India (110 million tons), which makes up almost 60% of the global volume. They are followed by Thailand, the Philippines, Brazil, Japan, and Vietnam with lower productivity [4–5]. The total rice production in Ukraine reaches 100 thousand tons/year with 20 thousand tons of rice husk. The use of rice husk allows expanding the raw material resource base, creating an effective, environmentally friendly production for extraction of amorphous silicon(IV) oxide that meets the specified requirements. RH mostly consists of lignin (according to [6–9] ~ 40% mass), cellulose (according to 36% mass) and around 24% mass of silicon(IV) oxide and metal oxides [9; 10]. RH can be used as raw material for amorphous silicon(IV) oxide extraction for various purposes. The advantage of this raw material is its yearly reproducibility and possibility to get valuable components with pre-specified properties [9; 11–16].

The traditional methods of obtaining silicon(IV) oxide from mineral raw materials are multistage and energy-consuming. The extraction of amorphous silicon(IV) oxide from RH reduces energy consumption, and the resulting product has a purity of 99.9 % of the mass. A number of papers [17–23] include the results of experiments on rice husk chemical processing in various process modes. To obtain high purity amorphous silicon dioxide, it is necessary to extract carbon-containing compounds from rice husk.

Thermodynamic research [8] made it possible to determine the operating parameters of the RH heat treatment process (temperature, pressure, the composition of the gaseous phase), which allowed reducing the amount of experimental studies and planning them. However, thermodynamic studies do not allow to determine the temporal characteristics of the process. The purpose of this paper is to study the laws of thermal decomposition of rice husks freed from lignin. Determination of the kinetic parameters of this process in non-isothermal conditions, the establishment of the mechanism of the process of thermal decomposition. Compilation of a mathematical model that fully describes this process.

Experimental

A derivatographic method is used when studying the kinetics of thermal decomposition of rice husks freed from lignin [24; 25]. This method allows applying a complex procedure of concurrent analysis of mass variation curves (TG), and temperature change (DTA). The derivatographic method in line with other methods of the analysis (chemical, and X-ray phase, etc.) allows determining the chemistry of transformations at samples heating and

calculating the reaction activation energy E and the pre-exponential factor k_0. A sample of rice husk was subjected to a derivatographic study, from which lignin was extracted with an alcoholic acid extractant according to the procedure [27]. The composition of the residue after the extraction of lignin and decomposition products during thermal decomposition was determined by size exclusion chromatography using a CHNS / O 2400 Seriesll analyzer. The obtained results are shown in table 1.

Table 1

The elemental composition and ash content of rice husk freed from lignin

Parameter	Symbol, UOM	Actual Value
Ash content, dry basis	A^d,%	31.8
Carbon Mass Content	C^d,%	23.52
Hydrogen Mass Content	H^d,%	4.694
Nitrogen Mass Content	N^d,%	0.28
Oxygen Mass Content	O^d_d,%	39.76

Based on the data given in table 1, a conditional formula of a rice husk molecule, freed from lignin, of the following form was proposed: $C_{1,96}H_{4,64}O_{2,48}N_{0,02}\cdot 0.53SiO_2\cdot 0{,}30H_2O$.

A derivatogram was obtained using a Paulik F.– Paulik J.– Erdey L. system derivatograph in air in the temperature range 20–1000 °C at a heating rate of 0.17 K/s. Statistical processing of the obtained results and mathematical modeling were carried out using standard Mathcad 14 software.

Results and discussion

Fig. 1 shows a derivatogram of RH sample thermal decomposition after the RH lignin removal in air. As one can see in Fig. 1, three peaks are recorded on the thermal image of the sample. The first endoeffect is observed at 102 °C, and two exoeffects correspond to 355 °C and 600 °C respectively. The main organic components of rice husk are cellulose and lignin with burn temperature of 350 °C and 500 °C respectively [28–30]. Therefore, we can make a conclusion that the exoeffects on the derivatogram correspond to the burning of cellulose and some lignin remained unextracted from RH.

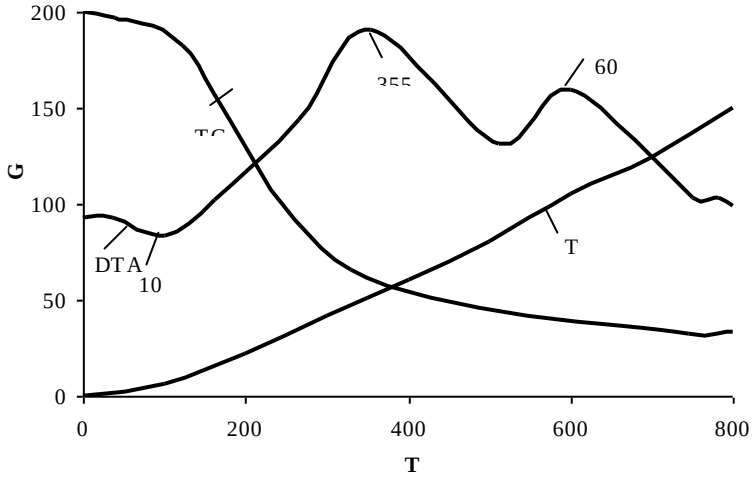


Fig.1. Derivatogram of the thermal decomposition process of a sample of rice husk freed from lignin in air

At 102 °C water is evaporated. Based on the change in the sample mass, the conditional initial rice husk molecule freed from lignin, $C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_{0.02}\cdot 0.53SiO_2\cdot 0.30H_2O$, can be divided into its dehydrated part and water. At 250–530 °C, cellulose thermal oxidative degradation occurs along with formation of product $C_{0.94}H_{2.48}O_{1.88}\cdot 0.53SiO_2$. Then at 530–730 °C, the further thermal degradation of residual carbon-containing components occurs along with silicon(IV) oxide formation. Thus, we can write the following scheme of chemical transformations:

$$C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2\cdot 0.53\ SiO_2\cdot 0.30H_2O \rightarrow C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2\cdot 0{,}53\ SiO_2 + 0.30H_2O \quad (1)$$

$C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2 \cdot 0.53\ SiO_2 + 1.24\ O_2 \rightarrow$
$C_{0.94}H_{2.48}O_{1.88} \cdot 0.53\ SiO_2 + N_2 + 1.08\ H_2O + 1.02CO_2$ (2)

$C_{0.94}H_{2.48}O_{1.88} \cdot 0.53\ SiO_2 + 0.62\ O_2 \rightarrow$
$0.53\ SiO_2 + 1.24\ H_2O + 0.94\ CO_2$ (3)

According to the proposed scheme of decomposition of rice husk free from lignin, with the release of silicon dioxide during chemical transformations, seven components are involved.

We designate them with symbols, as shown in Table 2.

Table 2

Component Symbols

Component	Symbols
$C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2 \cdot 0.53\ SiO_2 \cdot 0.30\ H_2O$	n_1
$C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2 \cdot 0.53\ SiO_2$	n_2
$C_{0.94}H_{2.48}O_{1.88} \cdot 0.53\ SiO_2$	n_3
N_2	n_4
H_2O	n_5
CO_2	n_6
SiO_2	n_7

The mathematical model that corresponds to this process consists of three differential kinetic and four algebraic equations of material balance:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2, \quad (5)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (6)$$

$$n_4 = 0,01 n_1^0 - 0,01 n_1 - 0,01 n_2 \quad (7)$$

$$n_5 = 2,62 n_1^0 - 2,62 n_1 - 2,32 n_2 - 1,24 n_3 \quad (8)$$

$$n_6 = 1,96 n_1^0 - 1,96 n_1 - 1,96 n_2 - 0,94 n_3 \quad (9)$$

$$n_7 = 0,53(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (10),$$

where $k_1 - k_3$ – are the reaction rate constants (1-3), s^{-1};

τ – time, s;

$n_1°$ – the initial number of moles of rice husk freed from lignin;

$n_1 - n_7$– the current number of moles of the corresponding components.

To determine the kinetic parameters of the RH thermal decomposition process after the lignin removal, peaks in the thermal image (Fig. 1) that correspond to reactions (1–3) are determined. The reference temperatures are determined by the bend point on the DTG curve and are as follows: Ts_1 =375 K, Ts_2 =628 K, Ts_3 =823 K.

Arrhenius equation is used to define the specific reaction rate:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11),$$

where *k* – specific reaction rate, c^{-1};

k_0 – pre-exponential factor, c^{-1};

T – varying temperature, K.

Relative activation energy is defined using the following equation:

$$E = tg\beta \cdot RT_S^2 \quad (12),$$

where Ts – reference temperature, K;

tg β – slope of the line made in W*=f(Θ) coordinates.

Equation [31] is used to plot $W^* = \ell n \ell n \frac{W_o - W_k}{W_o - W_\tau}$ against temperature Θ:

$$\ell n \ell n \frac{W_o - W_k}{W_o - W_\tau} = \frac{E \cdot \theta}{RT_S^2} \quad (13),$$

where W_0, Wτ, $W_к$ are the initial, current and final sample mass respectively, g;

E – relative reaction activation energy, J/mol;

R – universal gas constant, R=8.310 J/(mol·K);

θ – temperature difference, taken with an arbitrary step on the derivatogram. For calculations, we accept $\theta_1 = \pm 10$ K, $\theta_2 = \pm 20$K, $\theta_3 = \pm 30^o$K

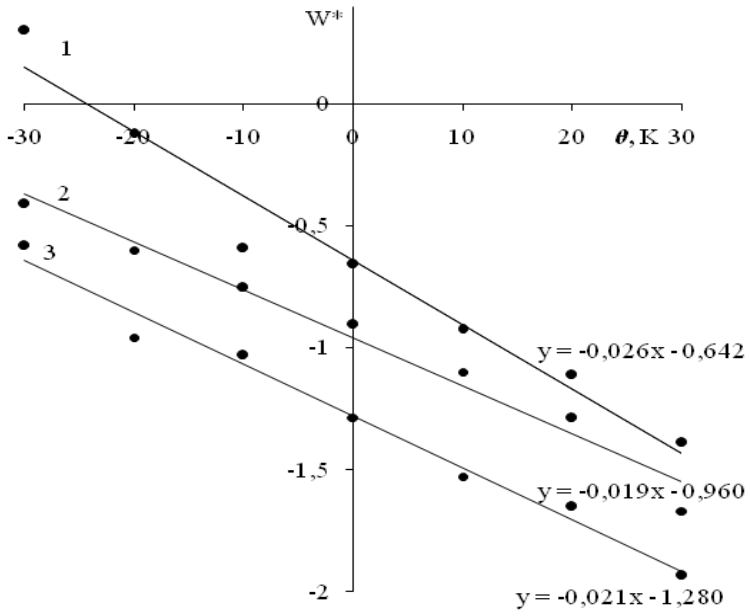


Fig.2. Dependences of W* on the temperature difference θ for reactions (1–3): 1 – for reaction (1) at a temperature Ts_1 =375 K; 2– for reaction (2) at a temperature Ts_2 =628 K; 3– for reaction (3) at a temperature Ts_3 =823K.

Equation [24; 31] is used to define pre-exponential factor k_0:

$$k_0 = \frac{g \cdot E}{RT_S^2 \exp\left(-\frac{E}{RTs}\right)} \quad (14),$$

where g – sample heating rate, K/sec.

The calculated values of E and k_0 are given in Table 3.

Table 3

Kinetic parameters of the process of thermal decomposition of lignin-free rice husk

Chemical Reaction	T, K	Pre-Exponential Factor, k0, c-1	Relative Reaction Activation Energy, E, J/mol
1	375	0.69·102	30.8·103
2	628	1.23·104	62.95·103
3	823	1.00·105	119·103

When solving the system of equations (4–10) using standard Mathcad 14 software, the spatiotemporal properties of the process of thermal decomposition of lignin-free rice husk are determined (Fig. 3).

The proposed mathematical model allows us to calculate the degree of conversion of lignin-free rice husk to silicon (IV) oxide, depending on the temperature of thermal decomposition. The dependence obtained as a result of solving the system of equations (4–10) is shown in Fig. 4 by a solid line.

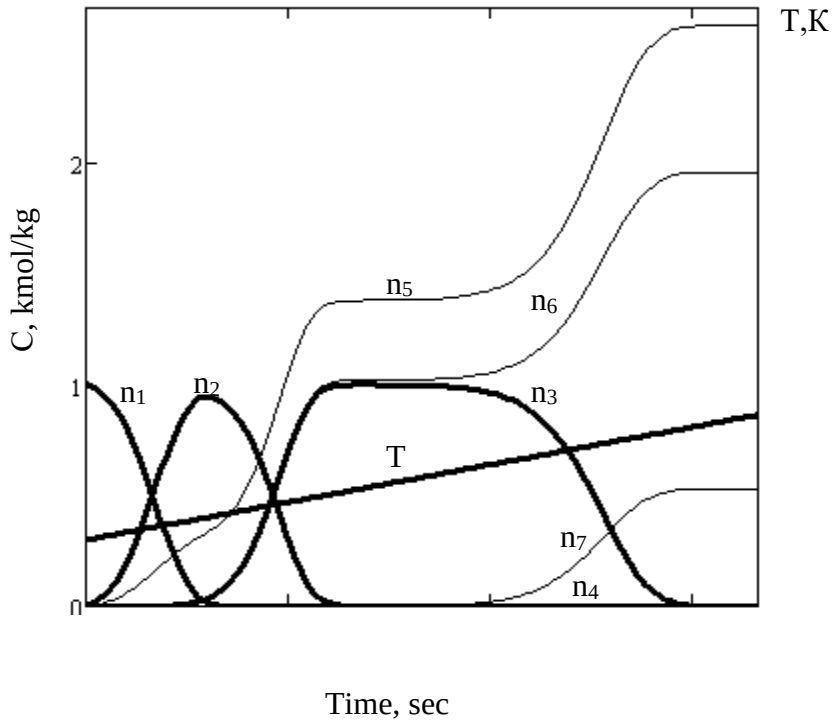
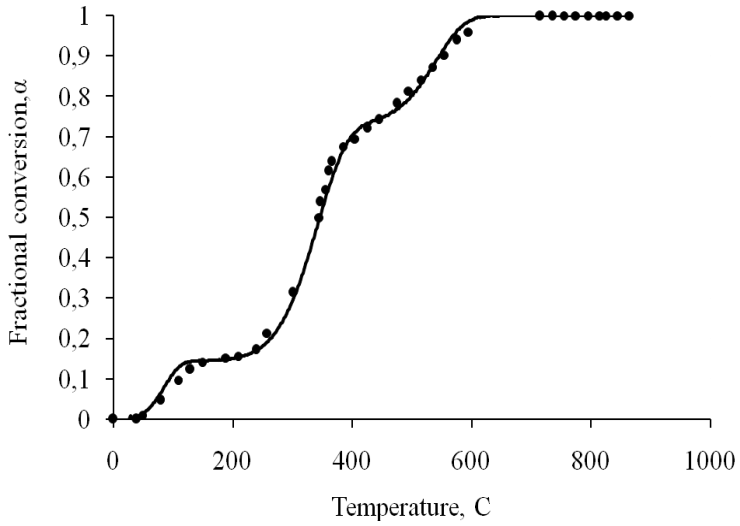


Fig. 3. The ratio of the concentrations of reaction products in the process of thermal decomposition of lignin-free rice husk



— is the calculated curve;
● - experimental values.

Fig. 4. Temperature dependence of the conversion of lignin-free rice husk to silicon(IV) oxide on temperature

The calculation of the degree of conversion on the basis of experimental data was carried out according to the formula:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_s}{W_0 - W_K} \qquad (15)$$

where W_0 – is the initial mass of the sample;
W_S – is the mass of the sample at TS;
W_K – is the final mass of the sample.

The values of the degree of conversion calculated from the experimental data are shown in Fig. 4 by dots.

The proposed mathematical model allows establishing the dependence of the time of formation of silicon(IV) oxide with a degree of conversion equal to unity on the heating rate of rice husk free of lignin. As can be seen from Fig. 5, the minimum time spent on this process with a degree of conversion equal to unity corresponds

to a heating rate of 0.6 K/s. The calculated value is in good agreement with the experimental data.

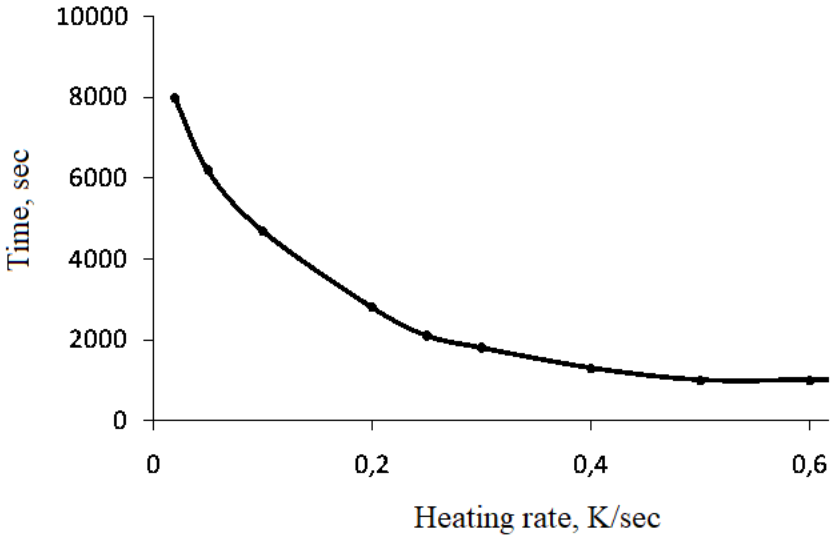


Fig. 5. Dependence of the time for the release of silicon(IV) oxide on the heating rate of a sample of lignin-free rice husk

Consequently, the proposed mathematical model adequately describes the experimental data and can be used in the design of reactors for the processing of lignin-free rice husks in the production of high-purity amorphous silicon(IV) oxide.

Conclusions:

1. Based on the obtained experimental data on the kinetics of thermal decomposition of lignin-free rice husk, the scheme of this process has been established. It has been shown that the formation of silicon(IV) oxide occurs during successive conversions of the conditional molecules $C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2 \cdot 0.53\ SiO_2 \cdot 0.30H_2O$, $C_{1.96}H_{4.64}O_{2.48}N_2 \cdot 0.53\ SiO_2$, $C_{0,94}H_{2,48}O_{1,88} \cdot 0.53\ SiO_2$ at temperatures of 102, 355 and 600 °C.

2. A mathematical model for description of the kinetics of the thermal decomposition of lignin-free rice husks has been developed. The kinetic parameters of the process were obtained and an experimental verification of the adequacy of the proposed model was carried out.

3. It has been shown that the formation of silicon (IV) oxide with a degree of conversion equal to unity occurs at a temperature of 600 °C. A minimum process time of 2000 seconds is provided at a heating rate of at least 0.6 K/s. It is proposed to use the developed mathematical model and the results of experimental studies in the design of reactors for processing lignin-free rice husks in the production of high-purity amorphous silicon(IV) oxide.

Библиографические ссылки

[1] Госпадинова В. И. Использование вторичного сырья рисового производства / В. И. Госпадинова, Т. Л. Коротенко // Рисоводство. – 2010. – N 17. – С. 79 –81.

[2] Дроздник И. Д. Анализ технологических свойств и сырьевой базы альтернативного топлива Украины/ И. Д. Дроздник, Н. И. Борискина, Я. С. Балаева // Углехимический журнал. – 2015. – N 1–2. – С. 12–16.

[3] Hura D.V. Integrated process of obtaining heat and silicon(IV) oxide from siliceous plant materials / D. V. Hura, P. I. Soroka, A. A. Cheremysinova // Chemical and materials engineering. – USA. – 2014. – V. 2, N 3. – P. 72 – 78.

[4] Food and Agriculture Organization of the United Nations. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : http://www.fao.org/faostat/en/#home.

[5] Nguyen N. V. Meeting the challenges of global rice production/ N. V. Nguyen, · A. Ferrero // Paddy Water Environ. – 2006. – Vol.4. – P. 1–9.

[6] Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. –368 с.

[7] Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи / Т. В. Гриднева, А. В. Кравченко, В. Д. Барский, П. В. Рябик // Вісник НТУ ХПІ. Сер. Хім., хім. технол. – 2016. – N 35 (1207). – С. 55-63.

[8] Определение технологических параметров процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства / Т. В Гриднева, А. А Белая, П. И. Сорока, О. А. Тертышный // Збірник наукових праць ОНАХТ. – 2011. – N 39/2. – С. 33-36.

[9] Obtaining of high purity amorphous silicon dioxide from rice husk / T. V. Gridneva A. V. Kravchenko, V. D. Barsky, N. A. Gurevina // Chemistry&Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, N 4. – P. 499-505.

[10] Гордиенко М. А. О выходе продуктов газификации твердого углеродсодержащего сырья /

А. М. Гордиенко // Углехимический журнал. – 2015. – N 1–2. – С.21–25.

[11] Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of purification and processing methods/ I. J. Fernandes, D. Calheiro, Felipe A. L. Sanches [et al.] //Mater. Resear. – 2017. – Vol.20, N 2. – P. 512–518.

[12] The use of the heat-treated rise husk as elastomeric compositions fillers / O. A. Tertyshnyi, V. I. Ovcharov, K. M. Sukhyy, L. A. Sokolova, V. L. Kalinyuk // Voprosy Khimii I khimicheskoi Teknologii. – 2018. – Vol. 3. – P. 79-89.

[13] Generation of high quality biogenic silica by combustion of rice husk and rice straw combined with pre- and post-treatment strategies–a review/ H.B. Dizaji, T. Zeng, I. Hartmann, D. Enke [et al.] //Apll. Sci. – 2019. – Vol. 9 (1083). – P. 1–27.

[14] Costa J. A. S. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes / J. A. S. Costa, C. M. Paranhos // J Clean Prod. – 2018. – Vol. 192. – P. 688–697.

[15] Effective and highly recyclable ceramic membrane based on amorphous nanosilica for dye removal from the aqueous solutions/ G.M.K. Tolba, A.M. Bastaweesy, E. A. Ashour [et al.] //Arab. J. Chem. – 2016. – Vol. 9. – P. 286–296.

[16] Hossain Sk. S. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review / Sk. S. Hossain, L. Mathur, P. K. Roy// J. As. Cer. S. – 2018. – Vol. 6, N4. – P. 299-313.

[17] Kalapathy U. A simple method for production of pure silica from rice hull ash/ U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz// Bioresource Tech. – 2000. – Vol. 73. – P. 257–262.

[18] Todkar B. S. Extraction of silica from rice husk / B. S. Todkar, On. A. Deorukhkar, Sat. M. Deshmukh // International Journal of Engineering Research and Development. – 2016. – Vol. 12, N3. – P. 69–74.

[19] High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method / R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. Kannan // Journal of Experimental Nanoscience. – 2014. – Vol. 20, N3. – P. 272–281.

[20] Liou T.-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk / T.-H. Liou // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. A364. – P.313–323.

[21] Bakara, R. Abu. Production of high purity amorphous silica from rice husk/ R. Abu. Bakara, R. Yahyaa, S. N. Gana // Procedia Chemistry. – 2016. – Vol.19. – P. 189 – 195.

[22] Real C. Preparation of silica from rice husks/ C. Real, Maria D. Alcala, Jose M. Criado // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol.79, N8. – P. 2012–2016.

[23] Gu, S. Kinetic study on the preparation of silica from rice husk under various pretreatments/ S. Gu, J. Zhou, Z. Luo [et al.] // J Therm Anal Calorim. – 2015. – Vol.119. – P. 2159–2169.

[24] Исследование процесса экстракции лигнина спиртовым екстрагентом / Т. В. Гриднева, П. И. Сорока, О. А. Тертышный, Е. С. Смирнова, П. В. Рябик // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – N 6. – С. 212–214.

[25] Уэндланд У. Термические методы анализа / У. Уэндланд.– М.: Мир, 1978.– 526 с.

[26] Zako J. Kinetic Analysis of TG-data. Thermal decomposition of calcium carbonate / J. Zako, H. E. Arzt // Ibid. – 1974.– N6.– P. 651–656.

[27] Исследование кинетики процессов получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи / Т. В. Гриднева, А. А. Белая, П. И. Сорока [и др.] // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2010. – Т.2, N.37 – С.4–8.

[28] Боголицын К. Г. Физическая химия линина : монографія / К. Г. Боголицын, В. В Лунин – М.: Академкнига, 2010.– 489 с.

[29] Neish A. C. Coumarins, phenylpropanes and lignin. Plant biochemistry / J. Bonner and J. E. Varner Eds. – New York: Academic Press, 1965. – Chapter 23. – Sec. VI. – 581 p.

[30] Sestak J. The studies of heterogeneous processes by thermal analysis / J. Sestak, V. Satavo, W. W. Wendlandt // Thermochim. acta. – 1973.– Vol. 7, N5. – P. 333–356.

[31] Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / В. Д. Пархоменко, П. И. Сорока, Л. А. Голубков, П. В. Липатов. – К.: Наук. думка,1988.– 152 с.

References

[1] Hospadynova, V. Y., Korotenko T. L. (2010). [Using recycled rice]. *Rysovodstvo – Rice-growing,* (17), 79 –81. (in Russian).

[2] Drozdnik, I.D. Boriskina, N.I., Balaeva J.S. (2015). [Analysis of technological properties and raw material base of alternative fuel of Ukraine]. *Uglehimicheskiy zhurnal – The Coal- Chemical Journal.,* (1-2), 12–16. (in Russian).

[3] Hura, D.V. Soroka, P.I., Cheremysinova, A.A. (2014). Integrated process of obtaining heat and silicon(IV) oxide from siliceous plant materials. *Chemical and materials engineering*, 2(3), 72 – 78.

[4] Food and Agriculture Organization of the United Nations. http://www.fao.org/faostat/en/#home.

[5] Nguyen, N. V., Ferrero, A. (2006). Meeting the challenges of global rice production. *Paddy Water Environ*, 4, 1–9. http://dx.doi.org/ 10.1007/s10333-005-0031-5

[6] Nikitin, V.M., Obolenskaya, A.V., Schegolev, V. P. (1978). [*Chemistry of wood and cellulose*]. Moskow, USSR: Lesnaya promyishlennost (in Russian).

[7] Hrydnieva, T.V., Kravchenko, A.V., Barskyi, V.D., Riabyk, P.V. (2016) [Production of high purity amorphous silica from rice husk]. *Visnyk NTU KhPI – Bulletin of NTU KhPI Ser. Chem., Chem.Eng,* (35/1207), 55–63. (in Russian)

[8] Hrydnieva, T. V., Belaia, A. A, Soroka, P. I. Tertyshnyi, O. A., Volkova, S. A. (2011) [Determination of technological parameters of the process for obtaining silicon-containing compounds from rice waste]. *Zbirnyk naukovykh prats ONAKhT. – Digest scien. works ONAKhT,* (39/2), 33–36. (in Russian).

[9] Gridneva, T. V., Kravchenko, A. V., Barsky, V. D., Gurevina, N. A. (2016). Obtaining of high purity amorphous silicon dioxide from rice husk. *Chem. and Chem. Techn. 10*(4), 499–505. http//dx.doi.org/10.23939/chcht10.04.499

[10] Gordienko, M. A. (2015). [On the yield of gasification products of solid carbon-containing raw materials]. *Uglehimicheskiy zhurnal – The Coal- Chemical Journal,* (1–2), 21–25. (in Russian).

[11] Fernandes, I. J., Calheiro, D., Sanches, F.A. L., Camacho, Al. La. D., Rocha, T. L. A de C., Moraes, C. Al. M., Sousa, V. C. (2017). Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of

purification and processing methods. *Mater. Resear.,* 20(2), 512–518. http//dx.doi.org/10.1590/1980-5375-MR-2016-1043

[12] Tertyshnyi, O. A., Ovcharov, V. I., Sukhyy, K. M., Sokolova, L. A., Kalinyuk, V. L. (2018). The use of the heat-treated rise husk as elastomeric compositions fillers. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology,* (3), 79–89 (in Russian).

[13] Dizaji, H. B., Zeng, T., Hartmann, I., Enke, D., Schliermann, T., Lenz, V., Bidabadi, M. (2019). Generation of high quality biogenic silica by combustion of rice husk and rice straw combined with pre- and post-treatment strategies–a review. *Apll. Sci*., *9* (1083), 1–27. http//dx.doi.org/10.3390/app9061083

[14] Costa, J. A. S., Paranhos, C. M. (2018). Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *J Clean Prod.,* 192, 688–697. http//dx.doi.org /10.1016/j.clipro. 2018.05.028

[15] Tolba, G M. K., Bastaweesy, A. M, Ashour, E. A., Abdelmoez, W., Khalil, K. A., Barakat, N. A. M. (2016). Effective and highly recyclable ceramic membrane based on amorphous nanosilica for dye removal from the aqueous solutions. *Arab. J. Chem.,* 9, 286–296. http//dx.doi.org/10.1016/j.arabje.2015.05.009

[16] Hossain, Sk S., Mathur, L., Roy, P. K. (2018). Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *J. As. Cer. S.,* 6(4), 299–313. http//dx.doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210

[17] Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. (2000). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Tech.,* 73, 257–262. https://www.researchgate.net/publication/222567714

[18] Todkar, B.S., Deorukhkar, On. A., Deshmukh, Sat. M. (2016). Extraction of silica from rice husk. International. *Journal of Engineering Research and Development,* 12(3), 69–74.

[19] Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., Kannan, N. (2014) High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. *Journal of Experimental Nanoscience,* 9(3) 272–281. http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2012.656709

[20] Liou, T.-H. (2004). Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering,* A364, 313–323. http://dx.doi.org/10.1016/ j.msea. 2003.08.045

[21] Bakara, R. Abu., Yahyaa, R., Gana, S. N. (2016). Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chemistry,* 19, 189 – 195. http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092

[22] Real, C., Alcala, Maria D., Criado, Jose M. (1996). Preparation of silica from rice husks. *J. Am. Ceram. Soc*., *79*(8) 2012–2016.

[23] Gu, S., Zhou, J., Luo, Z., Wang, Q., Shi, Z. (2015). Kinetic study on the preparation of silica from rice husk under various pretreatments. *J Therm Anal Calorim.,* 119, 2159–2169. http//dx.doi.org/10.1007/s10973-014-4219-z

[24] Hrydnieva, T.V., Soroka, P.I., Tertyshnyi, O.A., Smirnova, H.S., Riabyk, P.V. (2007). [Investigation of the lignin extraction process with an alcohol extractant]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology,* (6), 212–214. (in Russian).

[25] Uendland, U. (1978). [*Thermal Analysis Methods*], Moskow, USSR: Mir. (in Russian).

[26] Zako, J., Arzt, H. E. (1974). Kinetic Analysis of TG-data. Thermal decomposition of calcium carbonate. *Ibid.,* (6), 651–656.

[27] Hrydnieva, T. V., Belaia, A. A, Soroka, P. I. Tertyshnyi, O. A., Volkova, S. A. (2010). [Study of the kinetics of processes for producing silicon-containing compounds from rice husk]. *Zbirnyk naukovykh prats ONAKhT. – Digest scien. works ONAKhT,* 2(37), 4–8. (in Russian).

[28] Bogolitsin, K. H., Lunin, V. V. (2010). [*Physical chemistry of lignin*]. Moskow, Russian Federation: Akademkniga. (in Russian).

[29] Neish, A. C. (1965) *Coumarins, phenylpropanes and lignin. Plant biochemistry* In J. Bonner, J. E. Varner (Eds.). New York, USA: Academic Press.

[30] Sestak, J., Satavo, V., Wendlandt, W.W. (1973). The studies of heterogeneous processes by thermal analysis. *Thermochim. acta.,* 7(5), 333–356.

[31] Parhomenko, V. D., Soroka, P. I., Golubkov, L. A., Lipatov, P. V. (1988). [*Obtaining ferrite powders in the flows of high-temperature coolants*]. Kiev, USSR: Nauk. dumka. (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 264-275

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 547.79:543.061

IMPACT OF SUBSTITUENTS OF VARIOUS NATURE AT C-3 AND C-5 OF 4*H*-1,2,4-TRIAZOLE ON COMPOUNDS' BEHAVIOR UNDER THE CONDITIONS OF GC-MS ANALYSIS

Anatolii I. Yaroshenko*,[1] Tamara V. Panasenko,[2] Yevhen S. Pruhlo[1]

[1]*Zaporizhzhia State Medical University, 26 Maiakovskoho Ave, Zaporizhzhia, 69035, Ukraine*

[2]*Zaporizhzhia National University, 66 Zhukovskoho Str., Zaporizhzhia, 69600, Ukraine*

Received 2 May 2019; accepted 5 November 2019; available online 21 December 2020

Abstract

Pharmaceutical products require appropriate quality control, which comprises a set of tests aimed at the determination of assays of the substances. Chromatographic methods are one of the most abundant analytical methods applied in routine analyses of pharmaceuticals. Information on the behavior of the compounds under certain analytical conditions is valuable in the process of analytical method development. This work was aimed at revealing the impact of substituents of various natures at two positions of triazole ring on the behavior of new 3-thio-1,2,4-triazoles under GC-MS conditions and evaluating the applicability of GC-MS method for the analysis of these compounds. Gas chromatography was used in combination with mass spectrometry. New 1,2,4-triazole derivatives were obtained at the Department of Natural Sciences for International Students and Toxicological Chemistry of Zaporizhzhia State Medical University. For the experiment, two groups of compounds were formed, each having different substituents at C-3 and C-5 of triazole molecule, respectively. The analysis was held using Agilent 7890B GC system coupled with Agilent 5977B mass selective detector. Compounds were separated on a non-polar column. The following parameters were assessed and compared for identification and study of chromatographic behavior of the compounds: mass spectra, retention times, symmetry factors, and relative responses (against reference compound). It was shown that there is no direct relation between melting point and retention time; instead, the nature of substituents significantly affects the chromatographic behavior. The strongest response belongs to compounds that have phenyl moiety at C-5 and alkyl substituent attached through thiol group at C-3 of the triazole ring. Thiophen-2-yl and methyl at C-5, as well as acetate and ester groups attached through thiol group at C-3 of the cycle, decrease chromatographic response. GC-MS can be applied for the analysis of biologically active 1,2,4-triazoles, though with several limitations. The higher the polarity of the compound, the worse the response and peak shape; these circumstances complicate GC-MS analysis of 1,2,4-triazole derivatives. Apart from providing information on physicochemical properties of the compounds, the obtained experimental data provide some valuable insights into permeability of the new triazole derivatives through biological membranes, which could be useful in drug design.

Keywords: gas chromatography; mass spectrometry; heterocyclic compounds; 1,2,4-triazole derivatives; retention time; response; peak area; symmetry factor; melting point; polarity.

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ У 3- ТА 5-МУ ПОЛОЖЕННЯХ 4*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛУ НА ПОВЕДІНКУ ПОХІДНИХ В УМОВАХ ГХ-МС-АНАЛІЗУ

Анатолій І. Ярошенко*,[1] Тамара В. Панасенко,[2] Євген С. Пругло[1]

[1]*Запорізький державний медичний університет, пр. Маяковського, 26, Запоріжжя, 69035, Україна*

[2]*Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66, Запоріжжя, 69600, Україна*

Анотація

Інформація про поведінку сполук у певних умовах аналізу може бути корисною при розробці аналітичних методик. Дослідження було направлене на визначення впливу замісників різної природи у двох положеннях триазольного кільця на поведінку нових 3-тіо-1,2,4-триазолів в умовах ГХ-МС. Застосували метод газової хроматографії у поєднанні з мас-спектрометрією. Для експерименту було сформовано дві групи речовин, кожна з яких мала різні замісники у 3- та 5-му положенні триазольного циклу відповідно. Аналіз проведений використовуючи газовий хроматограф Agilent 7890B із одноквадрупольним мас-спектрометричним детектором Agilent 5977B. Речовини були розділені на неполярній колонці. Для ідентифікації та дослідження хроматографічної поведінки отримали та порівняли такі параметри: мас-спектр, час утримування, фактор симетрії піка та відносний відгук (до речовини-стандарту). Показали, що між температурою плавлення та часом утримування похідних 1,2,4-триазолу прямої залежності немає;

**Corresponding author: tel.: +380953185017; e-mail: brokendd13@yahoo.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081927

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 264-275

хроматографічна поведінка сполук значним чином залежить від природи замісника. Встановили, що найвищий відгук мають сполуки, які містять фенільний радикал у 5-му положенні та алкільний замісник, приєднаний через тіогрупу у 3-му положенні триазольного циклу. Тіофен-2-іл та метил у 5-му положенні, а також карбоксильна та естерна групи, приєднані через сульфур у 3-му положенні циклу, знижують хроматографічний відгук. Таким чином, полярність ускладнює аналіз похідних 1,2,4-триазолу за допомогою ГХ-МС.

Ключові слова: газова хроматографія; мас-спектрометрія; гетероциклічні сполуки; похідні 1,2,4-триазолу; час утримування; відгук; площа піка; фактор симетрії; температура плавлення; полярність.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В 3- И 5-М ПОЛОЖЕНИЯХ 4*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ В УСЛОВИЯХ ГХ-МС-АНАЛИЗА

Анатолий И. Ярошенко*,[1] Тамара В. Панасенко,[2] Евгений С. Пругло[1]

[1]*Запорожский государственный медицинский университет, пр. Маяковского, 26, Запорожье, 69035, Украина*

[2]*Запорожский национальный университет, ул. Жуковского, 66, Запорожье, 69600, Украина*

Аннотация

Информация о поведении веществ в определённых условиях анализа может оказаться полезной при разработке аналитических методик. Исследование было направлено на определение влияния заместителей различной природы в двух положениях триазольного кольца на поведение новых 3-тио-1,2,4-триазолов в условиях ГХ-МС. Использовали метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Для эксперимента было сформировано две группы веществ, каждая из которых имела разные заместители в 3- и 5-м положении триазольного цикла соответственно. Анализ проведен с использованием газового хроматографа Agilent 7890B с одноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B. Соединения разделены на неполярной колонке. Для идентификации и исследования хроматографического поведения получили и сравнили следующие параметры: масс-спектр, время удерживания, фактор симметрии пика и относительный отклик (к веществу-стандарту). Показали, что между температурой плавления и временем удерживания производных 1,2,4-триазола прямой зависимости нет; хроматографическое поведение значительным образом зависит от природы заместителя. Установили, что наиболее высокий отклик принадлежит соединениям, которые имеют фенильный радикал в 5-м положении и алкильный заместитель, присоединённый через тиогруппу в 3-м положении триазольного цикла. Тиофен-2-ил и метил в 5-м положении, а также карбоксильная и сложноэфирная группы, присоединённые по сере в 3-м положении, снижают хроматографический отклик. Таким образом, полярность осложняет анализ производных 1,2,4-триазола с помощью ГХ-МС.

Ключевые слова: газовая хроматография; масс-спектрометрия; гетероциклические соединения; производные 1,2,4-триазола; время удерживания, отклик; площадь пика; фактор симметрии; температура плавления; полярность.

Introduction

Heterocyclic compounds garner more and more attention within the scientific community due to their broad spectrum of biological activities. Triazoles, heterocyclic systems that contain three atoms of nitrogen, are one of such substances. Some of the structures that include 1,2,4-triazole have already found applications in medicine and agricultural chemistry. In this way, anastrozole is used as cancer treatment, and in particular, as breast cancer medication [1]; fluconazole is an antifungal drug [2]; rizatriptan is used to mitigate migraine and headache [3]; myclobutanil is a fungicide that has low carcinogenicity [4]. However, these compounds have one common feature: they do not contain a 1,2,4-triazole ring as a central system but feature it as a side substituent of the main structure.

Drugs, in which 1,2,4-triazole cycle is the central structural component, are currently of high scientific and commercial interest due to wide range of properties they possess [5]. Scientists from various research laboratories across the globe are actively searching for new 1,2,4-triazoles that exhibit antimicrobial, antifungal, antiviral, diuretic, anti-inflammatory, and other types of biological activities [6]. Therefore, many of these heterocyclic compounds are potential medicinal products.

An important step in the production of pharmaceuticals is a pertinent quality control. Gas chromatography (GC) coupled to mass spectrometric (MS) detection is a powerful research tool for many classes of compounds. However, GC has one significant limitation: analytes must be volatile enough to be detected by the instrument. Majority of biologically active compounds have high molecular weight due to presence of phenyl and alkyl groups as well as heterocyclic substituents [6]. Various groups alter physicochemical properties of 1,2,4-triazoles in different ways, which affects GC-MS results. That is why studying the possibility of application of this hyphenated analytical method for qualitative and quantitative determination of 3-thio-1,2,4-triazole derivatives that contain various substituents is of high significance.

There is no universal method for the determination of 1,2,4-triazole derivatives. The

most popular approaches to their analysis include high-performance liquid chromatography (HPLC), GC-MS, and spectrophotometry. Only a few chromatographic methods have been officially proposed for triazole analysis. In this way, antifungal drug fluconazole that may be present in serum and amniotic fluid in animals is analyzed using GC-MS [7]; this method is also proposed for determination of impurities in rizatriptan [8]. However, due to high molar weight and polarity of 1,2,4-triazoles, HPLC continues to be the most used method for their analysis [9; 10; 11; 12]. Apart from that, researchers also suggest studying the effect of various substituents on antioxidant activity of 1,2,4-triazoles using spectrophotometry method [13]. In our work, the attempt to determine the effect of substituents at C-3 and C-5 of 3-thio-1,2,4-triazole on chromatographic behavior is made for the first time.

Results and discussion

The results of this investigation are based on chromatograms obtained during the analysis of new 3-thio-1,2,4-triazoles. The results of GC-MS, specifically the retention times t_R, peak areas A and peak symmetries A_S along with mass spectra of the compounds in RRX group, are given in Table 1, XRR group – in Table 2.

Table 1

GC-MS results for the RRX group

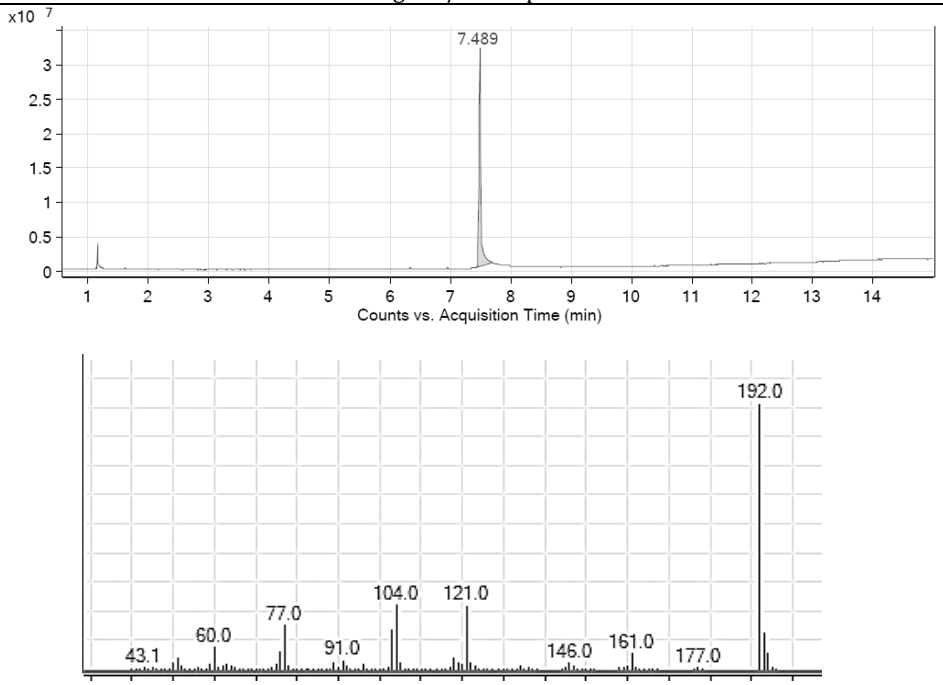
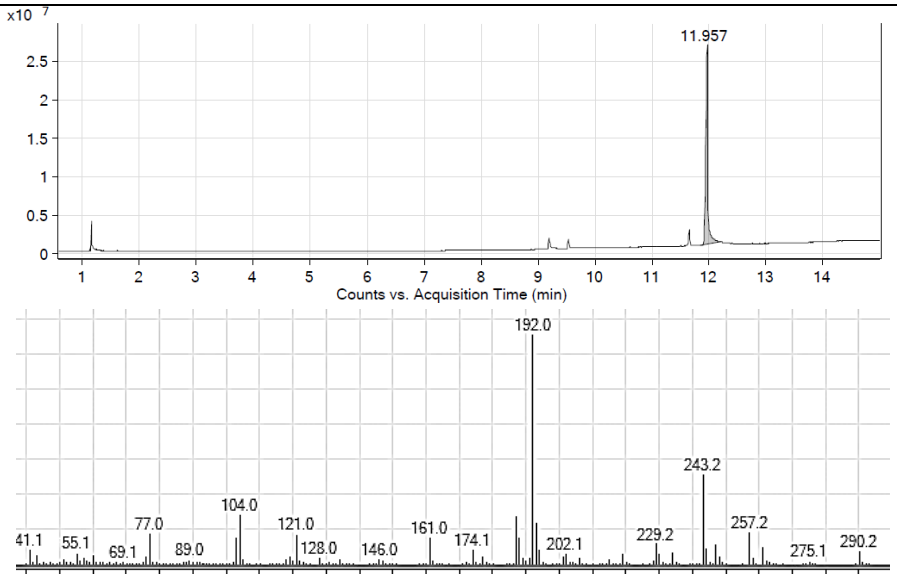
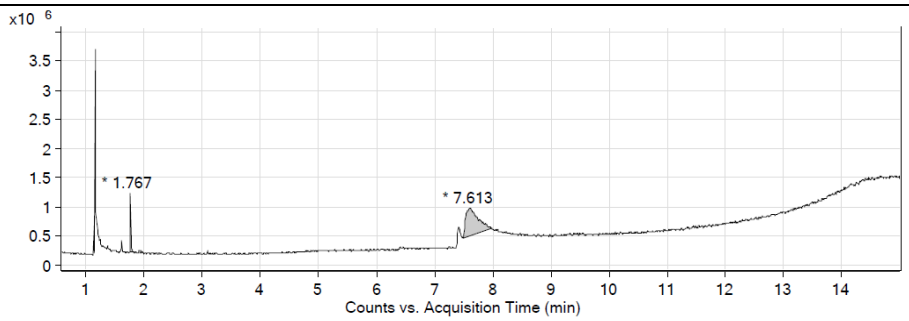
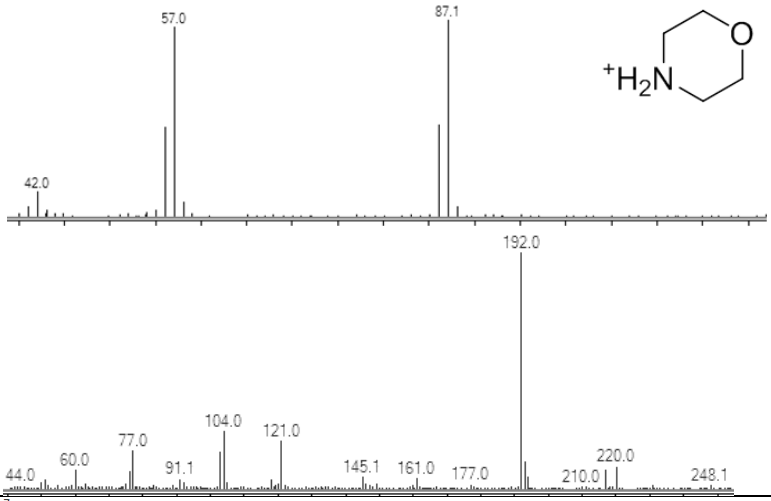
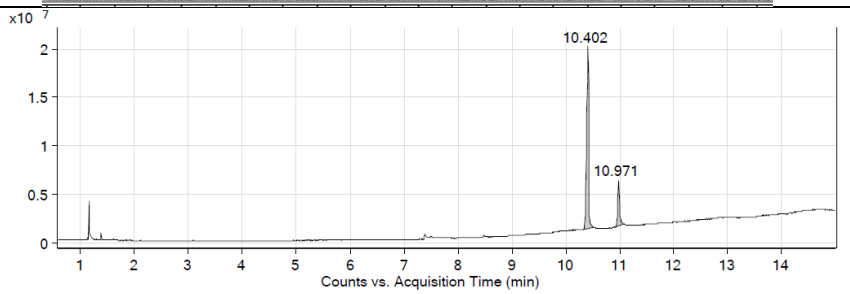
Chromatogram/Mass spectrum	Information
	Compound **1a** [ST] "-thiol" t_R = 7.489 A = 69158736 $A_{\%}$ = 100% A_S = 1.00 $A_{S\%}$ = 100%
	Compound **1b** "-(thio)heptyl" t_R = 11.957 A = 75391344 $A_{\%}$ = 109% A_S = 1.67 $A_{S\%}$ = 167%

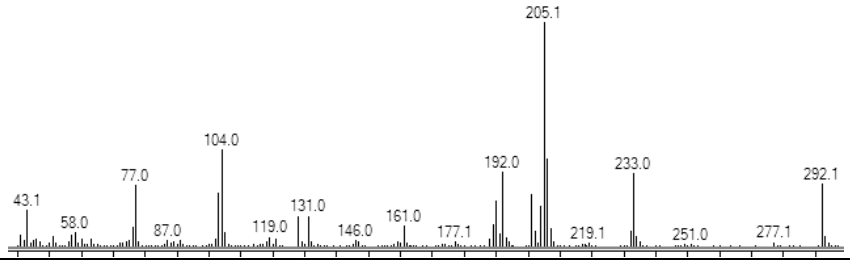
Table 1





Compound **1c**
"morpholinium"
t_{R1} = 1.767
A_1 = 876101
"-(thio)acetate"
t_{R2} = 7.613
A_2 = 8404085
$A_{\%2}$ = 12%
A_S = ---
$A_{S\%}$ = ---





Compound **1d**
"-(thio)ester"
t_R = 10.402
A = 18745763
$A_{\%}$ = 27%
A_S = 1.67
$A_{S\%}$ = 167%

Table 2

GC-MS results for the XRR group

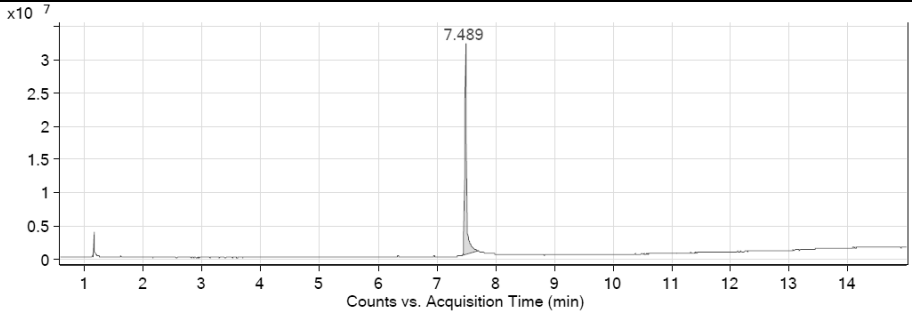
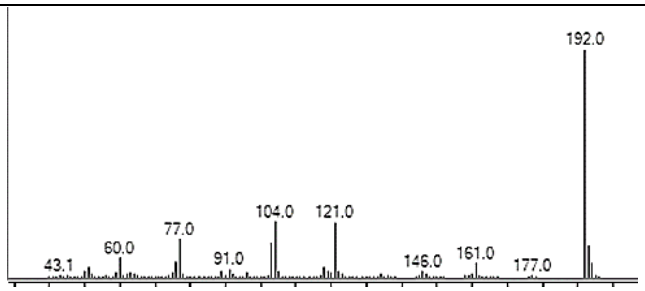
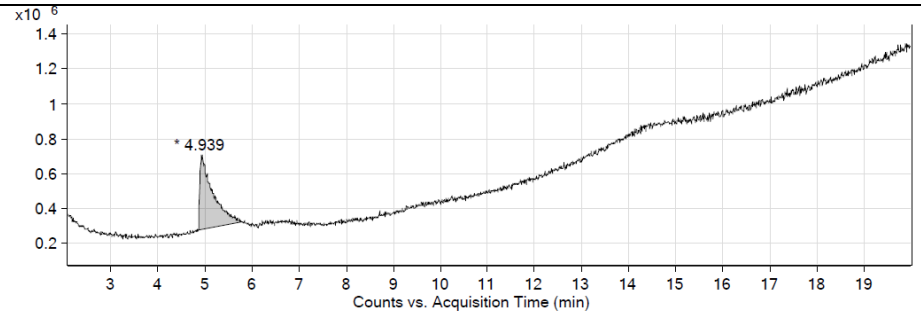
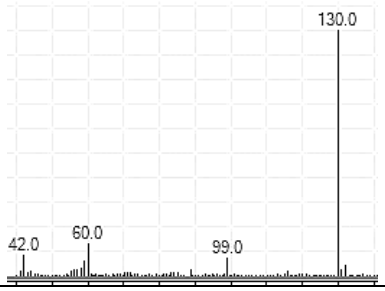
Chromatogram/Mass spectrum	Information
	Compound **1a** "-phenyl" t_R = 7.489 A = 69158736 $A_{\%}$ = 100% A_S = 1.00 $A_{S\%}$ = 100%

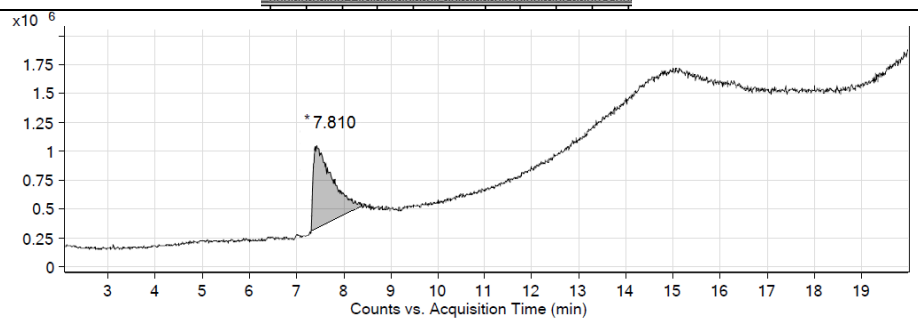
Table 2



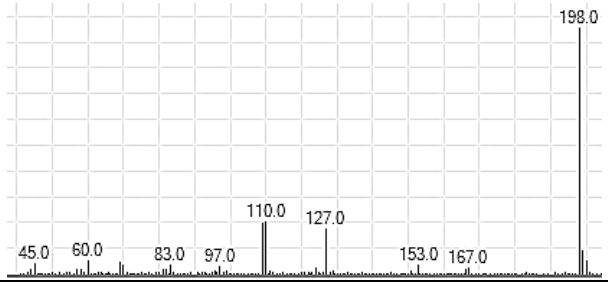


Compound **2a**
"-methyl"
t_R = 4.939
A = 8043863
$A_{\%}$ = 12%
A_S = ---
$A_{S\%}$ = ---





Compound **3a**
"-thiophen-2-yl"
t_R = 7.810
A = 12228575
$A_{\%}$ = 18%
A_S = ---
$A_{S\%}$ = ---



All three compounds of RRX group appeared on the corresponding chromatograms. The best response belonged to compounds **1a** and **1b** (thiol and (thio)alkyl, respectively), the worst belonged to compound **1c.** For all compounds, the mass-to-charge ratios matched molecular weights of the corresponding compounds; compound **1c** was identified based on two peaks on the chromatogram that corresponded to morpholin-4-ium cation and acidic residue.

All compounds of XRR group appeared on all corresponding chromatograms as well. Only compound **1a** (5-phenyl derivative) produced sufficient peak area and appropriate symmetry. Peak areas of compounds **2a** and **3a** (5-methyl and 5-thiophen-2-yl derivative, respectively) turned out to be 5-10 times lower than peak area

of standard compound. That is why symmetry factors for these peaks were not evaluated. Molecular peaks on the corresponding mass spectra matched molecular weights of all compounds in this group.

The relationship "retention time *vs.* substituent" was plotted based on data provided in Tables 1 and 2; the relationship "response *vs.* substituent" was plotted using values for relative peak areas $A_{\%}$. All corresponding relations are depicted in Figures 1, 2, 3, and 4. Molecular weights of the derivatives are given in parentheses along with designations of the corresponding substituents. Melting points (T_{mp}) of the compounds are also reflected in all graphs.

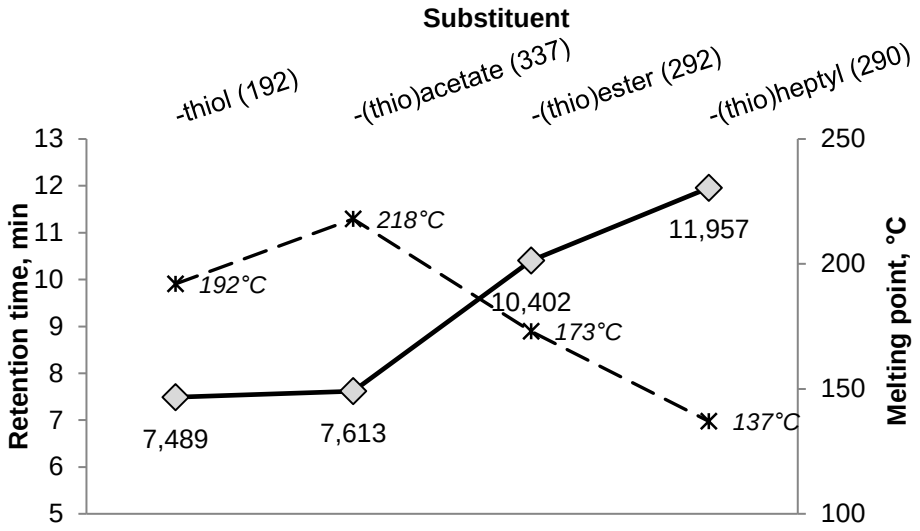


Fig. 1. The relationship between the nature of substituent at C-3 of the triazole ring and retention time (RRX group)

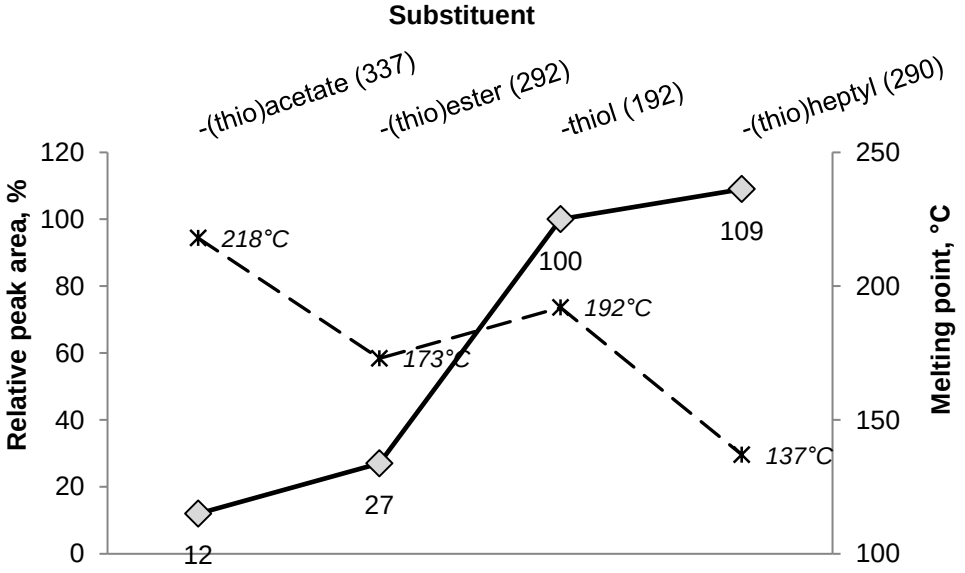


Fig. 2. The relationship between the nature of substituent at C-3 of the triazole ring and relative response (RRX group)

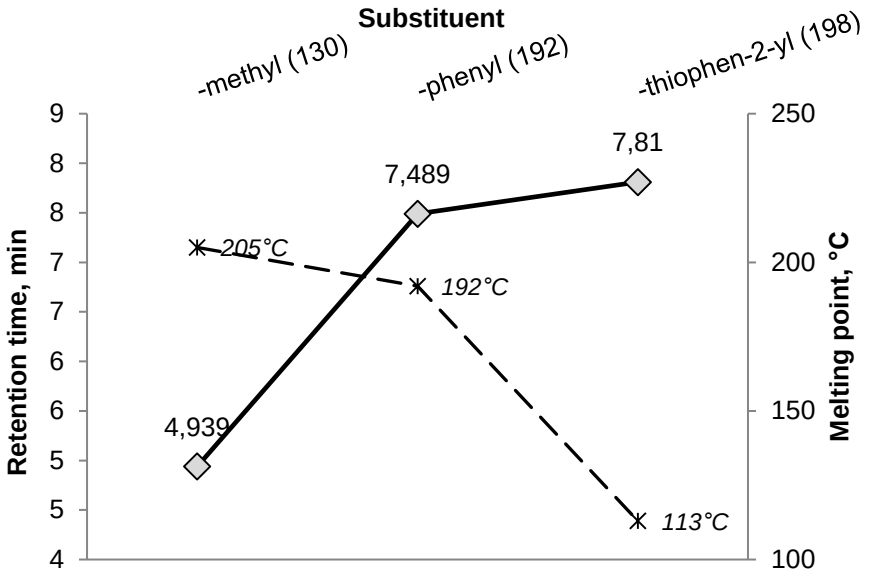


Fig. 3. The relationship between the nature of substituent at C-5 of the of triazole ring and retention time (XRR group)

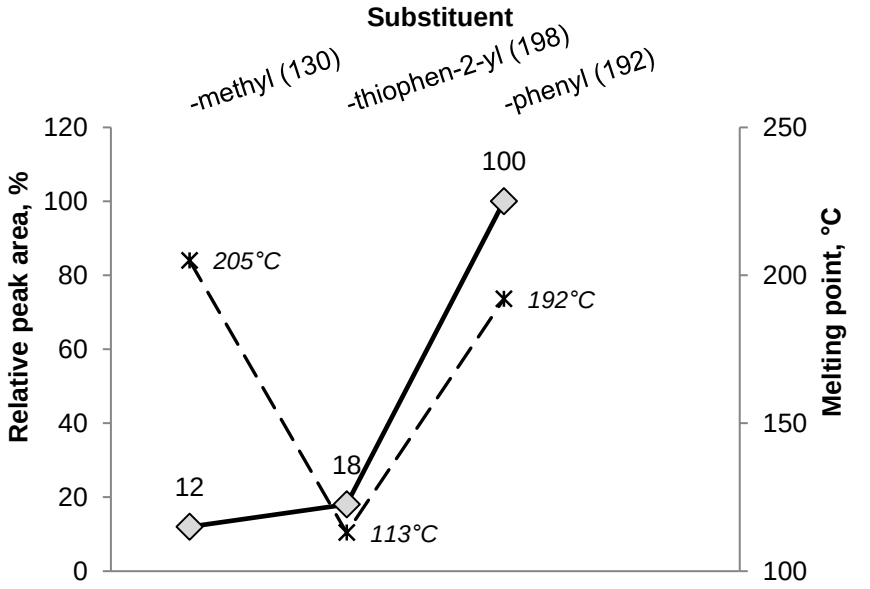


Fig. 4. The relationship between the nature of substituent at C-5 of the triazole ring and relative response (XRR group)

Mass spectrometry was used for the identification of the compounds; the latter were ionized using electron ionization (EI) mode at 70 eV. This is considered a hard ionization technique causing high fragmentation, which is suitable for the identification of specific functional groups and fragments in the molecule. The detachment of thiol group from the molecular ion as it had been shown in previous studies [14; 15] was not observed.

All compounds of RRX group were positively identified by their molecular ion peaks on the corresponding mass spectra. The same was true for compounds within XRR group, which, at the same time, exhibited the highest stability under ionization: molecular ion peaks were also basic in the respective spectra. Compound **1c** of RRX group exhibited the least stability under the ionization. High fragmentation of **1c** may be explained, firstly, by the detachment of morpholinium cation from the acidic residue as early as at the stage of injection (evaporation). Secondly, due to charge distribution, the acidic residue is unstable, and carboxyl group is easily eliminated from the anion.

As for chromatographic behavior of the compounds, the first thing to consider is retention times of the analytes. It is worth noting that stationary phase of the GC column was non-polar, and that is why components that had

aliphatic substituents were retained in the column for longer time, which is confirmed by the investigation of RRX group. In this regard, compound **1b** was the most retained component within this group, although its melting point was considerably lower than that of **1a**, the least retained analyte. In addition, despite the anion of **1c** had the highest molecular weight and T_{mp}, it eluted from the column twice earlier than **1b**; it indicates that **1c** is highly polar. As for XRR group, low retention time of the methyl derivative **2a** might have been affected by higher polarity and lower molecular weight, as compared to phenyl- and thiophen-2-yl derivatives **1a** and **3a**, respectively.

The second most important parameter in chromatographic analysis is peak area (response). For convenience, relative peak areas (to standard compound) were calculated. The highest responses within RRX group belong to **1b** and **1a** ((thio)alkyl and thiol, respectively); they were the least polar. The lowest response within the XRR group belongs to the compound that has methyl substituent attached to C-5 of triazole ring (**2a**); thiophen-2-yl derivative (**3a**) showed a slightly better result. In the case of methyl derivative, its high polarity and T_{mp} might have affected the response. Phenyl ring attached to triazole at C-5 stabilizes the molecule, possibly due to high aromaticity of the substituent [16]. Given the poor response of the highly polar analytes such as **1c** and **2a**, derivatization step may be required in order to enable their determination in complex sample matrices, including biological fluids, tissue samples, plant material, etc. Since the analytes represent various classes of compounds, there would be no uniform derivatization step that would suit every analyte. However, derivatization step would be based on modification of substituents connected through thiogroup. In this regard, both **1c**, through reduction with appropriate reagents, and **2a**, through alkylation directly, may be derived into (thio)alkyl, which would potentially have a largely better response.

Peak symmetry was calculated only for those analytes that had responses of at least 1/5 of peak area of standard compound **1a**. According to European Pharmacopoeia, acceptance range for peak symmetry lies between 0.8 and 1.5 [17]. Sensitivity significantly impacts the value of peak symmetry, and that is why peak symmetry was not calculated for peaks with low responses (less than 1/5 of the peak of standard compound **1a**). Standard compound **1a** had the best peak symmetry. Peak symmetries of all other analytes did not fit the acceptance range. In this way, compounds **1b** and **1d** showed slight broadening of the left part of the peak: their symmetries were above 1.5.

The obtained data will be useful in the development of chromatographic techniques within the field of analytical chemistry and provide new information on certain physicochemical properties of triazoles. However, apart from that, the results provide insights into some of the pharmacological properties of the potential drugs. The evaluation of bioavailability is an important step in drug design. This parameter is comprised of such properties as molecular shape and size, solubility, lipophilicity, ionization, presence of hydrogen bonds, polarity, and more [18]. Lipophilicity and solubility of the bioactive compound are considered by far the most important among the mentioned properties. Lipophilicity (log*P*) is a measure of affinity of the substance to non-polar solvents and lipids, which is defined as the logarithm of the relation of the concentration of the substance in octane to the concentration of this substance in water. Scientists have described several ways of lipophilicity determination using chromatographic methods. For instance, HPLC technique for the determination of lipophilicity of cytotoxic complexes has been developed and validated [19]. At the same time, HPLC has been shown to be effective in the evaluation of the lipophilicity of 1,2,4-triazole-3-thiones [20]. Thin layer chromatography has proven its efficiency in lipophilicity assessment [21]. In particular, it has been used in calculation of log*P* for anti-inflammatory drugs, specifically ibuprofen and its analogues [22]. Many lipophilic compounds may be successfully identified using gas chromatography, including both plants phytochemicals [23] and highly lipophilic medicinal products [24]. However, due to the absence of liquid-liquid partition mechanisms in gas chromatography process, this method has not found applications for lipophilicity determination.

On the other hand, compound solubility, which is connected to lipophilicity in a certain way, often depends on the polarity of the molecule and presence of specific groups. Poor solubility of medicinal products in biological liquids, primarily in saliva and gastric environment, is one of the major problems in drug design [25]. Particularly, polarity is an important parameter that affects the formation of hydrogen bonds, which is closely connected to permeability of chemicals through biological membranes [26]. Ability to form

hydrogen bonds is established by the presence of donor and acceptor groups that possess or may receive a proton [18]. In the experiment, assuming the chromatographic behavior, compounds **1c** (salt) within RRX and **2a** (5-methyl) within XRR group turned out to be the most polar in their groups. The first compound contains ionized carboxyl group stabilized by morpholinium cation. Although it has high polarity, such a combination most probably decreases the ability to form hydrogen bonds to the optimal level. The second compound has high polarity due to electroneutrality of methyl group at C-5 and comparatively high electronegativity of the groups at two other positions of triazole (C-3 and N-5). Amino group at N-5 of **2a** may behave as a donor and open atoms of nitrogen as acceptors of protons in the formation of hydrogen bonds.

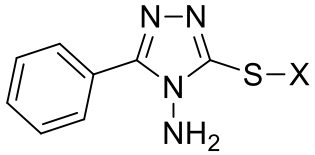
Experimental

New derivatives of 1,2,4-triazole were obtained at the Department of Natural Sciences for International Students and Toxicological Chemistry of Zaporizhzhia State Medical University. Two groups of compounds were formed to establish the experimental relationship between the structure and behavior. Groups were labeled as "RRX" and "XRR" (by analogy with the spatial arrangement of functional groups in the molecules), where R designates permanent groups, X – a certain substituent. RRX group incorporates mercaptoderivatives (3-thio-derivatives of 1,2,4-triazole), XRR comprises C-5 derivatives of 1,2,4-triazole. The list of all compounds, as well as properties that were used for the interpretation of the chromatographic behavior under GC-MS conditions, is given in Tables 3, 4.

Table 3

The compounds of the RRX group

Basic structure:



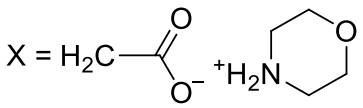
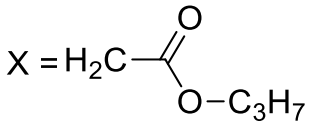
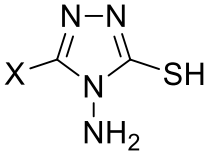
Label	Substituent	Data & Properties
1a	X = H	Name: 4-amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-thiol Gross formula: $C_8H_8N_4S$ Molecular weight: 192.24 T_{mp}: 191-193°C
1b	X = C_7H_{15}	Name: 3-(heptylthio)-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine Gross formula: $C_{15}H_{22}N_4S$ Molecular weight: 290.43 T_{mp}: 136-138°C
1c		Name: morpholin-4-ium 2-((4-amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)thio)acetate Gross formula: $C_{14}H_{19}N_5O_3S$ Molecular weight: 337.4 T_{mp}: 217-219°C
1d		Name: propyl 2-((4-amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)thio)acetate Gross formula: $C_{13}H_{16}N_4O_2S$ Molecular weight: 292.36 T_{mp}: 172-174°C

Table 4

The compounds of the XRR group

Basic structure:



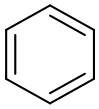
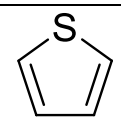
Label	Substituent	Data & Properties
1a	X = 	Name: 4-amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-thiol Gross formula: $C_8H_8N_4S$ Molecular weight: 192.24 T_{mp}: 191-193°C

Table 4

2a	X = CH_3	Name: 4-amino-5-methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-thiol Gross formula: $C_3H_6N_4S$ Molecular weight: 130.17 T_{mp}: 203-206°C
3a	X = 	Name: 4-amino-5-(thiophen-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazol-3-thiol Gross formula: $C_6H_6N_4S_2$ Molecular weight: 198.27 T_{mp}: 112-114°C

Compound **1a** was chosen as standard (marked as [ST] in Tables 1, 2); retention times, peak areas and symmetries were compared to these parameters of the standard compound. Relative peak areas and symmetries were calculated in relation to standard compound **1a**, in %. Compounds were identified by their mass spectra. Chromatographic behavior of the compounds was described based on their retention times, relative peak areas and symmetries. In addition, molecular weight, melting point, and presence of certain substituents were assumed during the evaluation of the behavior. Mass spectrometric characterization of the molecules was conducted using the corresponding mass spectra and their comparison with molecular weights and structures of the analytes.

Once the groups were formed, a solution of each analyte was prepared. To prepare the solutions, 1 mg of a given analyte was weighed and dissolved in 1.5 mL of methanol (GC-MS grade). The following system was used for GC-MS analysis: Agilent 7890B (USA) GC system fitted with Gerstel CIS 4 (Germany) cooled injection system and coupled with Agilent 5977B (USA) mass selective detector. Compounds were separated on J&W Agilent DB-5ms (USA) column. Parameters of GC separation were selected and optimized based on Agilent's method development recommendations, expected behavior of the compounds, and system parameters limitations for the MSD [27] and were as follows. Injector temperature: programmed, 230°C → 12°C/s → 270°C; oven temperature: programmed, 80°C (hold for 1 min) → 40°C/min → 240°C (hold for 0.5 min) → 10°C/min → 280°C (hold for 0.5 min) → 5°C/min → 300°C (hold for 1 min) → 2°C/min → 310°C; total run time: 20 minutes; injection volume: 0.5 μL at split ratio of 1:30. Helium was used as the carrier gas with a flow rate of 1.6 mL/min. Column parameters: stationary phase: poly[95%-methyl][5%-phenyl]siloxane (non-polar); dimensions: 30 m × 250 μm × 0.25 μm. MSD parameters were as follows. GC-MS interface temperature: 290°C; ion source: 230°C; quadrupole: 150°C; ionization mode: electron ionization at 70 eV; scanned range of mass-to-charge ratio: 40-500 *m/z*. The obtained chromatograms and mass spectra were processed using Agilent MassHunter for Qualitative Analysis software.

Conclusions

The obtained data suggests that the most GC suitable behavior belonged to the standard compound 1a, which showed low retention time (under 10 min), high response, acceptable peak symmetry, as well as molecular stability under hard ionization. This compound contains phenyl ring attached to C-5 of triazole, amino group at N-4, and thiol group at C-3. The introduction of a non-polar substituent (alkyl) through the thiol group leads to the increase of retention time, while response and peak shape remain largely unaffected. Conversely, the introduction of polar substituents through thiol group causes significant decrease in response and, thus, in sensitivity. On the other hand, the substitution of the aromatic group with a less aromatic one leads to the destabilization and polarization of the molecule, which is observed through a considerably decreased response. The response of the analytes that had comparatively low peak areas may be improved by adjusting chromatographic parameters as well as implementing a derivatization step prior to analysis. In this way, increasing injection volume, injector temperature, decreasing split ratio, and using pulsed injection technique could improve the response of the analytes. Apart from that, the obtained experimental data provides some valuable insights into permeability of the new triazole derivatives through biological membranes, which could be useful in drug design.

Bibliography

[1] Anastrozole for prevention of breast cancer in high-risk postmenopausal women (IBIS-II): an international, double-blind, randomised placebo-controlled trial / J. Cuzick, I. Sestak, J. F. Forbes [et al.] // Lancet. – 2014. – Vol. 383, N 9922. – P. 1041–1048.

[2] Synergism effect of the essential oil from *Ocimum basilicum* var. Maria Bonita and its major components with fluconazole and its influence on ergosterol biosynthesis / N. N. R. Cardoso, C. S. Alviano, A. F. Blank

[et al.] // J. Evidence-Based Complementary Altern. Med. – 2016. – Vol. 2016, N 5647182. – P. 1–12.
[3] Effect of microneedle type on transdermal permeation of rizatriptan / C. Uppuluri. A. S. Shaik, T. Han [et al.] // AAPS PharmSciTech. – 2017. – Vol. 18, N 5. – P. 1495–1506.
[4] Lin C.-H. Two azole fungicides (carcinogenic triadimefon and non-carcinogenic myclobutanil) exhibit different hepatic cytochrome P450 activities in medaka fish / C.-H. Lin, P.-H. Chou, P.-J. Chen // J. Hazard. Mater. – 2014. – Vol. 227. – P. 150–158.
[5] Telescoped continuous flow generation of a library of highly substituted 3-thio-1,2,4-triazoles / M. C. F. C. B. Damião, R. Galaverna, A. P. Kozikowski [et al.] // React. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 2, N 6. – P. 896–907.
[6] Kaur P. 1,2,4-Triazole: a review of pharmacological activities / P. Kaur, A. Chawla // Int. Res. J. Pharm. – 2017. – Vol. 8, N 7. – P. 10–29.
[7] Determination of fluconazole in serum and amniotic fluid of rats by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) / D. M. Lima, G. P. N. Junior, P. H. Ferri, S. C. Santos // Braz. J. Pharm. Sci. – 2005. – Vol. 41, N 2. – P. 223–227.
[8] Determination of 1-bromo-3-chloropropane, 1-(4-nitrobenzyl)-1*H*-1,2,4-triazole, and 1-(bromomethyl)-4-nitrobenzene in rizatriptan benzoate / N. V. V. S. S. Raman, A. V. S. S. Prasad, K. R. Reddy, K. Ramakrishna // Chromatographia. – 2017. – Vol. 80, N 3. – P. 447–452.
[9] Comparison of mouse plasma and brain tissue homogenate sample pretreatment methods prior to high-performance liquid chromatography for a new 1,2,4-triazole derivative with anticonvulsant activity / J. Flieger, A. Kowalska, M. Pizon [et al.] // J. Sep. Sci. – 2015. – Vol. 38, N 12. – P. 2007–2192.
[10] The effects of 5,5'-butane-1,4-diylbis{2-[(4-benzylpiperazin-1-yl)methyl]-4-ethyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-thione} on Mda level and vitamins in serum, liver and kidney of rats / A. E. Parlak, S. Çelik, M. Karatepe, M. Koparir // NWSA-Physical Sciences. – 2015. – Vol. 10, N 2. – P. 29–36.
[11] RP-HPLC analysis and in vitro identification of antimycobacterial activity of novel thiosemicarbazides and 1,2,4-triazole derivatives / J. Flieger, M. Tatarczak-Michalewska, M. Wujec [et al.] // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2015. – Vol. 107. – P. 501–511.
[12] Визначення активного фармацевтичного інгредієнту піперидиній ([5-(2-фураніл)-4-феніл-4*H*-1,2,4-триазол-3-іл]тіо)ацетату та його домішок за допомогою методу ВЕРХ-ДМД / Центр наукової медичної інформації та патентно-ліцензійної роботи. – К.: Укрмедпатентінформ, 2014. – 15 с.
[13] Cetin A. Evaluation as antioxidant agents of 1,2,4-triazole derivatives: effects of essential functional groups. / A. Cetin, I. H. Geçibesler // J. Appl. Pharm. Sci. – 2015. – Vol. 5, N 6. – P. 120–126.
[14] Synthesis of some new substituted 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole and their derivatives / K. Zamani, K. Faghihi, M. R. Sangi, J. Zolgharnein // Turk. J. Chem. – 2003. – Vol. 27. – P. 119–125.
[15] Salionov V. A. Mass-spectrometric fragmentation of sodium 2-(4-methyl-5-(thiophene-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-ylthio)acetate / V. A. Salionov, B. A. Varynskyi, V. V. Parchenko // Problems of Pharmacy. – 2015. – Vol. 5, N 92. – P. 93–96.
[16] Heterocyclic chemistry in drug discovery / J. J. Li. Ed. – Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2013. – 697 p.
[17] European Pharmacopoeia: 8th ed. [in 2 vols.] / Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare of the Council of Europe. – Strasbourg, France: Council of Europe, 2013. – Vol. 1. – 1380 p.
[18] Leeson P. D. Molecular inflation, attrition and the rule of five, advanced drug delivery reviews / P. D. Leeson // Adv. Drug Delivery Rev. – 2016. – Vol. 101. – P. 22–33.
[19] Development and validation of liquid chromatography-based methods to assess the lipophilicity of cytotoxic platinum(IV) complexes / M. H. M. Klose, S. Theiner, H. P. Varbanov [et al.] // Inorganics. – 2018. – Vol. 6, N 4. – P. 130.
[20] Chromatographic and calculation methods for analysis of the lipophilicity of newly synthesized thiosemicarbazides and their cyclic analogues 1,2,4-triazol-3-thiones / A. M. Hawrył, Ł. P. Popiołek, M. A. Hawrył [et al.] // J. Braz. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 26, N 8. – P. 1617–1624.
[21] Thin layer chromatography in drug discovery process / K. Ciura, S. Dziomba, J. Nowakowska, M. J. Markuszewski // J. Chromatogr. A. – 2017. – Vol. 1520. – P. 9–22.
[22] Czyrski A. Determination of the lipophilicity of ibuprofen, naproxen, ketoprofen, and flurbiprofen with thin-layer chromatography / A. Czyrski // Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 2019, N 3407091. – P. 1–6.
[23] Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw / J. C. Del Ríoa, G. Marquesa, A. G. Linoa [et al.] // Ind. Crops Prod. – 2015. – Vol. 77. – P. 992–1000.
[24] Carson M. Quantification of suvorexant in urine using gas chromatography/mass spectrometry / M. Carson, S. Kerrigan // J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci. – 2017. – Vol. 1040. – P. 289–294.
[25] Bioavailability enhancement for poorly soluble drugs: a review / C. K. Sahoo, G. S. Reddy, B. V. Reddy, A. Vojjala // Innoriginal: International Journal of Sciences. – 2018. – Vol. 5, N 4. – P. 1–6.
[26] Ermondi G. Block relevance (BR) analysis and polarity descriptors in property-based drug design / G. Ermondi, G. Caron // ADMET & DMPK. – 2018. – Vol. 6, N 3. – P. 215–224.
[27] Jones S. GC method development / S. Jones [online resource]. – URL: https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/GC_Method_Development_Nov_2015.pdf

References

[1] Cuzick, J., Sestak, I., Forbes, J. F., Dowsett, M., Knox, J., Cawthorn, S., Saunders, C., Roche, N., Mansel, R. E., von Minckwitz, G., Bonnanni, B., Palva, T., Howell, A. (2014). Anastrozole for prevention of breast cancer in high-risk postmenopausal women (IBIS-II): An international, double-blind, randomised placebo-controlled trial. *Lancet, 383*(9922), 1041–1048. http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(13)62292-8
[2] Cardoso, N. N. R., Alviano, C. S., Blank, A. F., Romanos, M. T. V., Fonseca, B. B., Rozental, S., Rodrigues, I. A., Alviano, D. S. (2016). Synergism effect of the essential oil from *Ocimum basilicum* var. Maria Bonita and its major components with fluconazole and its influence on ergosterol biosynthesis. *J. Evidence-Based Complementary Altern. Med., 2016*, 5647182, 1–12. http://dx.doi.org/10.1155/2016/5647182
[3] Uppuluri, C., Shaik, A. S., Han, T., Nayak, A., Nair, K. J., Whiteside, B. R., Nalluri, B. N., Das, D. B. (2017). Effect of microneedle type on transdermal permeation of

rizatriptan. *AAPS PharmSciTech, 18*(5), 1495–1506. http://doi.org/10.1208/s12249-016-0702-0

[4] Lin, C.-H., Chou, P.-H., Chen, P.-J. (2014). Two azole fungicides (carcinogenic triadimefon and non-carcinogenic myclobutanil) exhibit different hepatic cytochrome P450 activities in medaka fish. *J. Hazard. Mater., 227*, 150–158. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.083

[5] Damião, M. C. F. C. B., Galaverna, R., Kozikowski, A. P., Eubanksc, J., Pastre, J. C. (2017). Telescoped continuous flow generation of a library of highly substituted 3-thio-1,2,4-triazoles. *React. Chem. Eng., 2*(6), 896–907. http://doi.org/10.1039/C7RE00125H

[6] Kaur, P., Chawla, A. (2017). 1,2,4-Triazole: A review of pharmacological activities. *Int. Res. J. Pharm., 8*(7), 10–29. http://doi.org/10.7897/2230-8407.087112

[7] Lima, D. M., Junior, G. P. N., Ferri, P. H., Santos, S. C. (2005). Determination of fluconazole in serum and amniotic fluid of rats by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Braz. J. Pharm. Sci., 41*(2), 223–227. http://doi.org/10.1590/S1516-93322005000200010

[8] Raman, N. V. V. S. S., Prasad, A. V. S. S., Reddy, K. R., Ramakrishna, K. (2017). Determination of 1-bromo-3-chloropropane, 1-(4-nitrobenzyl)-1*H*-1,2,4-triazole, and 1-(bromomethyl)-4-nitrobenzene in rizatriptan benzoate. *Chromatographia, 80*(3), 447–452. http://doi.org/10.1007/s10337-017-3257-7

[9] Flieger, J., Kowalska, A., Pizon, M., Plech, T., Łuszczki, J. (2015). Comparison of mouse plasma and brain tissue homogenate sample pretreatment methods prior to high-performance liquid chromatography for a new 1,2,4-triazole derivative with anticonvulsant activity. *J. Sep. Sci., 38*(12), 2007–2192. http://doi.org/10.1002/jssc.201500221

[10] Parlak, A. E., Çelik, S., Karatepe, M., Koparir, M. (2015). The effects of 5,5'-butane-1,4-diylbis{2-[(4-benzylpiperazin-1-yl)methyl]-4-ethyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-thione} on Mda level and vitamins in serum, liver and kidney of rats. *NWSA-Physical Sciences, 10*(2), 29–36. http://doi.org/10.12739/NWSA.2015.10.2.3A0070

[11] Flieger, J., Tatarczak-Michalewska, M., Wujec, M., Pitucha, M., Swieboda, R. (2015). RP-HPLC analysis and in vitro identification of antimycobacterial activity of novel thiosemicarbazides and 1,2,4-triazole derivatives. *J. Pharm. Biomed. Anal., 107*, 501–511. http://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.01.032

[12] Center of Medical Research Information and Patent and Licensing Practice of Ukraine. (2017). [*Determination of the active pharmaceutical ingredient of piperidinium ([5-(2-furanyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl]thio)acetate and its impurities using HPLC-DMD*] (Ukrmedpatentinfo methodological recommendations reference no. 146.16/28.17). Kyiv, Ukraine: Ukrmedpatentinfo (In Ukrainian).

[13] Cetin, A., Geçibesler, I. H. (2015). Evaluation as antioxidant agents of 1,2,4-triazole derivatives: Effects of essential functional groups. *J. Appl. Pharm. Sci., 5*(6), 120–126. http://doi.org/10.7324/JAPS.2015.50620

[14] Zamani, K., Faghihi, K., Sangi, M. R., Zolgharnein, J. (2003). Synthesis of some new substituted 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole and their derivatives. *Turk. J. Chem., 27*, 119–125.

[15] Salionov, V. A., Varynskyi, B. A., Parchenko, V. V. (2015). Mass-spectrometric fragmentation of sodium 2-(4-methyl-5-(thiophene-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-ylthio)acetate. *Problems of Pharmacy, 5*(92), 93–96. http://doi.org/10.14739/2310-1210.2015.5.53774

[16] Li, J. J. (Ed). (2013). *Heterocyclic chemistry in drug discovery*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc.

[17] Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare of the Council of Europe. (2013). *European Pharmacopoeia* (8th ed.; Vol. 1). Strasbourg, France: Council of Europe.

[18] Leeson, P. D. (2016). Molecular inflation, attrition and the rule of five, advanced drug delivery reviews. *Adv. Drug Delivery Rev., 101*, 22–33. http://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.018

[19] Klose, M. H. M., Theiner, S., Varbanov, H. P., Hoefer, D., Pichler, V., Galanski, M., Meier-Menches, S. M., Keppler, B. K. (2018). Development and validation of liquid chromatography-based methods to assess the lipophilicity of cytotoxic platinum(IV) complexes. *Inorganics, 6*(4), 130. http://doi.org/10.3390/inorganics6040130

[20] Hawrył, A. M., Popiołek, Ł. P., Hawrył, M. A., Świeboda, R. S., Niejedlia, M. A. (2015). Chromatographic and calculation methods for analysis of the lipophilicity of newly synthesized thiosemicarbazides and their cyclic analogues 1,2,4-triazol-3-thiones. *J. Braz. Chem. Soc., 26*(8), 1617–1624. http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150132

[21] Ciura, K., Dziomba, S., Nowakowska, J., Markuszewski, M. J. (2017). Thin layer chromatography in drug discovery process. *J. Chromatogr. A., 1520*, 9–22. http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.015

[22] Czyrski, A. (2018). Determination of the lipophilicity of ibuprofen, naproxen, ketoprofen, and flurbiprofen with thin-layer chromatography. *Journal of Chemistry, 2019*, 3407091. http://doi.org/10.1155/2019/3407091

[23] Del Ríoa, J. C., Marquesa, G., Linoa, A. G., Limab, C. F., Colodettec, J. L., GutiérrezaaInstituto, A. (2015). Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. *Ind. Crops Prod., 77*, 992–1000. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.064

[24] Carson, M., Kerrigan, S. (2017). Quantification of suvorexant in urine using gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 1040*, 289–294. http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.10.042

[25] Sahoo, C. K., Reddy, G. S., Reddy, B. V., Vojjala, A. (2018). Bioavailability enhancement for poorly soluble drugs: A review. *Innoriginal International Journal of Sciences, 5*(4), 1–6.

[26] Ermondi, G., Caron, G. (2018). Block relevance (BR) analysis and polarity descriptors in property-based drug design. *ADMET & DMPK, 6*(3), 215–224. http://dx.doi.org/10.5599/admet.532

[27] Jones, S. (2015). *GC method development* [PowerPoint slides]. Retrieved from https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/GC_Method_Development_Nov_2015.pdf

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 276-284

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC543.422.3: 547.27

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FOOD DYES IN BINARY MIXTURES BY H-POINT STANDARD ADDITION METHOD

Larisa P. Sidorova*, Andriy B. Vishnikin, Alina O. Voloboy

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

Received 3 November 2019; accepted 10 December 2019; available online 21 December 2020

Abstract

A simple, rapid and highly sensitive method for the determination of the content of synthetic food dyes in binary mixtures using H-point standard addition method has been developed. The theoretical foundations of the method are given. The following analytical wavelengths were selected to determine the yellow dye «Sunset» (E 110) and Ponceau 4R (E124) in mixtures: 446 and 521 nm for the dye E110 and 470 and 542 nm for the dye E124. In accordance with the requirements of the method, for these wavelengths, absorbance of one of the components is the same, and its concentration in a series of solutions remains unchanged. At the same time, for the other component, the difference in absorbances at the same wavelengths was large enough and the concentration changed systematically. Simultaneous determination of dyes E124 and E110 is possible with satisfactory precision in the range of their concentrations in a mixture from 1 to 30 μg/mL. The method is characterized by satisfactory precision, and the relative error does not exceed 4 % when using the SF-46 spectrophotometer. The technique has been successfully tested on artificial mixtures and commercially available carbonated beverage samples: «Mirinda», «Shake», «InStyle», «Fruits Multivitamin».

Key words: simultaneous determination; synthetic food dyes; E110 (yellow "Sunset"); E124 (Ponso 4R, bright red 4R); spectrophotometry; H-point standard addition method; soft drinks.

ОДНОЧАСНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ У БІНАРНИХ СУМІШАХ МЕТОДОМ СТАНДАРТНИХ ДОБАВОК H-POINT

Лариса П. Сидорова, Андрій Б. Вишнікін, Аліна О. Волобой

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Розроблено просту, експресну та високочутливу методику визначення вмісту синтетичних харчових барвників у бінарних сумішах методом стандартних добавок H-point. Наведені теоретичні основи методу. При визначенні барвників жовтий «Захід сонця»(Е110) та Понсо 4R (Е124) у відповідності з вимогами метода вибрані наступні аналітичні довжини хвиль, за яких світлопоглинання одного з компонентів є однаковим, а його концентрація у серії розчинів залишається незмінною: 446 і 521 нм для барвника Е110 і 470 і 542 нм для барвника Е124. Для іншого компонента різниця в оптичних густинах при цих же довжинах хвиль є достатньо великою, а концентрація систематично змінюється. Одночасне визначення барвників Е124 і Е110 можливе із задовільною точністю в інтервалі концентрацій у суміші від 1 до 30 мкг / мл. Метод характеризується задовільною прецизійністю, а відносна похибка не перевищує 4 % при використанні спектрофотометру СФ-46. Методика була успішно апробована на модельних сумішах та комерційно доступних зразках газованих напоїв: «Mirinda», «Shake», «InStyle», «Фрутс Мультівітамін».

Ключові слова: одночасне визначення; синтетичні харчові барвники; Е110 (жовтий «Захід сонця»); Е124 (Понсо 4R, Яскраво-червоний 4R); спектрофотометрія; метод стандартних добавок H-point; безалкогольні газовані напої.

**Corresponding author: e-mail address: sydorova.lp@gmail.com*

© *2019* Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081928

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 276-284

ОДНОВРЕМЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ МЕТОДОМ СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК H-POINT

Лариса П. Сидорова, Андрей Б. Вишникин, Алина О. Волобой

Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Днипро, 49010, Украина

Аннотация

Разработана простая, экспрессная и высокочувствительная методика определения содержания синтетических пищевых красителей в бинарных смесях методом стандартных добавок H-point. Приведены теоретические основы метода. При определении красителей желтый «Закат» (Е110) и Понсо 4R (Е124) в соответствии с требованиями метода выбраны следующие аналитические длины волн, при которых светопоглощение одного из компонентов постоянно, а его концентрация в серии растворов остается неизменной: 446 и 521 нм для красителя Е110 и 470 и 542 нм для красителя Е124. Для другого компонента разница в оптических плотностях при этих же длинах волн достаточно большая, а концентрация систематически изменяется. Одновременное определение красителей Е124 и Е110 возможно с удовлетворительной точностью в интервале концентраций смеси от 1 до 30 мкг / мл. Метод характеризуется удовлетворительной воспроизводимостью, а относительная погрешность не превышает 4 % при использовании спектрофотометра СФ-46. Методика была успешно апробирована на модельных смесях и коммерчески доступных образцах газированных напитков: «Mirinda», «Shake», «InStyle», «Фрутс Мультивитамин».

Ключевые слова: одновременное определение; синтетические красители; Е110 (желтый «Закат»); Е124 (Понсо 4R, пунцовый 4R); спектрофотометрия; метод стандартных добавок H-point; безалкогольные напитки.

Вступ

Барвники та їх суміші часто використовують у харчовій та фармацевтичній промисловості, наприклад, для придання приємного кольору. В Україні дозволяється використання близько 20 синтетичних харчових барвників (СХБ), 65 % з яких є азобарвниками [1]. Припустимий вміст СХБ складає, залежно від типу барвника і виду харчового продукту, від 10 до 500 мг/кг [2]. У ряді випадків наявність СХБ є індикатором фальсифікації продуктів харчування (наприклад, забарвлених фруктових соків).

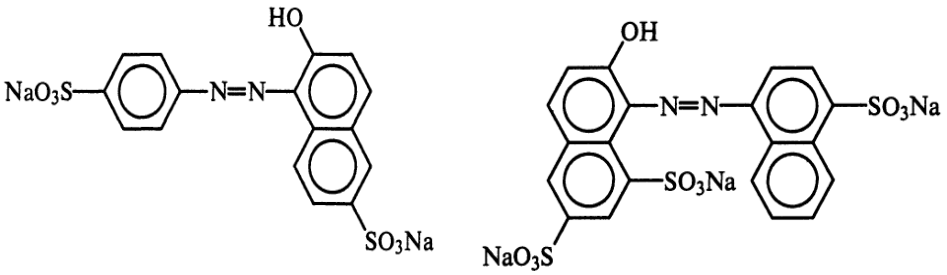
Визначення індивідуального барвника є досить простим. Але набагато складнішою проблемою є визначення барвників у суміші чи визначення барвника у присутності інших забарвлених речовин. Хоча для цього можна використовувати ефективні хроматографічні методи [3–8], спектрофотометрія використовується набагато частіше, враховуючи простоту та доступність апаратури. Для випадку, коли спектри барвників повністю або дуже сильно перекриваються, запропоновано багато способів математичної обробки [9–18], але тривають спроби винайти найбільш прості та ефективні методи. Тому розробка методів визначення сумішей СХБ у продуктах харчування є актуальним аналітичним завданням. Для визначення вмісту барвників жовтий «Захід сонця» (Е110) та Понсо 4R (Е124) у суміші без попереднього відділення в роботі використовували один із сучасних варіантів розрахункових спектрофотометричних методів – метод стандартних добавок H-Point (H-point standard addition method, HPSAM), вперше запропонований Bosch-Reig зі співробітниками [19; 20]. Визначення за його допомогою полягає у вимірювані оптичної густини суміші барвників, при якому концентрація одного компоненту є сталою, а іншого змінюється. Цей метод є модифікацією стандартного методу добавок, що перетворює невиправні помилки, які виникають у результаті наявності компонента, що заважає при визначенні аналізованої речовини, в постійні систематичні похибки, які можуть бути оцінені та усунуті.

Мета роботи полягала в розробці простої, експресної спектрофотометричної методики одночасного визначення СХБ в суміші розрахунковим методом стандартних добавок H-point.

Експериментальна частина

Реагенти і апаратура. У роботі використовували синтетичні харчові барвники: жовтий «Захід сонця»(Е110) та Понсо 4R (Е124) виробництва Sigma США. Стандартні розчини барвників із концентрацією 0.1 г/л готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням безпосередньо перед експериментом. Всі реактиви, використані в роботі, були не нижче кваліфікації "х.ч.". Необхідні значення pH контролювали з використанням універсального іономеру ЕВ-74 зі скляним індикаторним електродом ЕСЛ-6307 та хлоридсрібним електродом порівняння.

Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см відносно води. Як об'єкти аналізу використовували модельні системи і газовані напої: «Mirinda», «Shake», «InStyle», «Фрутс Мультівітамін». У склад цих напоїв входять: вода питна підготовлена, цукор, карбон (IV) оксид, регулятор кислотності лимонна кислота, барвник жовтий «Сонячний захід» Е110.



а **б**

Fig. 1. Structural formulas of dyes: а – Е 110, б – Е124
Рис. 1. Структурні формули барвників: а – Е 110, б – Е124

Побудова градуювальних залежностей. Для побудови градуювального графіка для кожного з барвників в мірні колби ємністю 25 мл відбирали об'єми барвників Е124 і Е110 з концентрацією 0.1 г/л таким чином, щоб отримати розчини з концентрацією від 1 до 30 мкг/мл. Додаванням 2 мл ацетатного буферного розчину з pH 6.0 створювали необхідну кислотність середовища. Доводили об'єм дистильованою водою до мітки, перемішували. У скляну кювету на 1 см вносили суміш для подальшої реєстрації аналітичного сигналу на спектрофотометрі СФ 46. Світлопоглинання вимірювали при вибраних довжинах хвиль 470 і 542 нм для Е124 і 446 нм, 521нм для Е110. Розчином порівняння слугувала дистильована вода.

Спектрофотометричне визначення барвників у суміші методом стандартних добавок H-point. У мірні колби ємністю 25 мл відбирали аліквоти розчинів барвників Е124 і Е110, додавали 2 мл ацетатного буферного розчину з pH 6.0. Після цього в серію розчинів вносили добавки 0.1 г/л розчину одного з барвників, доводили дистильованою водою до позначки, перемішували. Вимірювали оптичну густину отриманих розчинів при вибраних довжинах хвиль на спектрофотометрі СФ-46 відносно води. Будували графіки залежності оптичної густини сумішей від концентрації одного з барвників при двох вибраних довжинах хвиль. Для барвника, вміст якого послідовно зростав в приготованих розчинах, концентрацію у суміші визначали за точкою перетину двох прямих, так званою H-point точкою, шляхом екстраполяції на вісь абсцис або розрахунковим методом, виходячи з рівнянь двох прямих, параметри яких отримували методом найменших квадратів. Оптичну густину другого барвника розраховували виходячи зі значень світлопоглинання, отриманого шляхом екстраполяції на вісь ординат H-point точки або розрахунковим способом. Для подальшого визначення концентрації цього барвника використовували відповідний градуювальний графік.

Спектрофотометричне визначення вмісту барвників жовтий «Захід сонця» і Понсо 4R у газованих напоях. Пробу газованого напою об'ємом 50 мл, який містив суміш барвників Е124 і Е110, переносили в колбу на 100 мл, звільняли від вуглекислого газу струшуванням протягом 20 хвилин або підігріванням, відфільтровували нерозчинні домішки. З отриманого розчину відбирали аліквоти у мірні колби ємністю 25 мл та додавали аліквоти 0.1 г/л розчину Е124 таким чином, щоб отримані концентрації барвників попадали в діапазон концентрацій від 1 до 20 мкг/мл. Розчини доводили дистильованою водою до позначки і проводили подальший аналіз за вищеописаною методикою.

Результати та їх обговорення

Теоретичні основи методу стандартних добавок H-point. Вихідний варіант методу HPSAM призначений для випадку одночасного визначення двох речовин [19; 20]. Він дозволяє визначати аналіт у присутності фонового інтерферента, враховувати пропорційну і постійну

систематичні похибки, а також визначити концентрацію інтерферента, якщо відомі його спектральні характеристики.

У цьому методі при двох спеціально обраних довжинах хвиль будують залежності світлопоглинання сумішей від концентрації аналіту для розчинів, в яких до аналізованого розчину додають добавки аналіту з відомою концентрацією. У результаті отримують дві прямі лінії, які перетинаються в точці *H-Point* із координатами (C_H, A_H) (рис. 2), де C_H – невідома концентрація аналіту і A_H – світлопоглинання інтерферента.

Покажемо, як отримується точка H-Point і спосіб, згідно з яким обираються дві довжини хвилі. Нехай дві сполуки *X* та *Y* мають концентрації C_X та C_Y, відповідно. Ми збираємося визначити концентрацію *X*, якщо спектр *X* відомий, а спектр і концентрація *Y* невідомі. У методі передбачається, що у спектрах аналіту *X* і інтерференту *Y* можна знайти дві довжини хвилі λ_1 та λ_2, при яких оптична густина інтерференту є однаковою і в той же час величина світлопоглинання для другого компоненту досить сильно відрізняється.

Нехай невідомий зразок містить аналіт *X* і інтерферент *Y*. До суміші послідовно додають певні відомі кількості *X* і вимірюють сумарну оптичну густину. Дві прямі, отримані при двох довжинах хвиль, можна виразити рівняннями:

$$A_{\lambda1} = B + A_1 + M_{\lambda1}C_x \quad (1)$$

$$A_{\lambda2} = B + A_2 + M_{\lambda2}C_x \quad (2)$$

де $A_{\lambda1}$ та $A_{\lambda2}$ – аналітичні сигнали, виміряні при довжинах хвиль λ_1 і λ_2, відповідно. A_1 и A_2 – початкові аналітичні сигнали аналіту при довжинах хвиль λ_1 і λ_2, *B* – аналітичний сигнал від *Y* при довжинах хвиль λ_1 і λ_2, $M_{\lambda1}$ і $M_{\lambda2}$ – нахили кривих для довжин хвильλ_1 і λ_2, C_x – концентрація аналіту після додавання добавки. Дві прямі перетинаються в точці, яка називається *H-point,* із координатами ($-C_H$, A_H). В цій точці, та за умови, що $A_{\lambda1} = A_{\lambda2}$, а $C_x = C_H$, з рівнянь (1) і (2) витікає, що:

$$A_1 + B + M_{\lambda1}(-C_H) = A_2 + B + M_{\lambda2}(-C_H) \quad (3)$$

$$-C_H = [(A_2 - A_1))]/(M_{\lambda1} - M_{\lambda2}) \quad (4)$$

З рівняння (4) можуть бути зроблені наступні висновки:

а)$-C_H = [C^0_X M_{\lambda2} - C^0_X M_{\lambda1}]/(M_{\lambda1} - M_{\lambda2}) = C^0_X(M_{\lambda2} - M_{\lambda1})/(M_{\lambda1} - M_{\lambda2}) = -C^0_X$

Тому невідома концентрація *X* дорівнює C_H.

Оптична густина в *H-point* A_H відповідає поглинанню інтерферента, бо з (1) витікає:

$A_{\lambda1} = B + A_1 + M_{\lambda1}(-C_H) = B + M_{\lambda1} C^0_X + M_{\lambda1}(-C_H) = B$

$A_H = A_1 + B + M_{\lambda1}(-C_H) = M_{\lambda1}C^0_X + B + M_{\lambda1}(-C_H) = M_{\lambda1}C_H + B + M_{\lambda1}(-C_H) = B$

C_H не залежить від концентрації інтерферента.

A_H не залежить від концентрації аналіта. Отже $A_н$ співвідноситься тільки з сигналом від інтерферента при двох довжинах хвиль. Якщо для нього побудований градуювальний графік, то можна визначити і його концентрацію.

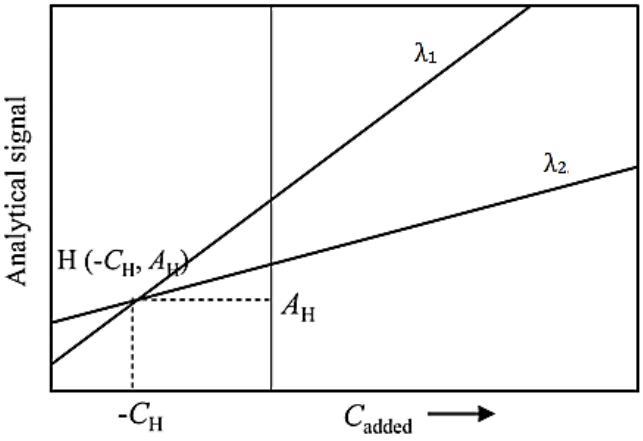


Fig. 2. The view of dependencies of absorbance of the mixture of two absorbing substances on concentration of variable component for the H-point standard addition method at selected wavelengths λ1 and λ2

Рис. 2. Вид залежностей оптичної густини суміші двох поглинаючих речовин від концентрації змінної компоненти для методу багатократних стандартних добавок H-point при обраних довжинах хвиль λ1 та λ2

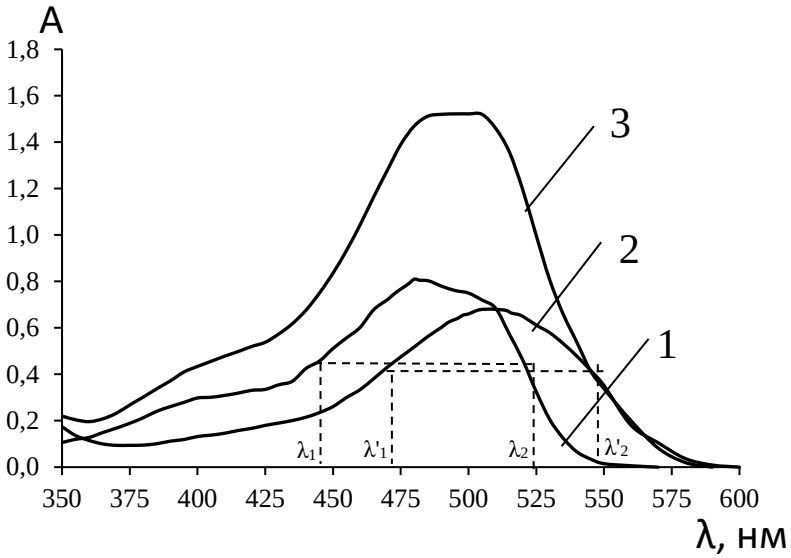


Fig. 3. Absorption spectra of dyes E110, E124 and their mixture. C_{E110} = 10 μg/mL (1), C_{E124}=10 μg/mL (2), C_{E110} = C_{E124} = 10 μg/mL (3)(1:1), pH = 6, ℓ = 1 cm. λ_1=446 nm, λ_2 = 521 nm, λ'_1 = 470 nm, λ'_2 = 542 nm

Рис. 3. Спектри поглинання барвників Е110, Е124 та їх суміші. C_{E110} = 10 мкг/мл(1), C_{E124} = 10мкг/мл (2), C_{E110} = C_{E124} = 10 мкг/мл (3)(1:1), pH = 6, ℓ = 1 см. λ_1 = 446 нм, λ_2=521 нм, λ'_1 = 470 нм, λ'_2 = 542 нм

Вибір аналітичних довжин хвиль. При виборі довжин хвиль керуються такими принципами. Світлопоглинання першої речовини при обраних довжинах хвиль повинно якомога сильніше відрізнятися, щоб отримати якомога кращу прецизійність і чутливість визначення, а світлопоглинання для другої речовини повинно бути однаковим при цих же довжинах хвиль. Для суми світлопоглинань обох речовин повинен виконуватися закон адитивності. У даній роботі як аналітичні були обрані такі пари довжин хвиль: 446 і 521 нм (для першої серії розчинів: Е124 – аналіт, Е110 – інтерферент), й 470 і 542 нм (для другої серії розчинів: Е110 – аналіт, Е124 – інтерферент) (рис. 3).

Вибір оптимальної кислотності середовища. Синтетичні харчові барвники (жовтий «Захід сонця» Е110, Понсо 4R Е124) відносяться до моноазобарвників. Забарвлення цих сполук залежить від кислотності середовища. Раніше були встановлені значення констант протолізу відповідних форм барвників, максимуми поглинання і молярні коефіцієнти світлопоглинання (ε) досліджуваних синтетичних барвників при різних pH. Вони представлені в таблиці 1 [21; 22].

Table 1

Ionization constants of azodyes (pK), values of their λ_{max} and molar absorptivities (ε) [21; 22]

Таблиця 1

pK іонізації азобарвників, значення λ_{max} і молярного коефіцієнта світлопоглинання(ε) [21; 22]

Барвник	Функціональна група	pK іонізації	pH	λ_{max}	$\varepsilon\cdot10^{-4}$
Жовтий «Захід сонця», Е110	-N=N-	3.1 ± 0.2	1.5	480	2.14
			7.0	485	2.25
	o-OH	10.5 ± 0.1	13.5	440	1.20
Понсо 4R, Е124	4-SO_3H	-0.6± 0.2	1.83	500	1.96
	8-SO_3H	0.4± 0.1			
	6-SO_3H	0.9± 0.1	6.85	505	1.98
	-N=N-	2.7 ± 0.1			
	o-OH	11.5 ± 0.1	13.50	440	0.86

При pH менше 3 відбувається протонізація азогрупи R-N=N-R, а при pH > 10 протікає процес депротонізації фенольних гідроксильних груп. Тому оптимальним для одночасного визначення барвників у бінарній суміші є інтервал кислотності у межах від pH 4 до 9.

Для перевірки прецизійності та правильності процедури визначення барвників методом стандартних добавок H-Point були приготовані декілька стандартних розчинів барвників та їх сумішей і проаналізовані. Приклади кривих, отриманих при одночасному визначенні барвників, зображені на рис. 4, 5.

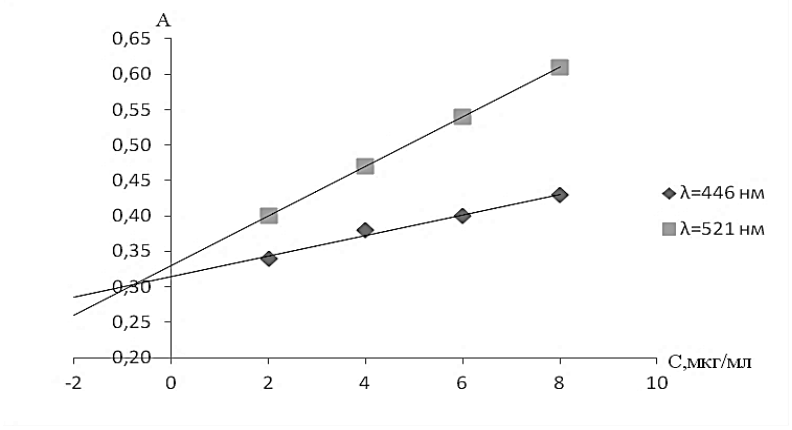


Fig. 4. Curves of H-Point standard addition method for the analysis of mixture of dyes E110 and E124. Composition of the mixture: C^{add}_{E110} = 1 μg/mL, C_{E124}= 1 μg/mL. pH 6, ℓ=1 cm

Рис. 4. Криві методу стандартних добавок H-point для аналізу суміші барвників Е110 та Е124. Склад суміші: $C^{доб}_{E110}$ = 1 мкг/мл, C_{E124} = 1 мкг/мл. pH 6, ℓ=1 см

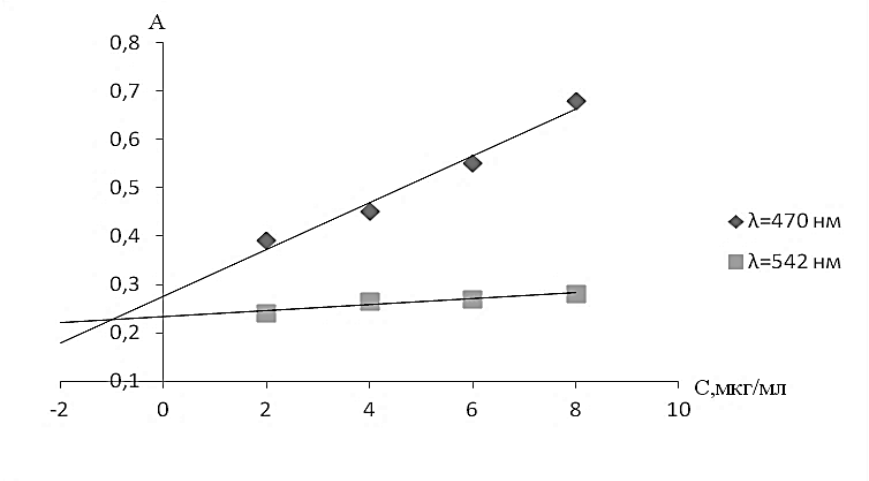


Fig. 5. Curves of H-Point standard addition method for the analysis of mixture of dyes E110 and E124. Composition of the mixture: C_{E110} = 1 мкг/мл, $C^{доб}_{E124}$ = 1 мкг/мл. pH 6, ℓ=1 см

Рис. 5. Криві методу стандартних добавок H-point для аналізу суміші барвниківЕ110 та Е124. Склад суміші: C_{E110} = 1 μg/mL, C^{add}_{E124} = 1 μg/mL. pH 6, ℓ=1 cm

Одночасне визначення барвників Е124 і Е110 можливе із задовільною точністю в інтервалі їх концентрацій від 1 до 30 мкг/мл. Було оцінено прецизійність одночасного визначення барвників методом H-point (табл. 2). Метод характеризується задовільною прецизійністю. Відносне стандартне відхилення, як правило, було в інтервалі від 2 до 3 %. Коефіцієнти лінійної кореляції кривих методу H-point були не нижче 0.987.

Table 2

Results of the determination of dyes E110 and E124 in artificial mixtures by H-Point standard addition method (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 2

Результати визначення барвників Е110 та Е124 у модельних сумішах методом стандартних добавок H-Point (n = 5, P = 0.95)

Склад суміші, мкг/мл (Е124: Е110)	C(Е124)±Δ, мкг/мл, (S_r)	C(Е110)±Δ,мкг/мл, (S_r)
1 : 9	1.02±0.03 (0.02)	8.87±0.19 (0.02)
3 : 7	2.98±0.08 (0.02)	6.83±0,27(0.03)
5 : 5	5.05±0.12 (0.02)	5.10±0.18 (0.02)
7 : 3	6.89±0.25 (0.03)	3.03±0.11 (0.02)
9 : 1	8.82±0.21 (0.02)	1.03±0.05 (0.03)

Визначення барвників Е124 і Е110 у напоях. У оптимальних умовах методу, описаних вище, були проаналізовані зразки напоїв «Mirinda», «Shake», «In Style», «Фрутс Мультівітамін» за розробленою хроматографічною методикою зі

спектрофотометричним детектуванням у видимому діапазоні [5] (табл. 3). Одержані результати доводять, що при визначенні індивідуальних барвників Е110 (жовтий «Захід сонця») та Е124 (Понсо 4R, яскраво-червоний 4R) у безалкогольних газованих напоях методом HPSAM, похибка не перевищує 4 %. Враховуючи доступність обладнання, простоту та експресність запропонованої методики визначення індивідуальних барвників у суміші без попереднього розділення, застосування методу стандартних добавок HPSAM може бути ефективним при контролі вмісту синтетичних харчових барвників у безалкогольних напоях, сиропах тощо.

Table 3

Results of the determination of dyes E110 та E124 in carbonated beverages(n=5, P=0.95)

Таблиця 3

Результати визначення барвників в напоях (n=5, P=0.95)

Знайдено, мкг/мл	Об'єкти аналізу (напої)			
	«Mirinda»	«Shake»	«In Style»	«Фрутс Мультівітамін»
Методом стандартних добавок H-Point				
C(E110)±Δ	3.44± 0.21	3.30± 0.19	2.40± 0.11	2.65± 0.11
S_r	0.033	0.034	0.031	0.032
C(E124)±Δ	2.26± 0,11	2.10± 0,09	2.56± 0,12	2.02± 0.07
S_r	0.028	0.035	0.032	0.027
Методом високоефективної рідинної хроматографії [5]				
C(E110)±Δ	3.29±0.15	3.11±0.13	2.23±0.11	2.57± 0.12
S_r	0.036	0.041	0.044	0.045
C(E124)±Δ	2.19±0.10	2.03± 0.09	2.55± 0.11	2.05± 0.09
S_r	0.046	0.044	0.39	0.41

Висновки

Метод багатократних стандартних добавок H-point може бути успішно застосований для індивідуального визначення харчових барвників у бінарній суміші у разі, якщо їх спектри повністю перекриваються. Також застосування методу H-Point є доцільним, коли спектри речовин перекриваються неповністю, але в тій області, де поглинання другого компоненту є вибірковим, вимірювання відбуваються зі зниженням точності внаслідок малого світлопоглинання чи неможливості точного вимірювання на даному типі приладу. Методика одночасного визначення барвників жовтий «Захід сонця» (Е110) та Понсо 4R (Е124) при сумісній присутності характеризується високою чутливістю, прецизійністю та експресністю. Використання даної методики дозволяє сумісно визначати Е110 та Е124 в інтервалі їх концентрацій від 1 до 30 мкг/мл. Методика була успішно апробована на модельних сумішах та комерційно доступних зразках напоїв.

Бібліографічні посилання

[1] Санитарные нормы и правила по использованию пищевых добавок. № 222 от 23.07.1996 г.

[2] Смирнов Е. В. Пищевые красители. Справочник /Е. В. Смирнов. – СПб.: Профессия, 2009. – 352 с.

[3] Коренман Я. И. Экстракционное концентрирование и идентификация синтетических красителей в пищевых продуктах методом ТСХ / Я. И. Коренман, Н. Ю. Санникова, П. Т. Суханов// Заводская лаборатория. – 2010.– № 6. – С. 16–18.

[4] Экстракционно-хроматографическое определение сульфоазокрасителей в водных растворах / А. В. Колесник, Я. И. Коренман, Н. Ю. Санникова, П. Т. Суханова // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 5. – С. 475–480.

[5] Ідентифікація барвників в напоях методом високоефективної рідинної хроматографії / Ф. О. Чмиленко, Н. П. Мінаєва, О. В. Сандомирський, Л. П. Сидорова // Харчова промисловість. – 2008. – № 7 – С. 17–19.

[6] Минаева Н. П. Ускоренная методика хроматографического определения токсичных металлов в питьевой воде / Н. П. Минаева, А. В. Сандомирский, Л. П. Сидорова, Ф. А. Чмиленко // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 5. – С. 534–541.

[7] Киселева М. Г. Оптимизация условий определения синтетических красителей в пищевых продуктах методом ВЭЖХ / М. Г. Киселева, В. В. Пименова, К. И. Эллер // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. –С. 766–772.

[8] Екстракційно-хроматографічне визначення вмісту синтетичних барвників у харчових продуктах /Ф. О. Чмиленко, Л. П. Сидорова, Ю. А. Мінаєва, К. В. Шкуровська // Вопр. химии и хим. технологии.– 2014. –№ 2. – С. 45–49.

[9] Шестопалова Н. Б. Определение синтетических пищевых красителей Е102 и Е110 при совместном

присутствии / Н. Б. Шестопалова, М. В. Петрович, Р. К. Чернова // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2016. – Т. 16, №3. – С. 247 – 253.

[10] Al-Sabha T. N. H-Point standard addition method (HPSAM) in simultaneous spectrophotometric determinationof binary bixtures: An overview/ T. N. Al-Sabha, A. A. Bunaciu, H. Y. Aboul-Enein // Appl. Spectr. Rev. – 2011. – Vol. 46. – P.607–623.

[11] New approach to H-point standard addition method for detection andelimination of unspecific interferences in samples with unknown matrix/M. Wieczorek, S. Rengevicova, P. Świt [et al.] // Talanta. – 2017. – Vol. 170, № 1. – P. 165–172.

[12] Simultaneous determination of Carmoisine and Ponceau 4R/ M. Hajimahmoodi, M. R. Oveisi, N. Sadeghi [et al.]// Food Anal. Methods. – 2008. – Vol. 1. – P.214–219.

[13] Kaur A. H-Point standard addition method for simultaneous determination of Eosin and Erytrosine/ A. Kaur, U. Gupta //E-Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 8, № 4. – P. 1979–1985.

[14] Kaur A. Simultaneous determination of binary mixtures of Tartrazine and Quinoline Yellow food colorants in various food samples and cosmetic products in micellar media by H-Point standard addition method (HPSAM) / A. Kaur, U. Gupta //Int. J. Res. Chem. Environ. – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 293–300.

[15] Al-Shwaiyat M. K. E. A. Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system / M. K. E. A. Al-Shwaiyat, Y. V. Miekh, T. A. Denisenko [et al] // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2018. – Vol. 149. – 179–184.

[16] Yongnian Ni. Simultaneous spectrophotometric determination of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow, and Ponceau 4R by H-point standard addition method / Ni Yongnian , Qi Ming, S. Kokot // Anal. Lett. – 2001 – Vol. 34, № 14. – P. 2585–2596.

[17] Vishnikin A. Using of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles / A. Vishnikin, Yu. Miekh, T. Denisenko, Ya. Bazel, V. Andruch // Talanta. – 2018. – Vol. 188. – P. 99–106.

[18] Аль-Швейят М. И. А. Одновременное кинетическое определение аскорбиновой кислоты и анальгина в фармацевтических препаратах методом многократных добавок H-point / М. И. А. Аль-Швейят, Ю. В. Мех, Т. А. Денисенко [и др.]. Вісник ДНУ. Серія Хімія. – 2017. – Вип. 25, № 2– С. 93–102.

[19] Bosch-Reig F. H-point standard additions method. Fundamentals and application to analytical spectroscopy /F. Bosch-Reig, P. Campíns Falcó // Analyst. –1988. –Vol. 113, №7. –P. 1011–1016.

[20] Development of the H-point standard-additions method for ultraviolet-visible spectroscopic kinetic analysis of two-component systems / F. Bosch-Reig, P. Campins-Falco, A. Sevillano-Cabeza [et al.] // Anal.Chem. –1991. –Vol. 63, № 21. –P. 2424–2429.

[21] Хальзова С. А. Определение синтетических красителей в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками: дис… кандидата хим. наук : .02.00.02./ Хальзанова Светлана Александровна. – Воронеж, 2017. – 155с.

[22] Бевзюк К. В. Стан у розчинах, сорбційне вилучення та вольтамперометричне визначення синтетичних харчових барвників: дис…. кандидата хім. наук: 02.00.02 / Бевзюк Катерина Вікторівна – Ужгород, 2019. – 154с.

References

[1] Sanitary norms and rules for the use of food additives. No. 222 of July 23, 1996.

[2] Smirnov, E.V. (2009). *Food dyes. Directory.* St. Petersburg: Profession (in Russian).

[3] Korenman, Ya. I., Sannikova, N. Yu., Sukhanov, P. T. (2010). [Extraction preconcentration and identification of synthetic dyes in food products by TLC]. *Zavodskaya laboratoriya.* (6), 16–18 (in Russian).

[4] Kolesnik, A. V., Korenman, Ya. I., Sannikova, N. Yu., Sukhanova, P. T. (2010). Extraction-chromatographic determination of sulfonatedazo dyes in aqueous solutions. *J. Anal. Chem.* 65(5), 460–465.https://doi.org/10.1134/S1061934810050059

[5] Chmylenko, F. O., Minayeva, N. P., Sandomyrs'kyy, O. V., Sydorova, L. P. (2008). [Identification of dyes in beverages by high-performance liquid chromatography]. *Kharchova promyslovist'*, (7), 17–19 (in Ukrainian).

[6] Minaeva, N. P., Sandomirskii, A. V., Sidorova, L. P., Chmilenko, F. A. (2009). Speedy technique of chromatographic determination of toxic metals in drinking water. *J. Water Chem. Technol.* 31(5), 305–309. https://doi.org/10.3103/S1063455X09050051

[7] Kiseleva, M. G., Pimenova, V. V., Eller, K. I. (2003). Optimization of conditions for the HPLC determination of synthetic dyes in food. *J. Anal. Chem.*58(7), 685–690. https://doi.org/10.1023/A:1024716322120

[8] Chmilenko, F. A., Sidorova, L. P., Minaeva, Y. A., Shkurovskaya, K. V. (2014). [Extraction-chromatographic determination of the content of synthetic dyes in food]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 45–49 (in Ukrainian).

[9] Shestopalova, N. B., Petrovich, M. V., Chernova, R. K. (2016). [Determination of synthetic food dyes E102 and E110 in the presence of each other]. *Zhurnal Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Khimiya. Biologiya. Ekologiya,* 16(3), 247–252 (in Russian).

[10] Al-Sabha, T. N., Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y. (2011). H-Point standard addition method (HPSAM) in simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures: An overview. *Appl. Spectr. Rev.,* (46), 607–623. https://doi.org/10.1080/05704928.2011.570836

[11] Wieczorek, M., Rengevicova, S., Świt, P., Woźniakiewicz, A., Kozak, J., Kościelniak, P. (2017). New approach to H-point standard addition method for detection and elimination of unspecific interferences in samples with unknown matrix. *Talanta,* (170) 165–172. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.101

[12] Oveisi, M. R., Sadeghi, N., Jannat, B., Nilfroush, E. (2008). Simultaneous determination of Carmoisine and Ponceau 4R. *Food Anal. Methods.* 1, 214–219. https://doi.org/10.1007/s12161-008-9022-7

[13] Kaur, A., Gupta, U. (2011). H-Point standard addition method for simultaneous determination of Eosin and

Erytrosine. *E-Journal of Chemistry, 8*(4), 1979–1985. https://doi.org/10.1155/2011/210259

[14] Kaur, A., Gupta, U. (2012). Determination of binary mixtures of Tartrazine and Quinoline Yellow food colorants in various food samples and cosmetic products in micellar media by H-Point standard addition method (HPSAM). *Int. J. Res. Chem. Environ., 2*(1), 293–300. http://ijrce.org/uploads/20/687_pdf.pdf

[15] Al-Shwaiyat,M. K. E. A., Miekh, Yu. V., Denisenko, T. A., Vishnikin, A. B., Andruch, V., Bazel, Ya. R. (2018). Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 149. 179–184. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006

[16] Ni, Y., Qi, M., Kokot, S. (2001). Simultaneous spectrophotometric determination of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow, and Ponceau 4R by H-point standard addition method. *Anal. Lett., 34*(14), 2585–2596. https://doi.org/10.1081/AL-100107537.

[17] Vishnikin, A., Miekh, Yu., Denisenko, T., Bazel, Ya., Andruch, V. (2018). Using of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles. *Talanta*, 188, 99–106. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.056

[18] Al-Shwaiyat, M. E. A., Miekh, Yu. V., Denisenko, T. A., Vishnikin, A. B., Bazel, Ya. R. (2017). Simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgine in pharmaceutical preparations by H-point standard addition method. *Bulletin of Dnipropetrovsk university. Series Chemistry,* 25(2), 93–102. http://chemistry.dnu.dp.ua/article/view/081713

[19] Bosch-Reig, F., Campíns Falcó, P. (1988). H-point standard additions method. Fundamentals and application to analytical spectroscopy.*Analyst,* 113(7), 1011–1016. https://doi.org/10.1039/AN9881301011

[20] Bosch-Reig, F., Campins-Falco, P., Sevillano-Cabeza A., Herraez-Hernandez, R., Molins-Legua, C. (1991). Development of the H-point standard-additions method for ultraviolet-visible spectroscopic kinetic analysis of two-component systems. *Anal. Chem.,* 63(21), 2424–2429. https://doi.org/10.1021/ac00021a008

[21] Khal'zova S. A. (2017). [Determination of synthetic dyes in liquid media by piezoelectric sensors, modified polymers with molecular prints] (Unpublished Ph.D. dissertation). Voronezh state university, Voronezh, Russia (in Russian).

[22] Bevzyuk K. V. (2019) [Solution state, sorption extraction and voltammetric determination of synthetic food colors]. (Unpublished Ph.D. dissertation). Uzhhorod national university, Uzhhorod, Ukraine (in Ukrainian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 285-292

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 543.422.3: 54-328

DETERMINATION OF ASCORBIC ACID IN MIXTURES WITH CYSTEINE USING REDUCTION OF 18-MOLYBDODIPHOSPHATE HETEROPOLY COMPLEX IN PRESENCE OF Bi(III) IONS

Yuliia V. Miekh,[1] Andriy B. Vishnikin,[1] Nataliya A. Tovstonog,[1]
Tatyana A. Denisenko,[1] Halyna O. Petrushyna[2]

[1]*Oles Honchar Dnipro National University, Gagarina Av., 25, Dnirpo, Ukraine*
[2]*Dnipro State Agrarian and Economic University, Serhii Efremov Str., 25, Dnipro, Ukraine*

Received 4 November 2019; accepted 12 December 2019; available online 21 December 2020

Abstract

A spectrophotometric method was developed for the determination of ascorbic acid in mixtures with cysteine using the reduction of 18-molybdodiphosphate heteropoly complex. In order to decrease the influence of the 18-molybdodiphosphate reduction with cysteine, the pH of the reaction was shifted to the acidic region to 1.0 – 2.2. Under these conditions, in the presence of bismuth(III) ions, as a result of the formation of a metal-substituted heteropoly complex, the reaction rate of 18-molybdodiphosphate with ascorbic acid increases and, at pH from 1.8 to 2.2, the reduction reaction is completely shifted towards the formation of heteropoly blue and ends in less than 5 minutes. Cysteine in this pH region reacts with 18-molybdodiphosphate very slowly, but has an indirect effect on the reaction of ascorbic acid with 18-molybdodiphosphate, probably due to the binding of bismuth(III) ions. It was shown that the determination of ascorbic acid is possible with satisfactory accuracy if the excess of cysteine with respect to ascorbic acid does not exceed three times. The calibration graph for the determination of ascorbic acid at pH 1.8 and concentrations of 18-molybdodiphosphate and bismuth(III) $5\cdot10^{-5}$ mol·L^{-1} and $1\cdot10^{-4}$ mol·L^{-1}, respectively, is linear in the range from $2.5\cdot10^{-6}$ to $2.5\cdot10^{-5}$ with a detection limit of $8\cdot10^{-7}$ mol·L^{-1} (l = 5 cm). The accuracy of the method was evaluated by the added-found method on model mixtures.

Key words: ascorbic acid; cysteine; spectrophotometry; 18-molybdodiphosphate; simultaneous determination.

ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У СУМІШАХ З ЦИСТЕЇНОМ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ 18-МОЛІБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСУ У ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ Bi(III)

Юлія В. Меєх,[1] Андрій Б. Вишнікін,[1] Наталія О. Товстоног,[1]
Тетяна О. Денисенко[1], Галина О. Петрушина[2]

[1]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*
[2]*Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна*

Анотація

Розроблена спектрофотометрична методика визначення аскорбінової кислоти у сумішах із цистеїном з використанням реакції відновлення 18-молібдодифосфорного гетерополікомплексу. Для нівелювання впливу реакції відновлення 18-молібдодифосфату цистеїном pH реакції зміщений в кислу область до 1.0 – 2.2. У цих умовах у присутності іонів бісмуту (III) внаслідок утворення металозаміщеного гетерополікомплексу швидкість реакції 18-молібдодифосфату з аскорбіновою кислотою підвищується і при pH від 1.8 до 2.2 реакція відновлення повністю зміщується у бік утворення гетерополісини і закінчується менш, ніж за 5 хв. Цистеїн у цій області pH реагує з 18-молібдодифосфатом дуже повільно, але спричиняє непрямий вплив на реакцію аскорбінової кислоти з 18-молібдодифосфатом, імовірно, за рахунок зв'язування іонів бісмуту (III). Показано, що визначення аскорбінової кислоти є можливим із задовільною точністю, якщо надлишок цистеїну не більш, ніж у три рази перевищує концентрацію аскорбінової кислоти. Градуювальний графік для визначення аскорбінової кислоти при pH 1.8 та концентраціях 18-молібдодифосфату і бісмуту(III) $5\cdot10^{-5}$ моль/л та $1\cdot10^{-4}$ моль/л відповідно є лінійним в інтервалі від $2.5\cdot10^{-6}$ до $2.5\cdot10^{-5}$ з межею виявлення $8\cdot10^{-7}$ моль/л (l = 5 см). Правильність методики оцінено методом введено-знайдено на модельних сумішах.

Ключові слова: аскорбінова кислота; цистеїн; спектрофотометрія;18-молібдодифосфат; одночасне визначення.

Corresponding author: e-mail address: vishnikin@hotmail.com
© 2019 Oles Honchar Dnipro National University
doi:10.15421/081929

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 285-292

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСЯХ С ЦИСТЕИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 18-МОЛИБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Bi(III)

Юлия В. Мех,[1] Андрей Б. Вишникин,[1] Наталья А. Товстоног,[1]
Татьяна А. Денисенко,[1] Галина А. Петрушина[2]

[1]*Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина*
[2]*Днепровский государственный аграрно-экономический университет, ул. С. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина*

Аннотация

Разработана спектрофотометрическая методика определения аскорбиновой кислоты в смесях с цистеином с использованием реакции восстановления 18-молибдодифосфорного гетерополикомплекса. Для нивелирования влияния реакции восстановления 18-молибдодифосфата цистеином pH реакции смещен в кислую область до 1.0 – 2.2. В этих условиях в присутствии ионов висмута (III) в результате образования металлозамещенного гетерополикомплекса скорость реакции 18-молибдодифосфата с аскорбиновой кислотой повышается и при pH от 1.8 до 2.2 реакция восстановления полностью смещается в сторону образования гетерополисини и заканчивается менее, чем за 5 мин. Цистеин в этой области pH реагирует с 18-молибдодифосфатом очень медленно, но оказывает косвенное влияние на реакцию аскорбиновой кислоты с 18-молибдодифосфатом, вероятно, за счет связывания ионов висмута (III). Показано, что определение аскорбиновой кислоты возможно с удовлетворительной точностью, если избыток цистеина по отношению к аскорбиновой кислоте не превышает трехкратного. Градуировочный график для определения аскорбиновой кислоты при pH 1.8 и концентрациях 18-молибдодифосфата и висмута(III) $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно является линейным в интервале от $2.5 \cdot 10^{-6}$ до $2.5 \cdot 10^{-5}$ с пределом обнаружения $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л (l = 5 см). Правильность методики оценена методом введено-найдено на модельных смесях.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота; цистеин; спектрофотометрия; 18-молибдодифосфат; одновременное определение.

Введення

Визначення аскорбінової кислоти (АК) у сумішах із тіолами є актуальним питанням, оскільки вони часто зустрічаються разом у рослинних та біомедицинських об'єктах. Зазвичай для визначення АК використовують методи, які ґрунтуються на окисно-відновних реакціях. При використанні таких методів тіоли заважають визначенню АК, бо окисно-відновні потенціали цих речовин є близькими. Для визначення АК та інших відновників при сумісній присутності запропоновані хроматографічні [1; 2], електрохімічні [3] та спектрофотометричні методи [4–6]. Застосування хроматографічних методів для визначення однієї або двох речовин не завжди є доцільним. Наразі потрібні більш прості і доступні підходи. Активно розвиваються методи з застосуванням електрохімічних сенсорів [7], але вони залишаються на рівні експериментальних зразків. Для кожного комбінування відновників необхідно створення нового електроду, властивості їх змінюються у часі, час життя обмежений, процес розробки електроду є тривалим та потребує праці кваліфікованого спеціаліста. Існуючі спектрофотометричні методики для аналізу сумішей АК з тіолами ґрунтуються на методах диференційного кінетичного аналізу багатократних стандартних добавок H-point [8] та усередненого центрування [9]. Це призводить до того, що визначення стає довготривалим, ускладнюється, а також є неможливим визначення однієї речовини у присутності значного надлишку іншої.

Гетерополікомплекси (ГПК) структури Доусона є ефективними аналітичними реагентами для визначення речовин, які мають відновні властивості. Вони мають значну кінетичну стійкість, яка обумовлює їх існування в сильнолужному середовищі досить довгий час; вони є стійкими до дії оксикислот, які зазвичай дуже швидко руйнують інші типи гетерополіаніонів [10]. Як було показано раніше, 18-молібдодифосфат (18-МФК) є універсальним реагентом для визначення відновників [11–16]. 18-МФК має найбільший серед усіх вивчених ГПК окисно-відновний потенціал, що дозволяє оптимальним чином регулювати окисно-відновні властивості реагенту, селективність визначення та швидкість редокс-реакцій. Поєднання всіх вищевказаних властивостей обумовлює перспективність використання цього комплексу як аналітичного реагенту для спектрофотометричного визначення широкого кола окисників та відновників неорганічної та органічної природи.

Раніше нами була запропонована методика для одночасного визначення АК і рутину з використанням 18-МФК, яка ґрунтується на залежності окисно-відновної поведінки реагуючих речовин від pH розчину [15]. Нами також запропонований кінетичний метод

диференційного визначення АК та цистеїну (Цис) [9] у сумішах, певним недоліком якого є довготривалість та складність визначення. Досі немає простих спектрофотометричних методик визначення АК у присутності тіолів [17–22]. Тому є необхідність у розробці простої, селективної, чутливої спектрофотометричної методики для аналізу сумішей АК і тіолів. У даній роботі зроблена спроба розробити методику визначення АК у сумішах з Цис із використанням реакції відновлення 18-МФК у присутності іонів Bi(III). Відомо, що солі Bi(III) здатні селективно прискорювати реакцію відновлення молібденових ГПК АК [23; 24]. За оптимальних умов вказана реакція 18-МФК з АК проходить набагато швидше, ніж з Цис.

Експериментальна частина

Реагенти та використане обладнання. Усі використані реагенти відповідали класу чистоти не менш «х.ч.» або «ч.д.а.». 0.01 моль/л розчин 18-МФК готували розчиненням точної наважки 0.7855 г в 25 мл дистильованої води. 0.01 моль/л розчин $Bi(NO_3)_3$ готували з $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ розчиненням точної наважки 0.485 г в 7 мл концентрованої HNO_3, далі додавали 7 мл 0.1 моль/л HNO_3 і доводили об'єм дистильованою водою до 100 мл. 0.5 моль/л розчин H_2SO_4 готували з концентрованої кислоти.

Синтез змішаного реагенту 18-МФК, модифікованого іонами Bi(III), проводили in-situ наступним чином. У мірну колбу об'ємом 25 мл вносили 6.25 мл 0.01 моль/л 18-МФК, 12.5 мл 0.01 моль/л розчину Bi(III) у нітратній кислоті та 2.5 мл 0.5 моль/л H_2SO_4. Доводили об'єм дистильованою водою до позначки та перемішували. Концентрації речовин у даному реагенті становили: $2.5{\cdot}10^{-3}$ моль/л 18-МФК, $5{\cdot}10^{-3}$ моль/л Bi(III), 0.05 моль/л H_2SO_4.

0.01 моль/л розчин АК готували шляхом розчинення точної наважки 44.0 мг сухого порошку в мірній колбі об'ємом 25 мл у 96 % етиловому спирті. За цих умов розчин є стійким одну добу при його зберіганні в холодильнику. Робочі розчини рекомендується готувати безпосередньо перед експериментом. 0.01 моль/л розчин Цис готували шляхом розчинення точної наважки 87.8 г у 5 мл 0.01 моль/л HCl з наступним доведенням об'єму до 50 мл.

pH розчинів контролювали на pH-метрі марки pH-150 MI зі скляним індикаторним електродом марки ЕС-10601 та хлоридсрібним електродом порівняння марки ЕСР-10101. Для зважування використовували терези аналітичні марки WA-21200g. Світлопоглинання досліджуваних розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія).

Результати та їх обговорення

Раніше було показано, що в широкому інтервалі pH АК та Цис реагують з 18-МФК одночасно [9]. Тому визначення цих речовин у суміші за таких умов є неможливим. У роботі [23] показано, що при додаванні Bi(III) реакція 18-МФК з АК значно прискорюється. Є припущення, що це обумовлено утворенням металозаміщеного ГПК та можливою взаємодією Bi(III) у складі такого комплексу з АК [24]. Для всього інтервалу pH, де відбувається реакція цих відновників з 18-МФК спостерігається одночасне окиснення обох речовин (рис. 1а). У літературі немає відомостей щодо можливості Bi(III) прискорювати реакції 18-МФК з тіолами. При зменшенні pH швидкість та повнота реакції 18-МФК з відновниками суттєво зменшується. Це дало змогу припустити, що у сильнокислому середовищі реакція з Цис може повністю припинитися, в той час як швидкість з АК буде залишатися достатньо великою.

Дійсно, було знайдено, що у присутності Bi(III) швидкість реакції АК з 18-МФК, навіть у сильнокислому середовищі, є достатньо великою, в той час як вплив на реакцію з Цис є незначним. У інтервалі pH від 1.2 до 2.2 АК селективно реагує з 18-МФК у присутності Bi(III) (рис. 1б). Швидкість реакції з Цис у цих умовах є дуже низькою. При pH < 1.2 окиснення АК сильно уповільнюється, а при pH > 2.2 вимірюванням заважає гідроліз іонів Bi(III). Для повного закінчення реакції при pH більше 1.5 достатньо лише 5 хв (рис. 2). При pH менше 1.8 рівновага не повністю зміщується у бік гетерополісині (ГПС), що призводить до значного зменшення отриманого світлопоглинання. Кінетичні залежності отримували при кімнатній температурі, яка становила на момент вимірювань 22 °C.

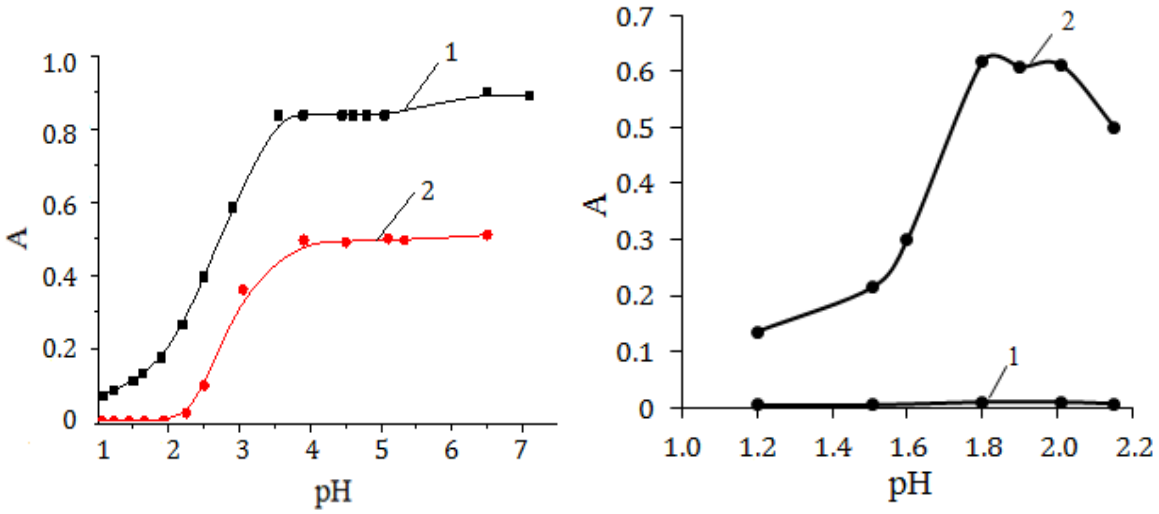


Fig. 1. The effect of acidity on the interaction of 18-molybdodiphosphate (18-MDC) with ascorbic acid (Asc) (*1*) and cysteine (Cys) (*2*) without (*a*) and in the presence of bismuth(III) ions (*b*). a) C(18-MPC) = 2·10^{-4} mol·L^{-1}, C(Asc) = 8·10^{-5} mol·L^{-1}, C(Cys) = 8·10^{-5} mol·L^{-1}, λ = 820 nm; l = 1 cm, t = 5 min; b) C(18-MPC) = 2·10^{-4} mol·L^{-1}, C(Bi(III)) = 2·10^{-4} mol·L^{-1}, C(АК) = 5·10^{-5} mol·L^{-1}, C(Cys) = 1·10^{-4} mol·L^{-1}, λ = 760 nm, l = 1 cm, t = 5 min

Рис. 1. Вплив кислотності на взаємодію 18-МФК з АК (*1*) та Цис (*2*) за відсутності (*а*) та у присутності іонів Bi(III) (*б*). а) C(18-МФК) = 2·10^{-4} моль/л, C(АК) = 8·10^{-5} моль/л, C(Цис) = 8·10^{-5} моль/л, λ = 820 нм, l = 1 см, t = 5 хв; б) C(18-МФК) = 2·10^{-4} моль/л, C(Bi(III)) = 2·10^{-4} моль/л, C(АК) = 5·10^{-5} моль/л, C(Цис) = 1·10^{-4} моль/л, λ = 760 нм, l = 1 см, t = 5 хв

Дослідження адитивності показало, що в деяких випадках практично отримане світлопоглинання для сумішей було меншим, ніж розраховане, виходячи з суми світлопоглинань. Ця різниця була тим більшою, чим більшим були вміст Цис у суміші та співвідношення концентрацій Цис до АК (рис. 3). Відхилення від адитивності можна пояснити тим, що Цис може спричиняти непрямий вплив на взаємодію АК з 18-МФК. По-перше, Bi(III) здатний утворювати з Цис стійкі комплекси. Таким чином він зменшує концентрацію Bi(III) у суміші, інгібує його каталітичну активність і його може вже не вистачати для реакції АК з 18-МФК. По-друге, Цис може відновлювати дегідроаскорбінову кислоту до АК, але така реакція здатна лише підвищити світлопоглинання суміші. У нашому випадку світлопоглинання суміші було меншим, ніж отримане для реакції тільки АК з 18-МФК. Тому перше пояснення є більш вірогідним.

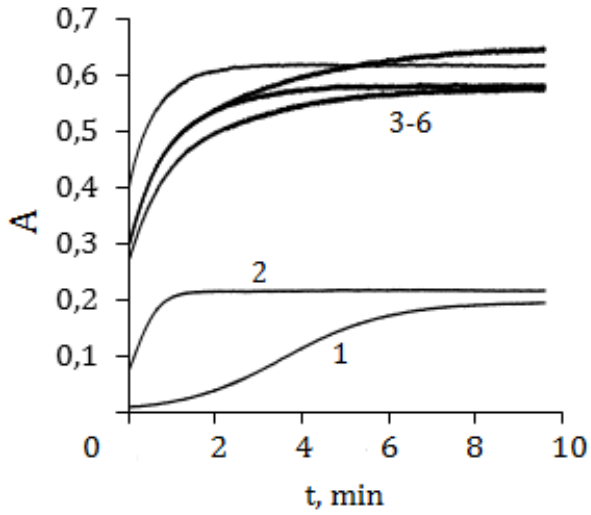


Fig. 2. Influence of reaction time on absorbance of heteropoly blue formed in the reaction between Asc and 18-MPC. C(18-MPC) = 2·10^{-4} mol·L^{-1}, C(Bi(III)) = 2·10^{-4} mol·L^{-1}, C(Asc) = 5·10^{-5} mol·L^{-1}, λ = 760 nm, l = 1 cm, pH: 1.2 (*1*), 1.5 (*2*), 1.8 (*3*), 2 (*4*), 2.16 (*5*), 2.18 (*6*)

Рис. 2. Залежність світлопоглинання від часу для реакції між АК та 18-МФК. C(18-МФК) = 2·10^{-4} моль/л, C(Bi(III)) = 2·10^{-4} моль/л, C(АК) = 5·10^{-5} моль/л, λ = 760 нм, l = 1 см, pH: 1.2 (*1*), 1.5 (*2*), 1.8 (*3*), 2 (*4*), 2.16 (*5*), 2.18 (*6*)

Для нівелювання впливу Цис у подальших експериментах було збільшено вміст Bi(III) у змішаному реагенті. Також було підвищено концентрацію 18-МФК до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л з метою збільшення інтервалу визначуваних концентрацій АК та Цис. З рис. 4а видно, що при нестачі іонів Bi(III) при збільшенні концентрації Цис в суміші по відношенню до АК спостерігається зменшення світлопоглинання, максимум світлопоглинання зсувається від 690 нм до 790 нм. У надлишку іонів Bi(III) (рис. 4б) відбувається стабілізація світлопоглинання та максимуму поглинання ГПС. У спектрах присутня ізобестична точка при 720 нм. Максимум при 720 нм є характерним для металозаміщених ГПК, а наявність ізобестичної точки вказує на те, що одна форма металозаміщеної ГПС переходить в іншу, вірогідно 2е в 1е. Вимірювання світлопоглинання в ізобестичній точці (λ = 720 нм) дозволяє досягти адитивності принаймні до співвідношення концентрацій Цис до АК, яке відповідає триразовому надлишку Цис.

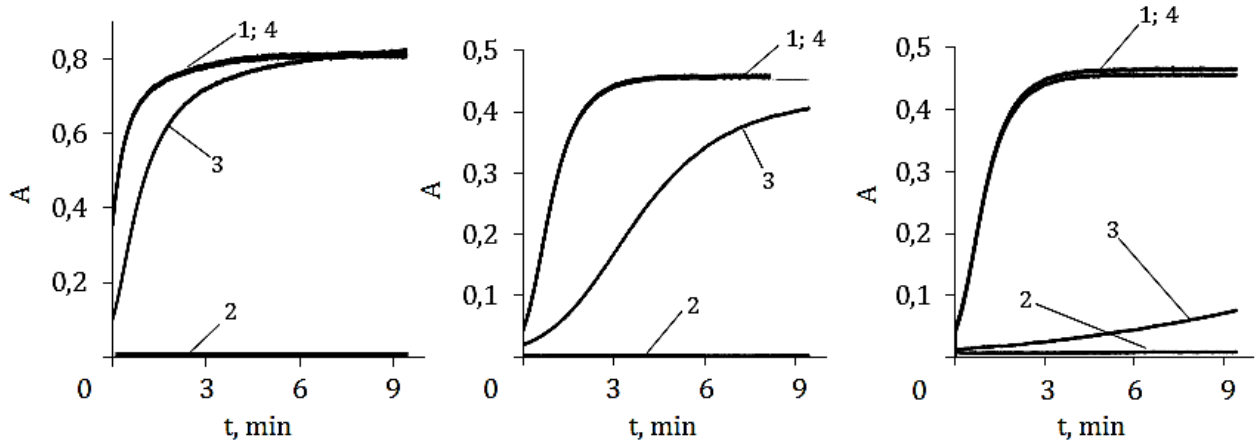


Fig. 3. Dependence of absorbance on time for Asc (*1*), Cys (*2*), mixture of reducing agents (*3*) and theoretically calculated absorbance for mixture (*4*).C(18-MPC) = $2 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, C(Bi(III)) = $2 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, λ = 690 нм, l = 1 cm, pH 1.8: a) C(Asc) = $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, C(Cys) = $5 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}; b) C(Asc) = $5 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}, C(Cys) = $8 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}; c) C(Asc) = $5 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}, C(Cys) = $3 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}

Рис. 3. Залежність світлопоглинання від часу для АК (*1*), Цис (*2*), суміші відновників (*3*) та теоретично розрахованого світлопоглинання суміші (*4*). С(18-МФК) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(Bi(III)) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, λ = 690 нм, l = 1 см, pH 1.8. а) С(АК) = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(Цис) = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) С(АК) = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(Цис) = $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) С(АК) = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(Цис) = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л

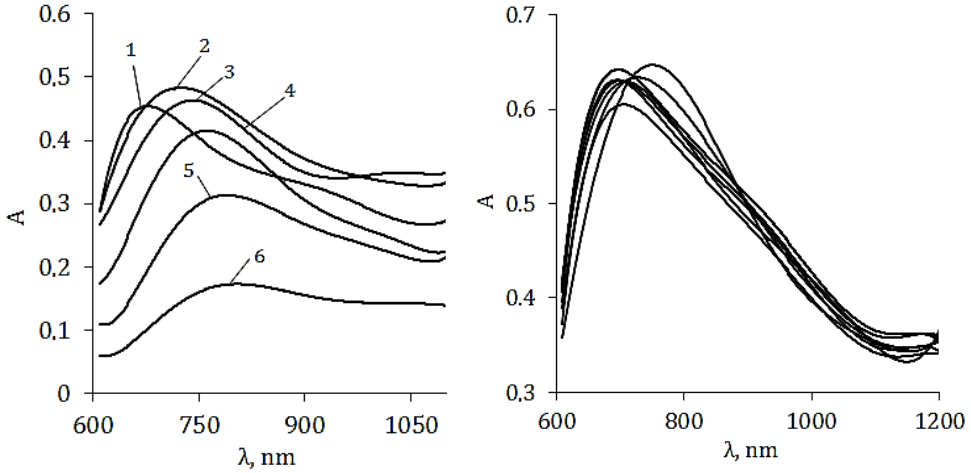


Fig. 4. Absorption spectra of the mixtures of Asc and Cys. a) C(Asc)=$2 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}, C(Cys) = 0 (1), $8 \cdot 10^{-6}$ (2), $2 \cdot 10^{-5}$ (3), $4 \cdot 10^{-5}$ (4), $6 \cdot 10^{-5}$ (5), $8 \cdot 10^{-5}$ (6), $1 \cdot 10^{-4}$ (7) mol·L^{-1}; C(18-MPC) = C(Bi(III)) = $2 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}; b) $8 \cdot 10^{-5}$(5), $1 \cdot 10^{-4}$(6) mol·L^{-1}, C(18-MPC) = $2 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, C(Bi(III)) = $4 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}. pH 1.8; t = 10 min; l = 3 cm

Рис. 4. Спектри світлопоглинання сумішей. а) С(18-МФК) = С(Bi(III)) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; С(АК) = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(Цис), моль/л: 0 (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $5 \cdot 10^{-5}$ (3), $1 \cdot 10^{-4}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $3 \cdot 10^{-4}$ (6), $5 \cdot 10^{-4}$ (7),pH 1.8, t = 10 хв, l = 1 см; б) С(18-МФК) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(Bi(III)) = $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(АК) = $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(Цис), моль/л: 0 (1), $8 \cdot 10^{-6}$ (2), $2 \cdot 10^{-5}$ (3), $4 \cdot 10^{-5}$ (4), $8 \cdot 10^{-5}$ (5), $1 \cdot 10^{-4}$ (6), pH 1.8, t = 10 хв, l = 3 см

Методика побудування градуювального графіку для визначення АК. У визначених оптимальних умовах було побудовано градуювальну залежність для визначення АК. У мірну колбу на 25 мл відбирали 2 мл розчину змішаного реагенту, додавали приблизно 15 мл дистильованої води. Після чого створювали необхідну кислотність середовища (pH 1.8), підкислюючи розчин 0.5 мл 1 моль/л сульфатної кислоти. До отриманого розчину додавали аліквоти $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину АК, перемішували та доводили об'єм дистильованою водою до 25 мл. Отримані розчини витримували протягом 5 хв та реєстрували світлопоглинання ГПС при довжині хвилі 720 нм.

Градуювальний графік для визначення АК описується наступним рівнянням: $A = 0{,}3597 \times C_{АК} - 0.0441$ ($R^2 = 0.9975$) та є лінійним у діапазоні концентрацій $2.5 \cdot 10^{-6}$ – $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л з межею виявлення $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Було проаналізовано модельні суміші з різними концентраційними співвідношеннями АК та Цис. Результати наведені в таблиці. Відносне стандартне відхилення змінювалося в діапазоні від 1.3 % до 3.2 %, збільшуючись до 6–7 % при несприятливих співвідношеннях Цис до АК. Похибка адитивності АК і Цис в суміші складала 1 % або і менше.

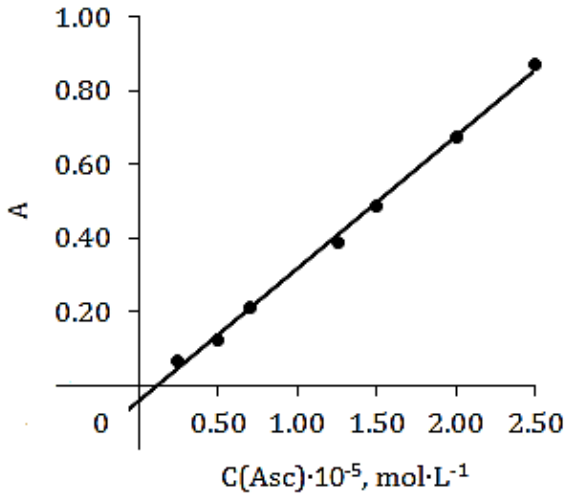


Fig. 5. Calibration graph for determination of Asc. C (18-MPC) = $2 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, C(Bi(III)) = $4 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, λ = 720 nm, l = 5 cm, pH 1.8, t = 5 min

Рис. 5. Градуювальний графік для визначення АК. С(18-МФК) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, С(Bi(III)) = $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, λ = 720 нм, l = 5 см, pH 1.8, t = 5 хв

Table

Spectrophotometric determination of Asc and Cys in model mixtures (n = 5, P = 0.95)

Таблиця

Спектрофотометричне визначення АК та Цис в модельних сумішах (n = 5, P = 0.95)

C(Asc)·10², mol·L⁻¹			C(Cys)·10², mol·L⁻¹		
Added	Found	%	Added	Found	%
2.86	2.77	96.8	5.7	5.86	102.7
2.86	2.79	97.5	11.4	11.2	98.0
1.43	1.49	104.5	1.56	1.58	101.3

Висновки

Зміщення інтервалу pH у кислу область та введення іонів бісмуту (III) дозволяє знайти умови, в яких реакція АК з 18-МФК відбувається селективно по відношенню до Цис. Великі концентрації Цис призводять до негативної систематичної похибки при визначенні АК внаслідок взаємодії Цис з Bi(III). Оптимальним є інтервал pH від 1.8 до 2.2, в якому швидкість реакції АК з 18-МФК є достатньо великою, а Цис реагує дуже повільно. Розробленим методом можна визначати і Цис. У першу чергу визначають суму концентрацій АК та Цис при pH 5.0 з 18-МФК. Після цього вміст Цис розраховують за різницею. Аналогічний підхід є перспективним для визначення АК і катехоламінів (метилдопа, епінефрин) у сумішах. Оскільки в цьому випадку взаємодія аналітів з бісмутом відсутня, можна передбачити, що визначення АК є можливим у присутності будь-яких надлишків цих речовин.

Бібліографічні посилання

[1] Novakova L. HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids / L. Novakova, P. Solich, S. Solichova // Trends Anal. Chem. – 2008. – Vol. 27, N 10. – P. 942–958.

[2] Spinola V. Determination of vitamin C in foods: Current state of method validation / V. Spinola, E. J. Llorent-Martinez, P. C. Castillo // J. Chromatogr. A. – 2014. – Vol. 1369. – P. 2–17.

[3] Pisoschi A. M. Determination of ascorbic acid content of some fruit juices and wine by voltammetry performed at Pt and carbon paste electrodes / A. M. Pisoschi, A. Pop, G. P. Negulescu [et al.] // Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 1349–1365.

[4] Yebra-Biurrun M. C. Flow injection determination methods of ascorbic acid / M. C. Yebra-Biurrun // Talanta. – 2000. – Vol. 52. – P. 367–383.
[5] Запорожец О. А. Определение аскорбиновой кислоты методами молекулярной спектроскопии / О. А. Запорожец, Е. А. Крушинская // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 4. – С. 343–354.
[6] Arya S. P. Photometric methods for the determination of vitamin C / S. P. Arya, M. Mahajan, P. Jain // Anal. Sci. – 1998. – Vol. 14. – P. 889–895.
[7] Ammam M. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon / M. Ammam, E. B. Easton // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 2847–2855.
[8] Ghasemi J. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of ascorbic acid and L -cysteine by H-point standard addition method / J. Ghasemi, S. Seifi, M. Sharifi, [et al.] // Microchim. Acta. – 2004. – Vol. 148. – P. 259–265.
[9] Vishnikin A. Use of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles / A. Vishnikin, Y. Miekh, T. Denisenko [et al.] // Talanta. – 2018. – Vol. 188, N. 1. – P. 99–106.
[10] Vishnikin A. B. Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system / A. B. Vishnikin, H. Sklenařova, P. Solich, [et al.] // Anal. Lett. – 2011. – Vol. 44, N. 1–3. – P. 514–527.
[11] Vishnikin A. B. Highly sensitive sequential injection determination of p-aminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect / A. B. Vishnikin, M.K.E.A. Al-Shwaiyat, G. A. Petrushina, [et al.] // Talanta. – 2012. – Vol. 96. – P. 230–235.
[12] Bulatov A. V. Stepwise injection spectrophotometric determination of epinephrine / A. V. Bulatov, A. V. Petrova, A. B. Vishnikin, [et al.] // Talanta. – 2012. – Vol. 96. – P. 62–67.
[13] Bulatov A. V. Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders / A. V. Bulatov, A. V. Petrova, A. B. Vishnikin, [et al.] // Microchem. J. – 2013. – N. 110. – P. 369–373.
[14] Петрушина Г. А. Одновременное определение аскорбиновой кислоты и нитрит-ионов в мясных изделиях / Г. А. Петрушина, Л. П. Цыганок, А. Б. Вишникин, [та ін.] // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, № 1 . – С. 45–51.
[15] Al-Shwaiyat M. K. E. A. Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system / M. K. E. A. Al-Shwaiyat, Y. V. Miekh, T. A. Denisenko, [et al.] // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2018. – Vol. 149. – 179–184.
[16] Al-Shwaiyat M. K. E. A. Spectrophotometric determination of polyphenols in green teas with 18-molybdodiphosphate / M. Al-Shwaiyat, T. Denisenko, Y. Miekh, [et al.] // Chem. Chem. Technol. – 2018. – Vol. 12, N 2. – P. 135–142.
[17] Teshima N. Simultaneous flow injection determination of ascorbic acid and cysteine using double flow cell / N. Teshima, T. Nobuta, T. Sakai // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 438. – P. 21-29.
[18] Rezaei B. Flow-injection determination of ascorbic acid and cysteine simultaneously with spectrofluorimetric detection / B. Rezaei, A. A. Ensafi, S. Noroozi // Anal. Sci. – 2005. – Vol. 21. – P. 1067-1071.
[19] Flow-injection simultaneous chemiluminescence determination of ascorbic acid and L-cysteine with partial least squares calibration / B. Li, D. Wang, C. Xu, Z. Zhang // Microchim. Acta. – 2005. – Vol. 149. – P. 205-212.
[20] Yao X. Simultaneous determination of aminothiols, ascorbic acid and uric acid in biological samples by capillary electrophoresis with electrochemical detection / X. Yao, Y. Wang, G. Chen // Biomed. Chromatogr. – 2007. – Vol. 21. – P. 520-526.
[21] Khan M. I. Simultaneous determination of ascorbic acid, aminothiols, and methionine in biological matrices using ion-pairing RP-HPLC coupled with electrochemical detector / M. I. Khan, Z. Iqbal // J. Chromatogr. B – 2011. – Vol. 879. – P. 2567-2575.
[22] Ghasemi J. Differential kinetic spectrophotometric determinations of ascorbic acid and l-cysteine by partial least squares method / J. Ghasemi, H. R. Seraji, M. Noroozi [et al.] // Anal. Lett. – 2004. – Vol. 37. – P. 725-737.
[23] Петрушина Г. О. Спектрофотометричне визначення аскорбінової кислоти з використанням бісмутовмісного 18-молібдодифосфату / Г. О. Петрушина, Ю. В. Мєх, Л. П. Циганок, [та ін.] // Вісник ДНУ. Серія Хімія. – 2014. – Вип. 22, № 1. – С. 36–44.
[24] Vishnikin A. B. 11-Molybdobismuthophosphate - a new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems / A. B. Vishnikin, T. Ye. Svinarenko, H. Sklenářová, [et al.] // Talanta. – 2010. – Vol. 80, N 5. – P. 1838–1845.

References

[1] Novakova, L., Solich, P., Solichova, S. (2008). HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids. *Trends Anal. Chem, 27*(10), 942–958. https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.08.006
[2] Spinola, V., Llorent-Martinez, E. J., Castillo, P. C. (2014). Determination of vitamin C in foods: Current state of method validation. *J. Chromatogr. A., 1369*, 2–17. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.087
[3] Pisoschi, A., Pop, M. A., Negulescu, G. P., Pisoschi, A. (2011). Determination of ascorbic acid content of some fruit juices and wine by voltammetry performed at Pt and carbon paste electrodes. *Molecules*, *16,* 1349–1365. https://doi.org/10.3390/molecules16021349
[4] Yebra-Biurrun, M. C. (2000). Flow injection determination methods of ascorbic acid. *Talanta, 52*, 367–383. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00402-1
[5] Zaporozhets, O. A., Krushinskaya, E. A. (1998). Determination of ascorbic acid by molecular spectroscopic techniques. *J. Anal. Chem., 57*(4), 286–297. https://doi.org/10.1023/A:1014938011195
[6] Arya, S. P., Mahajan, M., Jain, P. (1998). Photometric methods for the determination of vitamin C. *Anal. Sci.*, 14, 889–895. https://doi.org/10.2116/analsci.14.889
[7] Ammam, M., Easton, E. B. (2011). Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon. *Electrochim. Acta*, *56*, 2847–2855. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.072
[8] Ghasemi, J., Seifi, S., Sharifi, M., Ghorbani, R., Amini, A. (2004). Simultaneous kinetic spectrophotometric

determination of ascorbic acid and L -cysteine by H-point standard addition method. *Microchim. Acta, 148*, 259–265. https://doi.org/10.1007/s00604-004-0270-y

[9] Vishnikin, A., Miekh, Yu., Denisenko, T., Bazel, Ya., Andruch, V. (2018). Use of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles. *Talanta, 188*(1), 99-106. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.056

[10] Vishnikin, A. B., Sklenařova, H., Solich, P., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P. (2011). Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system. *Anal. Lett., 44*(1–3), 514–527. https://doi.org/10.1080/00032719.2010.500789

[11] Vishnikin, A. B., Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., Andruch, V., Bazel, Ya. R., Sklenarova, H., Solich, P. (2012). Highly sensitive sequential injection determination of p-aminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect. *Talanta, 96,* 230–235. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.049

[12] Bulatov, A. V., Petrova, A. V., Vishnikin, A. B., Moskvin, A. L., Moskvin, L. N. (2012). Stepwise injection spectrophotometric determination of epinephrine. *Talanta, 96,* 62–67. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.059

[13] Bulatov, A. V., Petrova, A. V., Vishnikin, A. B., Moskvin, L. N. (2013). Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders. *Microchem. J.,* 110, 369–373. https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.020

[14] Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., Vishnikin, A. B., Bazel, Ya. R. (2012). [Simultaneous determination of ascorbic acid and nitrite in meat products]. *Methods Objects Chem. Anal., 7*(1), 45–51 (in Russian).

[15] Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Miekh, Y. V., Denisenko, T. A., Vishnikin, A. B., Andruch, V., Bazel, Ya. R. (2018). Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system*. J. Pharm. Biomed. Anal., 149*, 179–184. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006

[16] Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Denisenko, T., Miekh, Y., Vishnikin, A. (2018). Spectrophotometric determination of polyphenols in green teas with 18-molybdodiphosphate. *Chem. Chem. Technol., 12*(2), 135–142. https://doi.org/10.23939/chcht12.02.135

[17] Teshima, N., Nobuta, T., Sakai, T. (2001). Simultaneous flow injection determination of ascorbic acid and cysteine using double flow cell. *Anal. Chim. Acta, 438*, 21-29. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01366-0

[18] Rezaei, B., Ensafi, A. A., Noroozi, S. (2005). Flow-injection determination of ascorbic acid and cysteine simultaneously with spectrofluorimetric detection. *Anal. Sci., 21*, 1067-1071. https://doi.org/10.2116/analsci.21.1067

[19] Li, B., Wang, D., Xu, C., Zhang, Z. (2005). Flow-injection simultaneous chemiluminescence determination of ascorbic acid and L-cysteine with partial least squares calibration. *Microchim. Acta, 149*, 205-212. https://doi.org/10.1007_s00604-005-0325-8

[20] Yao, X., Wang, Y., Chen, G. (2007). Simultaneous determination of aminothiols, ascorbic acid and uric acid in biological samples by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Biomed. Chromatogr. 21*, 520-526. https://doi.org/10.1002/bmc.787

[21] Khan, M. I., Iqbal, Z. (2011). Simultaneous determination of ascorbic acid, aminothiols, and methionine in biological matrices using ion-pairing RP-HPLC coupled with electrochemical detector. *J. Chromatogr. B, 879*, 2567-2575. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.07.013

[22] Ghasemi, J., Seraji, H.R., Noroozi, M., Hashemi, M., Jabbari, A. (2004). Differential kinetic spectrophotometric determinations of ascorbic acid and l-cysteine by partial least squares method. *Anal. Lett. 37*, 725-737. https://doi.org/10.1081/AL-120029748

[23] Petrushina, G. A. (2014). [Spectrophotometric determination of ascorbic acid by using bismuth containing 18-molybdodiphosphate]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem., 22*(1), 36–44 (in Ukrainian). http://chemistry.dnu.dp.ua/article/view/081405

[24] Vishnikin, A. B. Svinarenko, T.Ye., Sklenářová, H., Solich, P., Bazel, Ya. R., Andruch, V. (2010). 11-Molybdobismuthophosphate - a new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems. *Talanta, 80*(5), 1838–1845. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.031

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 293-303

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua

UDC 543.422.3:[547.27+546.48]

RAPID, HIGHLY SENSITIVE AND SELECTIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM(II) AS AN ION ASSOCIATE OF TETRAIODOCADMIATE(II) WITH ASTRA PHLOXINE

Mehieddine Hedjazi*, Andriy B. Vishnikin, Svetlana N. Khudyakova

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

Received 1 November 2019; accepted 15 December 2019; available online 21 December 2020

Abstract

A very simple, rapid, highly sensitive and selective non-extractive spectrophotometric method for the determination of trace amounts of cadmium(II) has been proposed. It is based on the formation of ion association complex (IA) between iodide complex of cadmium Cd(II) [CdJ_4^{2-}] and polymethine dye Astra Phloxine FF. The color of the solution changes from red to red-purple. The color of the IA develops completely at temperature less than 18 ˚C after 5–10 minutes after mixing of reagents and remains constant for several hours. Opitmal concentrations of HCl, AP and KJ are 0.07–0.13 M, 1.2×10^{-5} M and 6×10^{-3} M, respectively. The molar absorptivity of the IA is 6.5×10^4 mol^{-1} L cm^{-1}. The calibration graph is linear between 1×10^{-7} and 3×10^{-6} mol L^{-1} of cadmium (II). The limit of detection is 5×10^{-8} mol L^{-1} (l = 5 cm, 0.006 mg L^{-1}). A large excess of over 50 cations, anions and some common complexing agents do not interfere with the determination. The method was successfully applied in the determination of cadmium in Wood`s alloy and mine water.

Key words: cadmium determination; ion associate; Astra Phloxine; spectrophotometry; Wood`s alloy; mine water

ЕКСПРЕСНЕ, ВИСОКОЧУТЛИВЕ ТА СЕЛЕКТИВНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ(II) З ВИКОРИСТАННЯМ ІОННОГО АСОЦІАТУ ТЕТРАЙОДОКАДМІАТУ(II) З АСТРАФЛОКСИНОМ

Мехіеддін Хеджазі*, Андрій Б. Вишнікін, Світлана М. Худякова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Запропонований дуже простий, швидкий, високочутливий та селективний безекстракційний спектрофотометричний метод для визначення слідових кількостей кадмію(II). Він ґрунтується на утворенні іонного асоціату (ІА) між йодидним комплексом кадмію Cd(II) [CdJ_4^{2-}] та поліметиновим барвником астрафлоксином (АФ). Колір розчину змінюється з червоного на червоно-фіолетовий. Колір ІА повністю розвивається при температурі менше 18 ˚С через 5–10 хвилин після змішування реагентів і залишається постійним протягом декількох годин. Оптимальні концентрації HCl, АФ та KJ становлять 0.07–0.13 М, 1.2×10^{-5} М та 6×10^{-3} М відповідно. Молярний коефіцієнт світлопоглинання ІА становить 6.5×10^4 $моль^{-1}$ л $см^{-1}$. Градуювальний графік лінійний у межах від 1×10^{-7} до 3×10^{-6} М кадмію(II). Межа виявлення – 5×10^{-8} М (l = 5 см, 0.006 мг $л^{-1}$). Великий надлишок понад 50 катіонів, аніонів та деяких поширених комплексоутворювачів не заважає визначенню. Метод успішно застосований для визначення кадмію у сплаві Вуда та шахтній воді.

Ключові слова: визначення кадмію; іонний асоціат; астрафлоксин; спектрофотометрія; сплав Вуда; шахтна вода.

**Corresponding author: e-mail address: hedjazi.mehieddine@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081930

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 293-303

ЭКСПРЕССНОЕ, ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО АССОЦИАТА ТЕТРАЙОДОКАДМИАТА(II) С АСТРАФЛОКСИНОМ

Мехиэддин Хеджази*, Андрей Б. Вишникин, Светлана Н. Худякова

Днипровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днипро, 49010, Украина

Аннотация

Предложен очень простой, быстрый, высокочувствительный и селективный безэкстракционный спектрофотометрический метод для определения следовых количеств кадмия(II). Он основан на образовании ионного ассоциата (ИА) между йодидным комплексом кадмия Cd(II) [CdJ_4^{2-}] и полиметиновым красителем астрафлоксином (АФ). Цвет раствора меняется с красного на красно-фиолетовый. Цвет ИА полностью развивается при температуре менее 18 °С через 5–10 минут после смешивания реагентов и остается постоянным в течение нескольких часов. Оптимальные концентрации HCl, АФ и KJ составляют 0.07–0.13 М, 1.2×10^{-5} М и 6×10^{-3} М соответственно. Молярный коэффициент светопоглощения ИА составляет 6.5×10^{4} моль$^{-1}$ л см$^{-1}$. Градуировочный график линеен в пределах от 1×10^{-7} до 3×10^{-6} М кадмия(II). Предел обнаружения – 5×10^{-8} М (l = 5 см, 0.006 мг л$^{-1}$). Большой избыток более 50 катионов, анионов и некоторых распространенных комплексообразователей не мешает определению. Метод успешно применен для определения кадмия в сплаве Вуда и шахтной воде.

Ключевые слова: определение кадмия; ионный ассоциат; астрафлоксин; спектрофотометрия; сплав Вуда; шахтная вода.

Introduction

Cadmium is a highly toxic heavy metal occurring naturally in the environment. It enters the biosphere both from natural sources and as a result of human activity. Compared to other heavy metals, cadmium and its compounds are relatively water-soluble. As a result, they are mobile in soil, as a rule more bioavailable and tend to accumulate in biological organisms, including the human body [1]. Cadmium can harm human organs, such as the liver, lungs, and kidneys [2].

Concentrations of cadmium in natural water, drinking water and groundwater are usually less than 1 μg L^{-1} [3]. The World Health Organization and the Environmental Protection Agency have limited the level of cadmium in drinking water to 3.0 μg L^{-1} and 5.0 μg L^{-1}, respectively [4]. A direct spectrophotometric determination of trace Cd(II) in environmental water samples is difficult or impossible due to various factors, in particular, low concentrations and matrix effects [5]. Numerous mine plants produce large quantities of wastewaters containing many toxic elements, including cadmium, in Krivoy Rog region. The typical content of cadmium in such waters is from 1 to 100 μg L^{-1}, i.e. often higher than the permissible concentration. It is necessary to have a sensitive and simple method for the determination of cadmium in mine waters, which can be used in laboratories where there are no instruments for atomic spectroscopy, or in the case when cadmium must be determined immediately after sampling.

Many analytical methods based on molecular (spectrophotometry, luminescence) and atomic spectroscopy (flame and electro thermal atomic absorption spectroscopy [2; 6–8], ICP-AES [9] and X-ray fluorescence [10] techniques) are used to determine cadmium. These atomic spectroscopy methods are sensitive and rapid, but they have some disadvantages, such as time-consuming chemical manipulations, expensive tools, and complicated procedures before processing the sample. Spectrophotometric procedures are still being developed for cadmium determination [11; 12]. Particular attention is drawn to automated flow methods [13; 1], because they are simpler and more economical than other methods. However, most of these methods suffer from certain limitations, such as the interference from a large number of ions, low sensitivity and the need for extraction into organic solvents or the addition of a surfactant. Recently, green analytical chemistry, which relates to the use of environmentally friendly chemicals, has been of great interest [14].

Ion association complexes are often used in chemical analysis, because they allow to achieve the maximum possible sensitivity of spectrophotometric analysis. Extraction is commonly used to separate excess of dye. Non-extractive methods based on a color change that occurs during the formation of IA have been proposed recently [15]. We believe that this color change is associated with the aggregation of dye cations, which occurs more easily due to the approximation of dye cations in slightly soluble crystals of IA. Among others dyes, polymethine dyes differ in their intensive color and resistance of the positively charged form to protonation over a wide pH range. Astra Phloxine (AP) has one of the highest molar absorptivities and is resistant to

oxidation. It has already been used in several studies to develop spectrophotometric procedures [16; 17].

Thus, there is a need to develop a new method, which would overcome existing shortcomings in the determination of cadmium(II). The aim of our work was to develop a simple, rapid, sensitive, and selective non-extractive spectrophotometric method for the routine determination of Cd(II) in mine waters. A detailed description of the conditions for the formation of IA is given.

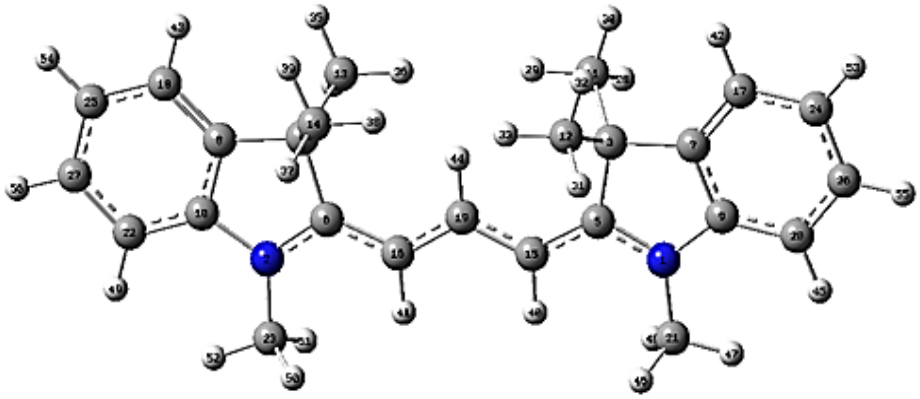


Fig. 1. Structure of Astra Phloxine

Experimental part

Reagents and apparatus. All chemicals used were of analytical-reagent grade of the highest purity available. Double distilled water was used throughout the experiment. A working solution of Cd(II) having a concentration of 10^{-5} mol L^{-1} was prepared by appropriate stepwise dilution of 10^{-3} mol L^{-1} stock solution (0.03085 g of $Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$ was dissolved in 100 mL of distilled water). 1 mol L^{-1} iodide solution was prepared by dissolving 16.6 g of potassium iodide in water and diluting to the mark in a 100 mL volumetric flask. 1 mol L^{-1} hydrochloric acid was prepared by diluting concentrated hydrochloric acid and standardized by titration with NaOH. Astra Phloxine (Basic Red 12, 1, 3, 3-trimethyl-2-[3-(1,3,3-trimethyl-2 indolinylidene)propenyl]-3H-indolium chloride) was purchased from Hangzhou Dayangchem Co., Ltd. (China) and used without purification. 1 mmol L^{-1} Astra Phloxine stock solution was prepared by dissolving 0.444 g of AP in 10 mL of ethanol and diluting to 1000 mL with purified water. Spectrophotometric measurements were made with the UV-VIS spectrophotometer SF-46 (LOMO, Russia) using glass cells with a pathlength of a 50 mm.

Calibration curve construction. The amount of sample corresponding to a final concentration of cadmium in the range from 2×10^{-7} to 3×10^{-6} mol L^{-1} was placed in a 25 mL volumetric flask. Then 2.5 mL of 1 mol L^{-1} HCl, 1,5 mL of 1 mol L^{-1} KI and 3 mL of 1×10^{-4} mol L^{-1} AP solution were sequentially added. The solution of dye should be added by small portions with vigorous shaking after each addition. Finally, the volume was diluted to the mark with distilled water, the solution was thoroughly mixed. The absorbance of the complex was measured at 600 nm against water. The glass cuvettes must be periodically cleaned with concentrated nitric acid to remove the residues of IA precipitate on the cell walls.

Determination of cadmium(II) in mine waters. Samples of mine water (250 – 1000 mL) are filtered (several times, if necessary) using Whatman filter № 40, evaporated to almost dryness, the inner walls of the flask are washed with a small volume of water and evaporated many times. Then the residue is quantitatively transferred to filter paper. The filter is washed with 10 mL of hot distilled water to dissolve the salts. The resulting solution is collected in a 25 mL calibration flask and further the analysis is carried out as described above. To eliminate the interfering effect of some metal ions, 1 mL of 0.05 M EDTA, or 1 mL of 1 % ascorbic acid was added as masking agent.

Analysis of cadmium alloys. A mass of an alloy sample (Wood or Rose alloy) of is taken in a beaker, 15 mL of concentrated hydrochloric acid and 5 mL of concentrated nitric acid are added. The sample is completely dissolved by heating on a hot plate. If necessary 10 ml of concentrated hydrochloric acid are added to complete dissolution. The resulting solution is filtered

through a Whatman № 40 filter paper into a 100 mL calibrated flask. The residue is washed with a small volume of water, and the volume is made up with distilled water. A suitable aliquot (1–5 mL) of the above solution is taken into a 25 mL calibrated flask and the cadmium content is determined using the procedure described above using 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone as a masking agent.

Results and discussion

The color reaction between tetraiodocadmiate and Astra Phloxine. The color change in the reaction between some anions and cationic dyes occurs only under specially developed experimental conditions [15–18]. The prerequisites for the formation of a specific IA are a reasonably high size of counterions and low solubility of the resulting IA. As an analytical form for the determination of cadmium(II), IA, formed between a large tetraiodocadmiate anion and a polymethine dye Astra Phloxine, was chosen. It was found that a precipitate is easily formed after mixing concentrated solutions of the above ions. The color of solution, as well as the precipitate, markedly differs from the primary color of the dye and changes from red to red-violet. However, when the concentration of the complex anion is lower than 3×10^{-6} mol L^{-1}, the resulting solution containing finely dispersed particles of IA is stable for a long time. The stability of a finely dispersed solution of IA depends on its concentration.

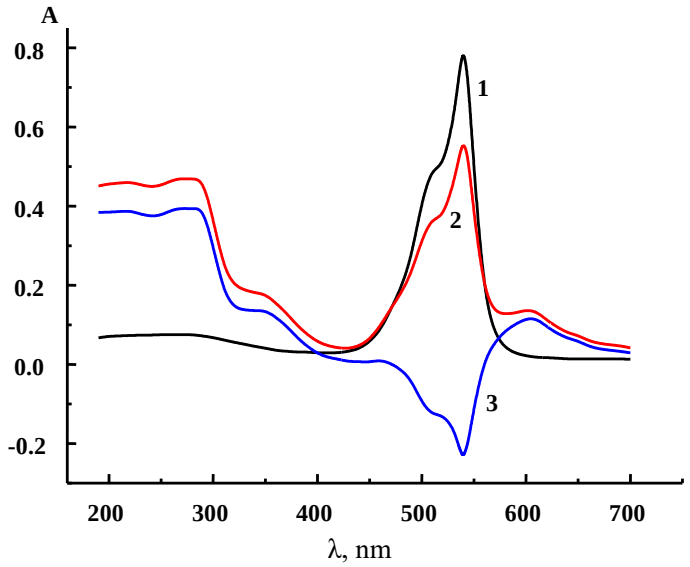


Fig. 2. Absorption spectra of AP^+ (1), IA $AP_2[CdI_4]$ (2), and ΔA (3)

The electronic spectrum of the singly charged AP^+ cation in aqueous solution is characterized by an intensive absorption band with a maximum at 542 nm. Formation of IA leads to two important changes in the UV-visible spectrum of AP^+. It expands significantly and a shoulder or band appears at about 600 nm (Fig. 2). We have chosen this wavelength as analytical. It is also important that the dye absorbance in this spectral region is low and less than 0.01.

Optimization of formation conditions of IA.

Effect of acidity. It was established that several factors have a significant influence on the absorbance of IA, including acidity, concentration of dye and iodide ions, temperature and time of reaction. The nature and concentration of the acid are especially important, since complex anion is stable only in a comparatively narrow range of acidity and, in addition, the simultaneous reaction with anions of acid should be taken into account. The effect of nitric, sulfuric, hydrochloric and phosphoric acid was studied. Hydrochloric acid was found to be the most suitable. A wider range of optimal acidity and higher absorbance were found when hydrochloric acid was used for acidification. Absorbance of specific IA was maximal and constant in the range of HCl concentrations from 0.07 to 0.13 M. Absorbance decreases outside this range of acidity (Fig. 3).

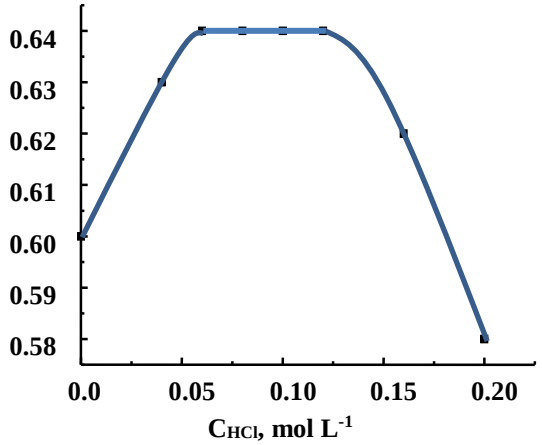


Fig. 3. Effect of the acidity on the absorbance of IA $AP_2[CdI_4]$. C_{Cd} = 2×10⁻⁶ M, C_{KJ} = 0.1 M, C_{AP} = 1.4×10⁻⁵ M, λ = 600 nm, l = 5 cm

Effect of iodide concentration on the formation and absorbance of complex. The effect of potassium iodide concentration on the formation of the ion association complex in an aqueous solution was studied. The concentration of KI ranged from 0.01 to 0.12 M. The constant and maximum absorbance of the complex was observed when the concentration of iodide in the aqueous solution exceeded 0.05 M (Fig. 4). For further work, 6×10⁻³ M potassium iodide was used. Even with a large excess of iodide ions, the absorbance does not grow, which indicates the formation of a saturated complex with the composition of CdI_4^{2-}.

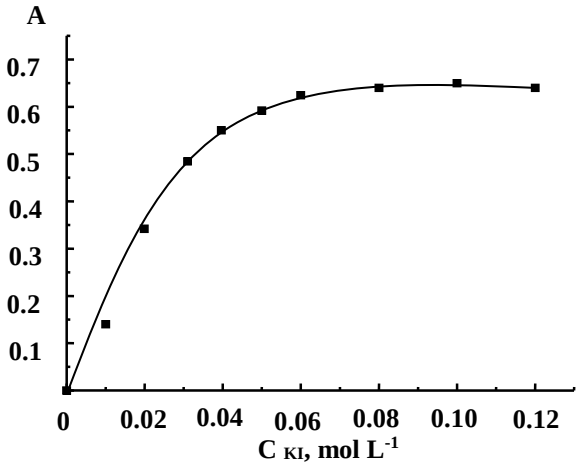


Fig. 4. Effect of the KI concentration on the absorbance of IA $AP_2[CdI_4]$.$C_{Cd(II)}$ = 2×10⁻⁶ M, C_{HCl} = 0.1 M, C_{AP} = 1.4×10⁻⁵ M, λ = 600 nm, l = 5 cm

Effect of Astra Phloxine concentration on the absorbance of IA. The effect of concentration of Astra Phloxine on the color development of the IA complex was studied. Absorbance of IA increases to 1.2×10⁻⁵ M and then levels off (Fig. 4). This concentration was used in further experiments. The inflection point on the saturation curve does not correspond to composition of IA, i.e. IA can be assigned to complexes with medium stability. However, in comparison with the case of the formation of IA with singly charged anions, the optimal concentration is much bigger.

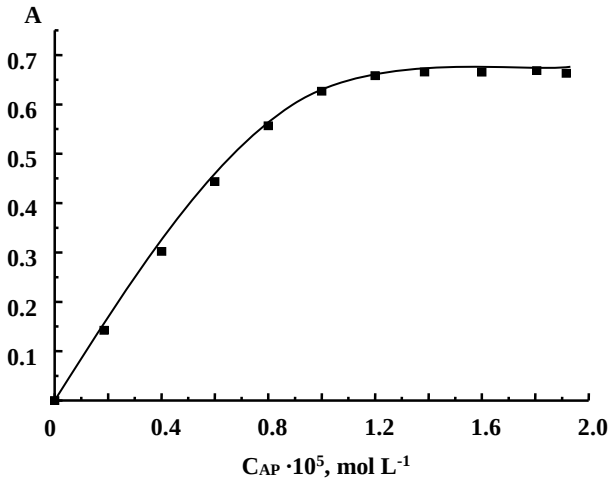


Fig. 5. Effect of the AP concentration on the absorbance of IA $AP_2[CdI_4]$. C_{Cd}= 2×10⁻⁶ M, C_{HCl} = 0.1 M, C_{KJ} = 0.1 M, λ = 600 nm, l = 5 cm

IA of the singly charged $[BiI_4^-]$ anion with AP^+ is completely formed, starting from 1.2×10⁻⁵ M.

Effect of time and temperature. The behavior of cadmium IA in time differs from this for other studied specific IAs. Typically, specific IAs are formed instantly. In the example studied in this work, most of the color appears very quickly, but complete absorbance develops within about 5-10 minutes depending on the temperature (Fig. 6a). After that, the absorbance remains constant for at least 4 hours.

In this work, it was shown for the first time that the temperature of a solution substantially affects the stability and absorbance of the formed specific IA. The influence of temperature on the formation of IA was studied in the range from 5 to 30 °C. It was found that the absorbance of the solution decreases markedly and does not reach its maximum value if the temperature of the solution is above 18 °C. At a higher temperature, the IA precipitate dissolves, causing the dye aggregates to disaggregate, that results in the absorbance decrease. Therefore, we recommend coolling distilled water, all reagents and sample solutions before starting the experiment.

Journal of Chemistry and Technologies, 2019, *27*(2), 285-292

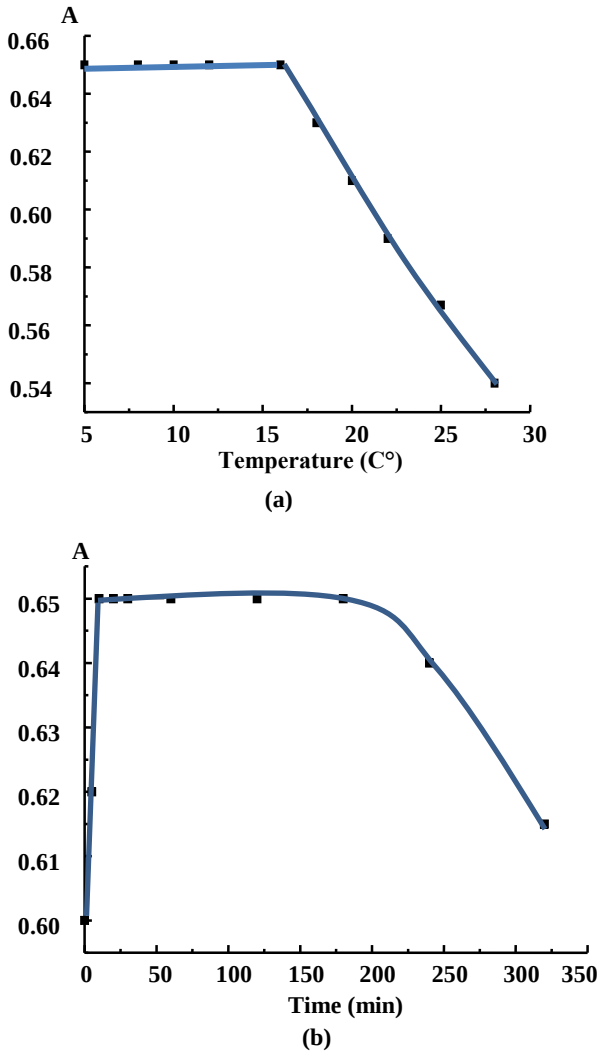


Fig. 6. Effect of temperature (a) and time (b) on the absorbance of IA $AP_2[CdI_4]$

Reaction chemistry and composition of the specific ion association complex. The change in the solution color is associated with the formation of a specific ion association complex between AP cations and anions of the iodide complex of cadmium (II). The reaction chemistry involves the formation of iodide complexes in the first stage, which may have stoichiometry for Cd^{2+} : I^- as 1 : 3 or 1 : 4. The inflection point on the continuous variation curve does not correspond to the correct stoichiometry of the complex when saturated with iodide or dye. Therefore, the composition of the complex was examined by Job's method. It can be seen from Fig. 7 that the maximum on the curve is approximately situated at a molar ratio of dye to complex anion of 0.67 : 0.33 or 2 : 1. Hence, there are two AP cations in the molecule of IA, and formula of IA should be written as $AP_2[CdI_4]$.

The composition of IA was confirmed by chemical analysis of a slightly soluble salt precipitated from a concentrated solution of IA. 10 mL of 10^{-4} M Cd^{2+} were mixed with 5 mL of 1 M KI. After that, an excess of dye was added (15 mL of 10^{-5} M). The precipitate was filtered, washed with distilled water and air-dried. The content of the dye was determined after dissolving in a certain volume of dimethylformamide. We calculated the values of molar absorptivity coefficients for two possible compositions of IA and compared with the theoretical one. For the IA with a composition of Rhodamine 6G to CdI_4^{2-} = 2:1, the theoretical molar absorptivity should be 105000, and the experimentally found value was almost the same and equal to 102000. The same composition for IA was proposed in [1].

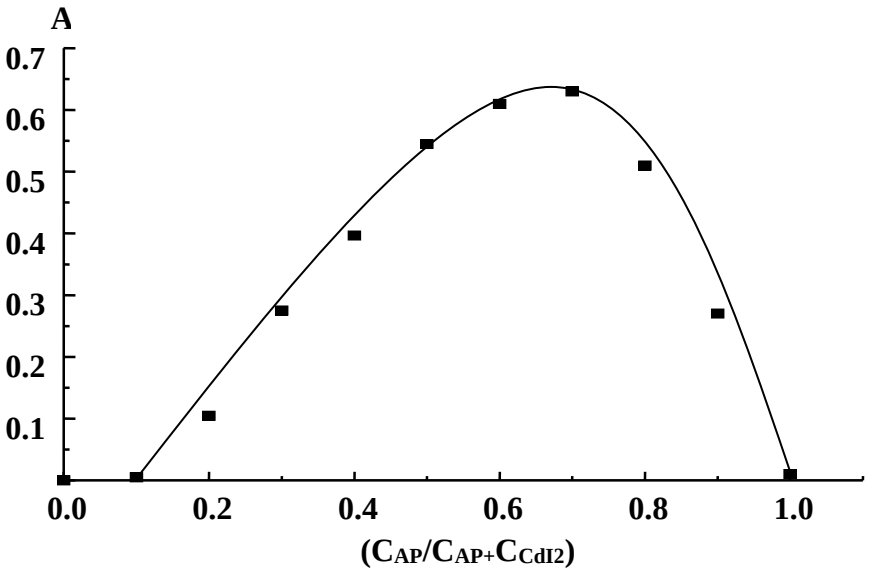


Fig. 7. Determination of composition of IA using continuous variation method

The contrast change in the color of the IA is well explained by the theory of excitons [15]. The approach of dye ions occurs naturally when a precipitate is formed between the dye cations and the anions of iodide complex of cadmium(II). The conditions are created for the π-π interaction of aromatic systems of the dye molecules. In this way, formation of dimers of more highly ordered dye aggregates is promoted. The result of exciton splitting of excited states in the aggregated dye is a strong spectral shift of the absorption band. The formation of extremely poorly soluble particles of basic dyes with HPAs is of great importance in stimulating dye aggregation.

Calibration Graph (Beer's Law and Sensitivity). Under the optimal conditions found for the formation reaction of IA $AP_2[CdJ_4]$, the calibration curve was linear from 1×10^{-7} to 3×10^{-6} mol L^{-1} of Cd(II). The equation of the calibration graph was $A = (0.325\pm0.004) \times C_{Cd(II)}$, and the correlation coefficient was 0.9990. The detection limit of the present method was 5×10^{-8} M. The molar absorptivity of the complex with respect to Cd(II) was 6.5×10^{4} mol^{-1} L cm^{-1} at 600 nm. The value of the molar absorptivity or the slope of calibration graph can be perfectly reproduced if the determination is carried out under the conditions recommended in section 2.2.

Interference study. The selectivity of the proposed method was examined by adding various concentrations of interfering ions in a Cd(II) solution containing 2×10^{-6} mol L^{-1} of metal ion. Tolerance limits of various ions are summarized in Table 1. It was noted that most ions do not have influence on the determination of Cd(II). Alkaline, alkaline earth, Al(III), most transition metal ions do not interfere with the determination of Cd(II) with a large excess. Hg(II), Bi(III), Pd(II), Ag(I) and other metals of the platinum group ions cannot be tolerated. It was found that preliminary precipitation with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone [19-21] can be used to separate these ions completely. The results show that the proposed method is highly selective.

Table 1

Tolerance limits for the determination of 2×10^{-6} mol L^{-1} of Cd(II) with the developed method

Ion tested	Tolerance limit, mol L^{-1}
Na^+, K^+, NH_4^+, NO_3^-, SO_3^{2-}	0.1
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+}	0.1
Br^-	0.01
Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(II)	0.01
Al(III), Fe(II), Fe(III)	0.001
As(V), Se(IV)	0.001
Cu(II), Zn(II)	4×10^{-4}
Zr(IV), Ta(V)	1×10^{-4}
Mo(VI)	2×10^{-3}
W(VI)	5×10^{-5}
Pd(II)	5×10^{-7}
Pt(IV)	5×10^{-5}
Ag(I), Hg(II)	5×10^{-7}
Pb(II), Bi(III)	1×10^{-6}
Sodium dodecylbenzenesulfonate	2×10^{-6}
Citric acid	0.01
Triton X-100	0.01
EDTA	1×10^{-6}
Thiourea	5×10^{-3}

Analysis of real samples. The proposed method was successfully applied for the analysis of Cd(II) in environmental water samples, such as mine and drinking water. Most spectrophotometric methods for the determination of cadmium in natural and marine waters require preliminary concentration of cadmium [14]. The concentration of cadmium in natural and sea water is a few μg L^{-1}. The concentration of cadmium found in U.S. drinking water is from 0.4 to 60 μg L^{-1} [22]. The results of the analysis of mine water were in excellent agreement with the results obtained using atomic absorption spectroscopy (Table 2). The content of cadmium was determined in Certified Reference Material.

Table 2

Content of cadmium in samples of mine water of Krivoy Rog district

Sample	C(Cd), ppm AAS method	C(Cd), ppm Proposed method	Found, %*	RSD, %**
18	0.0100	0.0112 ± 0.0024	112	2.4
5	0.0090	0.0093 ± 0.0006	103	4.2
7	0.0080	0.0084 ± 0.0014	104	1.7

* Found: C(Cd) found by proposed method/C(Cd) found by AAS method×100%

** RSD Relative standard deviation

Wood alloy contained 12.5% Sn, 25% Pb, 50 % Bi, and 12.5 % Cd. It was found (P = 0.95, n = 5) 12.69 ± 0.33 with S_r = 0.021. Interfering effect of Bi(III) was eliminated by preliminary adding 2 mL of 10^{-4} M 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone solution to the aliquot of analyzed sample and filtrating the resulting precipitate.

Comparison of methods. The characteristics of the method were compared with similar published spectrophotometric data for the determination of Cd(II). A comparison of the sensitivity of various reagents is given in Table 3. It also shows that the proposed method is simple, rapid and selective. The method does not require heating, aging or extracting with organic solvents.

Table 3

Comparison of the sensitivity of the methods for the spectrophotometric determination of cadmium(II)

Molar absorptivity, mol^{-1} L cm^{-1}	Linearity range, mg L^{-1}	λ_{max}, nm	Limit of detection, mg L^{-1}	Reference
2.94×10^4	0.50 – 5.05	378	0.5035	12
5.2×10^4	3 – 44	600	0.96	22
6.1×10^4	0.04 – 2	685	0.04	23
4.03×10^3	5.62 – 16.86	440	28	24
1.75×10^4	0.5 – 4.0	550	0.2	25
2.5×10^5	0.42 – 9.2	510	4.5	26
2.05×10^4	0.5 – 6.0	630-640	0.13	27
5.3×10^3	0.1 – 30	396	0.1	28
6.5×10^4	0.011 – 0.34	600	0.006	Present work

Conclusions

A new simple, sensitive, selective and inexpensive non-extractive spectrophotometric method for the determination of cadmium(II) has been developed. The method is based on the formation of the ion association complex between the anionic iodide complex of cadmium(II) and polymethine dye Astra Phloxine as a color reagent. The detection limit of the present method is 5×10^{-8} M. It was found that the molar absorptivity of the ion associate is 6.5×10^4 mol^{-1} L cm^{-1} at 600 nm.

The proposed method has several important advantages. It does not include extraction separation of excess dye. This eliminates the use of organic solvents, and this method can be considered as «green analytical procedure». Reagents used are available and inexpensive. Excessive amount of reagent in the sample solution does not interfere with determination, which is a significant advantage in comparison with other groups of reagents. The most common ions do not interfere with the determination and, when dimercaptothiopyrone is used, the proposed method can be considered as specific for cadmium(II) ions. The proposed method is more selective than other procedures recommended in the literature, requiring the use of masking agents only in exceptional cases.

The simplicity of the method allows its use for the routine determination of cadmium(II) in a variety of samples. The proposed method was successfully applied for the analysis of Cd(II) in different samples such as mine, drinking waters and alloys. The results of the analysis of mine water by the spectrophotometric method were in excellent agreement with the results obtained using AAS. There was no significant difference between the certified cadmium content and the one found by analyzing the certified reference material. Considering the high sensitivity, selectivity, and reproducibility of the proposed methodology, it can be recommended as an arbitration procedure. Another important feature of the method is that it can be easily automated.

Бібліографічні посилання

[1] Škrlíková J. A novel non-extractive sequential injection procedure for determination of cadmium / J. Škrlíková,

V. Andruch, H. Sklenářová [et al.] // Anal. Lett. – 2011. – Vol. 44, № 1–3. – P. 431–445.

[2] da Silva J. B. B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier / J. B. B. da Silva, D. L. G. Borges, M. A. M. S. da Veiga [et al.] // Talanta. – 2003. – Vol. 60, № 5. – P. 977–982.

[3] Shirkhanloo H. Cadmium determination in human biological samples based on trioctylmethyl ammonium thiosalicylate as a task-specific ionic liquid by dispersive liquid–liquid microextraction method / H. Shirkhanloo, M. Ghazaghi, H. Z. Mousavi // J. Molec. Liquids. – 2016. – Vol. 218. – P. 478–483.

[4] Fırat M. Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry / M. Fırat, S. Bakırdere, M. S. Fındıkoğlu [et al.] // Spectrochim. Acta B. – 2017. – Vol. 129. – P. 37–41.

[5] Gao L. Determination of Cd(II) in water samples by summable spectrophotometry of positive-negative peaks after cloud point extraction / L. Gao, F. Chen, H. Y. Yang [et al.] // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 573–574. – P. 48–52.

[6] de Castro Maciel C. J. Determination of cadmium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry / C. J. de Castro Maciel, G. M. Miranda, D. P. de Oliveira // Anal. Chim. Acta. – 2003. – Vol. 491, № 2. – P. 231–237.

[7] Kendüzler E. Determination of trace cadmium in waters by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid on Ambersorb 572 / E. Kendüzler, A. R. Türker // Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry. – 2005. – Vol. 95, № 1-2ю – P. 77–85.

[8] Welz B. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, cobalt, and nickel in biological samples using a flow injection system with on-line preconcentration by co-precipitation without filtration / B. Welz, S. Xu, M. Sperling // Applied spectroscopy. – 1991. – Vol. 45, № 9. – P. 1433–1443.

[9] Zougagh M. Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns / M. Zougagh, de A.G. Torres, J.C. Pavon // Talanta. – 2002. – Vol. 56, № 4. – P. 753–761.

[10] Marguí E. Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid–liquid microextraction / E. Marguí, I. Queralt, M. Hidalgo // J. Anal. Atomic Spectrometry. – 2013. –Vol. 28, № 2. – P. 266–273.

[11] Watanabe H. Dual-wavelength spectrophotometric determination of cadmium with cadion / H. Watanabe, H. Ohmori // Talanta. – 1979. – Vol. 26, № 10. – P. 959–961.

[12] Nagalaxmi B. N. Determination of trace amount of Cd(II) by using a chromogenic reagent diacetylmonoxime-3-amino-4-hydroxy benzoyl hydrazone (DMAHBH) with UV-visible spectrophotometry / B. N. Nagalaxmi, C. Viswanatha, K. R. Reddy, K. B. Chandrasekhar, N. Donappa // European Reviews of Chemical Research. – 2015. – № 2. – P. 104–111.

[13] Di Nezio M. S. Automated flow-injection method for cadmium determination with pre-concentration and reagent preparation on-line / M. S. Di Nezio, M. E. Palomeque, B.S.F. Band // Química Nova. – 2005. – Vol. 28, № 1. – P. 145–148.

[14] A simple flow injection spectrophotometric procedure for iron (III) determination using Phyllanthus emblica Linn. as a natural reagent / N. Jaikrajang, S. Kruanetr, D.J. Harding, P. Rattanakit // Spectrochim. Acta A. – 2018. – Vol. 204. – P. 726–734.

[15] Vishnikin A. B. Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes / A. B. Vishnikin, Al- M. E. A. Shwaiyat, S. I. Okovytyy [et al.] // In «Scientific developments and achievements». – London: Sciemcee Publishing, 2018. – P. 181–208.

[16] Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine / A.B. Vishnikin, M. K. E. A. Al-Shwaiyat, Ya. R. Bazel, V. Andruch // Microchim. Acta. – 2007. – Vol. 159, № 3-4. – P. 371–378.

[17] Liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of anionic surfactants using Astra Phloxine FF / V. Lavra, Ya. Bazel, M. Badida, V. Andruch // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 2015. – Vol. 95, № 3. – P. 217–224.

[18] Vishnikin A. B. Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium / A. B. Vishnikin // J. Molec. Liquids. – 2005. – Vol. 118, № 1-3. – P. 51–55.

[19] Khudyakova S. N. A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor based on polyurethane foam impregnated with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone for on-site preconcentration and determination of palladium(II) / S. N. Khudyakova, A. B. Vishnikin, N. M. Smityuk // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 98, № 13. – P. 1253–1273.

[20] Chmilenko F. A. Sorption preconcentration and separation of Palladium(II) and Platinum(IV) for visual test and densitometric determination / F. A. Chmilenko, S. N. Khudyakova // J. Anal. Chem. – 2013. – Vol. 68, № 5. – P. 409–416.

[21] Chmilenko F. A. Sorption-colorimetric and test determination of osmium in alloys and concentrates / F. A. Chmilenko, S. N. Khudyakova // J. Anal. Chem. – 2010. – Vol. 65, № 9. – P. 907–911.

[22] Amin A. S. Spectrophotometric determination of cadmium using thiazolylazo chromogenic reagents in the presence of triton X-100: Application in environmental samples / A. S. Amin / Anal. Lett. – 2001. – Vol. 34, № 1. P. 163–176.

[23] Garcia I. L. Manual and FIA methods for the determination of cadmium with malachite green and iodide / I. L. Garcia, P. Navarro, M. H. Cordoba // Talanta. – 1988. – Vol. 35, № 11. – P. 885–889.

[24] Parikh K. S. New spectrophotometric method for determination of cadmium / K.S. Parikh, R.M. Patel, K.N. Patel // E-Journal Chem. – 2009. – Vol. 6. – S496–S500.

[25] Shar G.A. Spectrophotometric determination of metal complexes of 1-(2 pyridylazo)-2-naphthol in micellar medium / G.A. Shar, M.I. Bhanger / J. Chem. Soc. Pakistan. – 2003. – Vol. 25, № 1. – P. 28–33.

[26] Hashem E.Y. Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol / Hashem E.Y. // Spectrochim. Acta A. – 2002. – Vol. 58, № 7. – P. 1401–1410.

[27] Bulgariu L. Spectrophotometric determination of cadmium(II) using p,p′-dinitro-SYM-diphenylcarbazid

in aqueous solutions / L. Bulgariu, D. Bulgariu, I. Sarghie // Anal. Lett. – 2005. – Vol. 38, № 14. P. 2365–2375.

[28] Ahmed M.J. A simple spectrophotometric method for the determination of cadmium in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline / M.J. Ahmed, M.T.I. Chowdhury // Anal. Sci. – 2004. – Vol. 20. – P. 987–990.

References

[1] Škrlíková, J., Andruch, V., Sklenářová, H., Solich, P., Balogh, I. S., Billes, F. (2011). A novel non-extractive sequential injection procedure for determination of cadmium. *Anal. Lett., 44*(1–3), 431–445. https://doi.org/10.1080/00032719.2010.500783

[2] da Silva, J.B.B., Borges, D.L.G., da Veiga, M.A.M.S., Curtius, A.J., Welz, B. (2003). *Talanta*, *60*(5), 977–982. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00182-6

[3] Shirkhanloo, H., Ghazaghi, M., Mousavi, H.Z. (2016). Cadmium determination in human biological samples based on trioctylmethyl ammonium thiosalicylate as a task-specific ionic liquid by dispersive liquid–liquid microextraction method. *J. Molec. Liquids*, *218*, 478–483. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.035

[4] Fırat, M., Bakırdere, S., Fındıkoğlu, M. S., Kafa, E. B., Yazıcı, E., Yolcu, M., Turak, F. (2017). Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, *129*, 37–41. https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.01.006

[5] Gao, L., Chen, F., Yang, H.Y., Yan, G.H., Zhong, G.X. (2012). Determination of Cd(II) in water samples by summable spectrophotometry of positive-negative peaks after cloud point extraction. In *Advanced Materials Research, 573–574*, 48–52. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.573-574.48

[6] de Castro Maciel, C. J., Miranda, G.M., de Oliveira, D.P., de Siqueira, M.E.P., Silveira, J.N., Leite, E.M.A., da Silva, J.B.B. (2003). Determination of cadmium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, *491* (2), 231–237. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00820-1

[7] Kendüzler, E., Türker, A.R. (2005). Determination of trace cadmium in waters by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid on Ambersorb 572. *Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, *95* (1-2), 77–85. https://doi.org/10.1002/adic.200590009

[8] Welz, B., Xu, S., Sperling, M. (1991). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, cobalt, and nickel in biological samples using a flow injection system with on-line preconcentration by co-precipitation without filtration. *Applied spectroscopy*, *45*(9), 1433–1443. https://doi.org/10.1366%2F0003702914335625

[9] Zougagh, M., de Torres A. G., Pavon J. C. (2002). Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns. *Talanta*, *56* (4), 753–761. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00605-1

[10] Marguí, E., Queralt, I., Hidalgo, M. (2013). Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid–liquid microextraction. *J. Anal. Atomic Spectrometry*, *28*(2), 266–273. https://doi.org/10.1039/C2JA30252G

[11] Watanabe, H., Ohmori, H. (1979). Dual-wavelength spectrophotometric determination of cadmium with cadion. *Talanta*, *26* (10), 959–961. https://doi.org/10.1016/0039-9140(79)80133-2

[12] Nagalaxmi, B.N., Viswanatha, C., Reddy, K.R., Chandrasekhar, K.B., Donappa, N. (2015). Determination of trace amount of Cd(II) by using a chromogenic reagent diacetylmonoxime-3-amino-4-hydroxy benzoyl hydrazone (DMAHBH) with UV-visible spectrophotometry. *European Reviews of Chemical Research*, (2), 104–111. https://doi.org/10.13187/ercr.2015.4.104

[13] Di Nezio, M. S., Palomeque, M. E., Band, B. S. F. (2005). Automated flow-injection method for cadmium determination with pre-concentration and reagent preparation on-line. *Química Nova*, *28* (1), 145–148. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100025

[14] Jaikrajang, N., Kruanetr, S., Harding, D. J., Rattanakit, P. (2018). A simple flow injection spectrophotometric procedure for iron (III) determination using Phyllanthus emblica Linn. as a natural reagent. *Spectrochim. Acta A*, *204*, 726–734. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.109

[15] Vishnikin, A.B., Al-Shwaiyat, M.E.A., Okovytyy, S.I., Chernavskaya, A.Yu., Hedjazi, M. (2018). Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes. In *«Scientific developments and achievements»*. London: Sciemcee Publishing, 2018. – P. 181–208.

[16] Vishnikin, A. B., Al-Shwaiyat, M. K. E., Bazel, Ya. R., Andruch, V. (2007). Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine. *Microchim. Acta*, *159* (3-4), 371–378. https://doi.org/10.1007/s00604-007-0754-7

[17] Lavra, V., Bazel, Y., Badida, M., Andruch, V. (2015). Liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of anionic surfactants using Astra Phloxine FF. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *95* (3), 217–224. https://doi.org/10.1080/03067319.2014.1002488

[18] Vishnikin, A.B. (2005). Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. *J. Molec. Liquids, 118* (1-3), 51–55. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.012

[19] Khudyakova, S. N., Vishnikin, A. B., Smityuk, N. M. (2018). A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor based on polyurethane foam impregnated with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone for on-site preconcentration and determination of palladium(II). *Int. J. Environ. Anal. Chem., 98*(13), 1253–1273. https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1544634

[20] Chmilenko, F.A., Khudyakova, S.N. (2013). Sorption preconcentration and separation of Palladium(II) and Platinum(IV) for visual test and densitometric determination. *J. Anal. Chem., 68* (5), 409–416.

[21] Chmilenko, F.A., Khudyakova, S.N. (2010). Sorption-colorimetric and test determination of osmium in alloys and concentrates. *J. Anal. Chem., 65* (9), 907–911. https://doi.org/10.1134/S1061934810090042

[22] Amin, A.S. (2001). Spectrophotometric determination of cadmium using thiazolylazo chromogenic reagents in the presence of triton X-100: Application in environmental samples. *Anal. Lett.*, *34* (1), 163–176. https://doi.org/10.3329/jce.v25i0.7233

[23] Garcia, I. L., Navarro, P., Cordoba, M. H. (1988). Manual and FIA methods for the determination of cadmium with malachite green and iodide. *Talanta*, *35* (11), 885–889. https://doi.org/10.1016/0039-9140(88)80207-8

[24] Parikh, K. S., Patel, R. M., Patel, K. N. (2009). New spectrophotometric method for determination of cadmium. *E-Journal Chem.*, *6*, S496–S500. http://dx.doi.org/10.1155/2009/219736

[25] Shar, G. A., Bhanger, M. I. (2003). Spectrophotometric determination of metal complexes of 1-(2 pyridylazo)-2-naphthol in micellar medium. *J. Chem. Soc. Pakistan*, *25* (1), 28–33.

[26] Hashem, E. Y. (2002). Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. *Spectrochim. Acta A*, *58* (7), 1401–1410. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00590-X

[27] Bulgariu, L., Bulgariu, D., Sarghie, I. (2005). Spectrophotometric determination of cadmium(II) using p,p′-dinitro-SYM-diphenylcarbazid in aqueous solutions. Anal. Lett., 38 (14), 2365–2375. https://doi.org/10.1080/00032710500316597

[28] Ahmed, M. J., Chowdhury, M. T. I. (2004). A simple spectrophotometric method for the determination of cadmium in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline. Anal. Sci., 20, 987–990. https://doi.org/10.2116/analsci.20.987

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 27, Issue 2, 2019
(in Ukrainian, Russian and English languages)

Editors S. I. Okovytyy, Tetiana M. Stepanova
Corrector K. A. Plyasovskaya, Tetiana M. Stepanova
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication .01.2020. Format 60 x 84 1/8. Print Digital.
Conv. print. sh. 27. Circulation 50. Order №
State Sertificate of Registration КВ № 23401-13241ПР from 24.05.2018

Address of publisher
72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar DNU, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Sertificate of Registration DK №6024 from 26.02.2018.