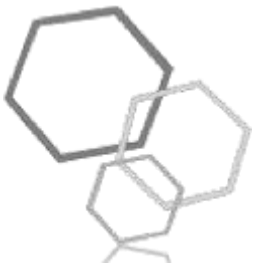
pISSN 2663-2934 (Print)
ISSN 2663-2942 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 31, Issue 1–2, 2023

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 Dnipro National University, protocol № from .

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. Plyasovska**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

*Prof. **L. Gorb,** DSc (Chem.); 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. **V. I. Ovcharov,** DSc (Chem. Tech.); Doc. **N. V. Kondratyuk**, PhD (Food tech.), Doc. **T. M. Stepanova,** PhD (Food tech.), Prof. **L.V. Peshuk**, DSc (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. 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), Dr**. Laura Mais** (Università degli Studi di Cagliari, Cagliari, Italy).*

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, 2023

Journal Title:

JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Volume 31, Issue 1–2, 2023

TABLE OF CONTENTS

ISSUE 1

Organic chemistry

1 **Synthesis of new substituted 3-(1,2,4-Oxadiazol-5-yl)-thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo [1,5-*a*]pyrimidin-5(*4H*)-ones via azide domino reactions**
Olga Ya. Shyyka, Mykola A. Tupychak, Nazariy T. Pokhodylo

9 **The 4-halogenophenylglyoxals interaction with N-alkoxy-N'-arylureas**
Vasiliy G. Shtamburg, Andrey O. Anishchenko, Victor V. Shtamburg, Svetlana V. Kravchenko, Alexander V. Mazepa

20 **Search of regulators among (7-chloroquinoline-4-ylthio)carbonic acids and triazoles of anthracendione for microclonal propagation of plants**
Vasyl I. Shupeniuk, Mikhail P. Zavhorodnii, Natalia P. Derevianko, Tetyana N. Taras, Tatiana Ye. Shkopynska, Oleksandr A. Brazhko, Mykola P. Matkivskyi

Analytical Chemistry

28 **Physicochemical characteristics of the HMTA – HCl – H_2O buffer system**
Ruslan Ye. Khoma, Oleksandr M. Chebotaryov, Denis V. Snigur, Tetiana S. Bienkovska

37 **Absorption and X-Ray fluorescent detection of chromium and cobalt in pharmaceuticals**
Oleg I. Yurchenko, Tetyana V. Chernozhuk, Oleksii A. Kravchenko, Alexandr N. Baklanov

Physical and inorganic chemistry

44 **Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution**
Artem H. Mandryka, Oleksandr O. Pasenko, Viktor H. Vereschak, Yevhen S. Osokin

51 **Phase equilibria in the La_2O_3- Lu_2O_3- Er_2O_3 system at 1500 and 1600 °C**
Olga V. Chudinovych, Olexandr V. Shyrokov, Anatoly V. Samelyuk

Chemical technology

61 **Low-waste technologies of ion-exchange extraction of phosphates from solution**
Inna M. Trus, Yana P. Kryzhanovska, Mukola D. Gomelya

72 **Influence of extraction parameters on the properties of subcritical water extracts of soybean meal**
Valerii O. Sukmanov, Olena V. Kovalchuk

82 **Innovative technology of water preparation for the production of fermed beverage kombucha**
Olha S. Dulka, Vitalii L. Prybylskyi, Oleksii L. Fedosov , Svitlana I. Olijnyk, Anatolij M. Kuts, Larysa O. Sharan, Iryna L. Koretska, Inna S. Tiurikova

92 **Investigation of infrared spectra of agar-based gel systems for the production of jelly bars**
Serhii P. Bokovets, Fedir V. Pertsevoi , Natalia V. Murlykina , Iryna M. Smetanska, Assel S. Borankulova, Mariia V. Ianchyk, Svitlana B. Omelchenko, Olga O. Grinchenko, Natalia G. Grychenko, Aliona M. Dikhtyar, Oleh V. Kotliar, Tatiana A. Yarmosh

104 Comprehensive research of influence of the structure of the components on different types of chocolate glazes
Mariia L. Zemelko, Svitlana I. Bukhkalo
114 The use of computer technologies in calculating the optimum diet for different categories of the population
Timofii V. Pasichnyk, Larysa O. Fedyna, Myroslav Y. Bomba, Ihor H. Pandyak
120 Heat-resistant gas-filled composites based on phenylon and inorganic pore formers
Volodymyr I. Sytar, Ivan M. Kuzyayev, Oleh S. Kabat, Anton V. Kudrayvtsev
128 Innovative technology of biscuit production based on the use of secondary products of soybean processing
Hanna V. Korkach, Olena M. Kotuzaki, Lena Breitenmoser, David Behner, Christoph Hugi, Galina V. Krusir
140 Optimization of the parameters of biocatalytic hydrolysis of vegetable oil using the methods of neural networks and genetic algorithms
Pavlo O. Nekrasov, Tetiana O. Berezka, Oleksandr P. Nekrasov, Olga M. Gudz, Svitlana M. Molchenko, Svitlana I. Rudneva
147 Chaos control via external periodic forcing in an autocatalytic dissipative chemical system
K. Suddalai Kannan, A. Zeenath Bazeera, M. V. Sethu Meenakshi, I. Antony Danish, Chinnathambi Veerapadran Pandyak
158 Development of the recipe of the sausage with protein isolate from vetch seeds and selenium-protein dietary supplement taking into account the safety indicator
Vladislav H. Prymenko, Ganna V. Novik, Mykola P. Holovko, Tetiana M. Holovko, Kateryna A. Sefikhanova, Pylyp V. Babich
167 Ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: kinetic insight
Stepan R. Melnyk, Roman V. Danyliuk, Yurii R. Melnyk

Industrial gases. Chemical engineering

178 Improved thermodynamic cycle of a steam turbine plant
Georg K. Lavrenchenko, Alexey G. Slynko , Artem S. Boychuk , Vitalii M. Halkin , Serhii V. Kozlovskyi
186 Electronocatalytic intensification combustion of gaseous fuel
Vitalii M. Viazovyk
195 Temperature waves method for modeling regenerative heat exchangers
Mykhailo B. Kravchenko

ISSUE 2

Physical and inorganic chemistry

208 Physico-chemical and bactericidal properties of copper-containing composites based on maleinate complexes Cu^{+}
Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyy, Tetyana V. Sklyar, Nadiia V. Stets, Oleksandr V. Laguta
215 Isothermal section for the ternary CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 system at 1100 °C
Serhii V. Yushkevych, Oksana A. Korniienko, Oleksandr I. Bykov, Irina S. Subota

Electrochemistry

223 Technological parameters of galvanichemical processes of formation of cobalt-based metal oxide composites
Tatiana O. Nenastina, Mykola D. Sakhnenko, Valeria O. Proskurina, Serhii O. Buhaievskyi

Chemical technology

230 Chlorella as a biologically active component in the technology of health and wellness products
Olha V. Kozhemiaka, Lyudmila V. Peshuk

240 Technological and economic justification of muffin technology for healthy nutrition
Andrii H. Farisieiev, Yuliia A. Matsuk, Volodymyr V. Stetsenko, Hanna V. Novik

255 Isolation and characterization of pancreatic lipase inhibitor from rapeseed seeds
Galina Krusir, Liudmyla Pylypenko, Elena Sevastyanova, Kseniia Mazurenko, Serhii Moshtakov, Hanna Shunko, Antonina Vitiuk, Tetyana Shpyrko, Oleksandr Zdoryk

271 Evaluating of the safety indicators of gerodietetic product for enteral nutrition
Dmytro P. Antiushko

279 Modeling of the adsorptive water removal from dichloromethane using the ASPEN ADSORPTION program: desorption stage
Michael A. Podzharsky

289 Innovative features for the recovery of partially polymerized hop oil
Vladislav V. Liubchenko, Oleksandr P. Steciuk, Viktor I. Ratoshniuk, Oleg V. Venger, Igor P. Shtanko

296 Development of technology of galantines from duck meat – an element of authentic french cuisine
Elena A. Chernushenko, Lyudmyla V. Peshuk

309 Propolis oil extract: qualitative and quantitative aspects
Yulia V. Yudina, Ihor M. Hrubnyk, Ludmila M. Maloshtan, Dmytro L. Velikiy, Iryna G. Ohanesian, Nataliia Yu. Bevz, Oleksandr V. Artushenko

318 Using of barley bran in the production of alternative solid fuel from coffee production waste
Oleksandr S. Ivashchuk, Volodymyr M. Atamanyuk, Roman A. Chyzhovych, Vladyslava A. Manastyrska, Iryna B. Sobechko

325 Vegetarian shortbread enriched with sweet potato (ipomoea batatas var. portu beterraba)
Tetyana M. Golovko, Vasyl M. Pasichnyi, Mykola P. Golovko, Tetyana M. Stepanova, Yuliia V. Nazarenko, Nadiia V. Lapytska, Ivan O. Puryhin, Bohdan V. Shmidt

334 Using filter loading for iron removal from water
Inna M. Trus, Mariia M. Tverdokhlib, Mukola D. Gomelya, Arsenii S. Taranenko

344 Removal of ferrum(III) and zinc from aqueous environments by chemically activated sorbents from natural raw materials
Anna V. Ivanchenko, Oleksandr D. Sokol, Olga V. Soroka

Industrial gases. Chemical engineering

353 Conceptually new model of pressure swing adsorption
Mykhailo B. Kravchenko

368 A new approach to optimization of mixed refrigerant composition
Mykhailo B. Kravchenko, Sergey V. Kokul

376 THE METHOD OF CALCULATING THE DISSIPATION ENERGY DURING THE FLOW OF A GENERALIZED-DISPLACED FLUID IN THE CHANNELS OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT
Eduard V. Biletsky, Elena V. Petrenko, Dmitrij P. Semeniuk

Organic chemistry

385 Methods of synthesis of quinazolines and their condensed analogues – potential anti-inflammatory agents (Review)
Natalya I. Krasovska, Svetlana D. Kopteva; Olha R. Posudiievska; Svitlana V. Kyrylakha, Oleksiy Yu. Vosokoboynik, Sergiy I. Okovytyy, Serhiy I. Kovalenko

411 5-Aryl-7,8,9,10-tetrahydro-5h-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxides – a new heterocyclic ensemble via MCR approach
Vitalii A. Palchykov, Kateryna V. Dil, Sergiy I. Okovytyy

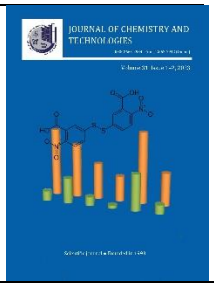
419 Search for new tyrosine kinase inhibitors among 2-(3-r-1h-1,2,4-triazol-5-yl)anilines as potential antitumor agents using molecular docking
Olena O. Pylypenko, Oleksiy Yu. Voskoboynik, Liudmyla K. Sviatenko, Serhiy I. Kovalenko, Sergiy I. Okovytyy

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 1-8

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 547.735

SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED 3-(1,2,4-OXADIAZOL-5-YL)-THIENO[3,2-*E*][1,2,3]TRIAZOLO[1,5-*A*]PYRIMIDIN-5(*4H*)-ONES VIA AZIDE DOMINO REACTIONS

Olga Ya. Shyyka, Mykola A. Tupychak*, Nazariy T. Pokhodylo

[1]*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Received 3 February 2023; accepted 23 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Fused polyheterocyclic compounds related to thieno[2,3-d]pyrimidines are a widely-used class of heterocycles in medicinal chemistry and have attracted considerable interest as potential anticancer agents. In the current article, the substituted (1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitriles were implemented in convenient domino reactions with 2-azidothiophene-3-carboxylates for the straightforward synthesis of 3-(1,2,4-oxadiazol-5-yl)-thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-5(*4H*)-ones. The 1,2,4-oxadiazole motif was selected to be conjugated with thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidine core because several (1,2,4-oxadiazol-5-yl)-1H-1,2,3-triazol-5-amines recently was found as promising antitrypanosomal activity, which is often tied to cytotoxicity against cancer cells. The reaction proceeds at room temperature in a short time with base catalysis and no chromatographic purification of products is required. High purity products were isolated by simple filtration. The synthesized compounds were screened for anticancer activity in the 60 cancer cell panel in NCI. In general, selected 3-(1,2,4-oxadiazol-5-yl)thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-ones did not show significant antitumor activity. The highest activity was demonstrated by compound 3b, which inhibited the growth of 27% of LOX IMVI melanoma cells at a concentration of 10^{-5} M.

Keywords: thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine; (1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitriles; azide; domino reaction; anticancer activity

СИНТЕЗ НОВИХ ЗАМІЩЕНИХ 3-(1,2,4-ОКСАДІАЗОЛ-5-ІЛ)-ТІЄНО[3,2-*E*][1,2,3]ТРИАЗОЛО[1,5-*A*]ПІРИМІДИН-5(4*H*)-ОНІВ В ДОМІНО РЕАКЦІЇ АЗИДІВ

Ольга Я. Шийка, Микола А. Тупичак*, Назарій Т. Походило

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила та Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Анотація

Конденсовані полігетероциклічні сполуки, пов'язані з тієно[2,3-d]піримідинами, є широко використовуваним класом гетероциклів у медичній хімії та викликають значний інтерес як потенційні протипухлинні засоби. У цій статті, заміщені (1,2,4-оксадіазол-5-іл)ацетонітрили були введені в зручну доміно реакцію з 2-азидотіофен-3-карбоксилатами для прямого синтезу 3-(1,2,4-оксадіазол-5-іл)-тієно[3,2-*e*][1,2,3]триазоло[1,5-*a*]піримідин-5(*4H*)-онів. Мотив 1,2,4-оксадіазолу було обрано для кон'югації з тієно[3,2-e][1,2,3]триазоло[1,5-a]піримідиновим ядром, оскільки, нещодавно було виявлено декілька 4-(1,2,4-оксадіазол-5-іл)-1H-1,2,3-тріазол-5-амінів, що мають багатообіцяючу антитрипаносомну активність, яка часто пов'язана з цитотоксичністю проти ракових клітин. Реакція проходить швидко при кімнатній температурі за основного каталізу і не вимагає хроматографічної очистки продуктів. Продукти високої чистоти виділяли простим фільтруванням. Синтезовані сполуки перевіряли на протипухлинну активність на панелі 60 ракових клітин в NCI. Загалом відібрані 3-(1,2,4-оксадіазол-5-іл)тієно[3,2-e][1,2,3]триазоло[1,5-a]піримідин-5(4H)-они не виявили значної протипухлинної активності. Найбільшу активність виявила сполука 3b, яка пригнічувала ріст 27 % клітин меланоми LOX IMVI у концентрації 10^{-5} М.

Ключові слова: тієно[3,2-*e*][1,2,3]триазоло[1,5-*a*]піримідин; (1,2,4-оксадіазол-5-іл)ацетонітрили; азид; доміно реакція; протипухлинна активність

**Corresponding author: e-mail address: tupychakmykola@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273476

Introduction

Fused polyheterocyclic compounds related to thieno[2,3-*d*]pyrimidines have many applications in various fields such as pharmaceutical and materials science due to their unique structural features and similarity with natural purine bases [1; 2]. Many compounds having thieno[2,3-*d*]pyrimidine core exhibit a wide range of important therapeutic activities (Fig 1): for example, pyrido[1,2-a]thieno[3,2-*e*]pyrimidine **A** is an antimicrobial agent acting toward multidrug-resistant *A. baumannii* [3], thieno[3',2':5,6] pyrimido[1,2-*b*]isoquinoline **B** exhibits antitumor moderate activity toward HePG-2 and MCF-7 cell lines [4], pyrazolo[1,5-*a*]thieno[3,2-*e*]pyrimidine **C** is an anticancer agent which acts via inhibiting lactate dehydrogenase A (LDHA) and/ or lactate dehydrogenase B (LDHB) activity in a cell [5]. A number of thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives of type **D** were found useful for treating neurodegenerative diseases [6]. Moreover, isomeric sulfonyl-thieno [2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives have been identified as potent HIV-1 replication inhibitors. [7] In addition, the annelated thieno[3,2-*e*]pyrimidines have significant prospects as anticancer agents [See 8, 9 and article cited therein]. In our recent work, we discovered a thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine **E** with selective influence and high cytotoxicity against melanoma SK-MEL-5 cell line [10]. It is of note that triazolopyrimidines, as analogues of purine bases, are also frequent targets for various biological studies, as evidenced by recent reviews [11; 12].

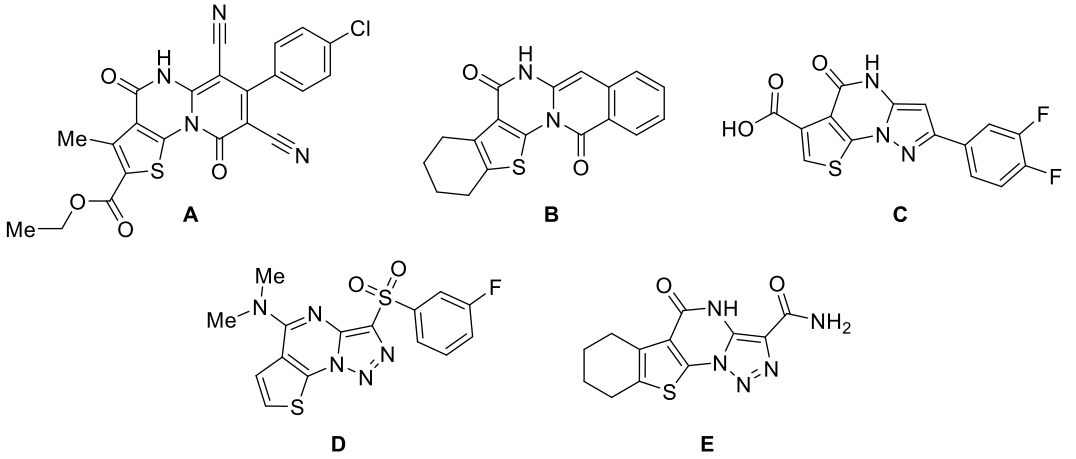


Fig. 1. Biologically active polycyclic thieno[2,3-*d*]pyrimidines

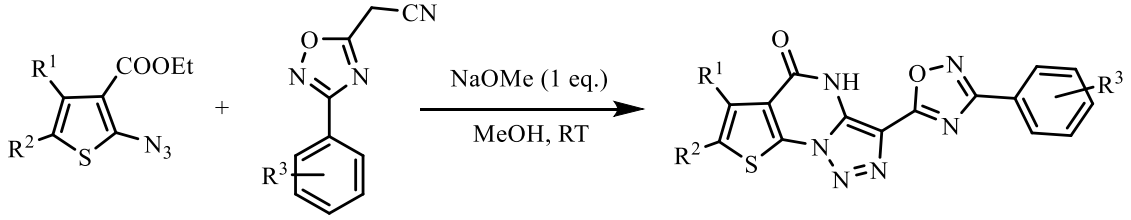
Keeping the importance of condensed thienotriazolopyrimidines, our present studies focused on the implementation of reagents in convenient domino reactions for the synthesis of new thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines assuming that these compounds may possess remarkable biological activities. The 1,2,4-oxadiazole motif was selected to be conjugated with thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine core because (1,2,4-oxadiazol-5-yl)-*1H*-1,2,3-triazol-5-amines were found as promising agents against the *T. cruzi* parasite (*Trypanosoma cruzi*) [13]. Moreover, recently 1,2,4-oxadiazoles were introduced into several therapeutic molecules currently in focus [14-17]. Therefore, the preparation of a new library of novel thieno [3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with 1,2,4-oxadiazole ring via azide domino reaction is inquired.

Results and discussion

Chemistry. The azide domino reactions are convenient and effective for the diversity-oriented synthesis of condensed *1H*-1,2,3-triazole compounds [18]. The advantage of such reactions is high selectivity, ease of execution, reduction of the number of intermediate stages, high economy of atoms. There are many environmental benign protocols producing excellent yields in mild reaction conditions and require short reaction timings, operationally simple medium. Noteworthy, that the use of heterocyclic azides in domino reactions made it possible to obtain new condensed 1,2,3-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine systems, such as 1,2,3-triazolo[1,5-*a*]thieno-[3,2-d]pyrimidine [19–22], pyrido[3',2':4,5]-thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine [23], pyrrolo[3,4-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine [24; 25], indolo[3,2-*e*][1,2,3]triazolo-[1,5-*a*]pyrimidine [26], indolo[2,3-*e*][1,2,3]-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine [27; 28], pyrazolo-[3,4-*d*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine [29; 30], *8H*-[1,2,3]triazolo[5,1-*b*]purine [31] and triazolo[4,3-*e*]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine [32–34]. We used the azido domino reactions for the synthesize thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]-

pyrimidines with a wide range of substituents [35], investigated the impact of carbonyl substituents in the formation of the pyrimidine ring [36], as well as the direction of such reactions in the case of multifunctional compounds with the possibility of side processes [37; 38]. Thus, the development of new and expanding the limits of application of azide domino reactions is an urgent task.

In order to expand the combinatorial library of thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines by introducing the 1,2,4-oxadiazole moiety, we developed a domino reaction in which 2-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitriles react with ethyl 2-azidothiophene-3-carboxylates. The presence of ester groups in the *ortho*-position leads to the spontaneous cyclization of the 5-aminotriazole formed as a result of 1,3-dipolar cycloaddition with the formation of the triazolopyrimidine system. Starting 2-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitriles **1a-e** were obtained by the interaction of aromatic amidoximes with 3-(3,5-dimethyl-*1H*-pyrazol-1-yl)-3-oxopropanenitrile in dioxane with good yields [13]. 2-Azidothiophene-3-carboxylates were obtained from the corresponding 2-aminothiophenes Gewald's. These azides react with 2-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitriles in methanol solution in the presence of one equivalent of sodium methylate at room temperature, which allowed for the first time to obtain 3-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-5(*4H*)-ones **3** with excellent yields (Table 1). The target products were isolated from the reaction mixture in pure form of white powders by filtration without further purification, consistent with the concepts of click chemistry and green chemistry. The total reaction time was 5 min. The reaction proceeded on the domino principle: in the first stage there is a 1,3-dipolar cycloaddition with the formation of 5-amino-1,2,3-triazoles, which undergo spontaneous intramolecular cyclization with the participation of ester and amino groups with the formation of the pyrimidine ring.



1a,b **2a-e** **3a-h**

Scheme 1. Synthesis of thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-5(*4H*)-ones 3a-h

Table 1.

Synthesis of thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-ones 3a-h

Compound	R^1	R^2	R^3	Yield, %
3a	Me	Me	H	90
3b	Me	Me	2-Me	94
3c	Me	Me	2-Cl	85
3d	Me	Me	4-F	86
3e	Me	Me	4-Cl	83
3f	-$(CH_2)_4$-		2-Cl	69
3g	-$(CH_2)_4$-		4-F	74
3h	-$(CH_2)_4$-		4-Cl	72

The obtained products **3a-h** were then characterized by spectral techniques (^{1}H and ^{13}C NMR). For instance, four signals of the carbons of the thiophene ring at 110.98-111.99, 122.50-125.78, 127.71-130.14 and 152.86-153.20 ppm appeared in the ^{13}C NMR spectra. The C=O group of the pyrimidine ring – at 166.92-167.24 ppm, and the signals of the carbons of the triazole ring appeared at 116.45-116.70 ppm for C-4 atoms and 144.95-145.15 ppm for C-5 atoms. Two groups of oxadiazole ring signals appeared at 166.31-166.87 ppm for C-3 atoms and 169.92-171.04 ppm for C-5 atoms.

Biological activity. Anticancer screening. The anticancer activity of the obtained thieno-[3,2-*e*][1,2,3]-triazolo[1,5-*a*]pyrimidinones **3a-h** was studied within the framework of the international scientific program of the US National Institutes of Health DTP (Developmental Therapeutic Program) of the National Cancer Institute (NCI, Bethesda, Maryland, USA) (http://dtp.nci.nih.gov) [40].

For the synthesized compounds **3a-h**, anticancer activity *in vitro* was studied on 60 cancer cell lines covering almost the entire spectrum of human cancers (lung, breast, ovarian, leukemia, colon, kidney, melanoma, prostate, and central nervous system cancer lines) under the

action of the substance in a concentration of 10^{-5} mol/L, as a result of which the percentage of cell growth of cancer lines was determined in comparison with the control. The procedure for determining antitumor activity was carried out in accordance with the NCI protocol described in [41–43]. Table 2 shows the results of the experiment for the cancer lines that were sensitive to the compounds. The percentage of cell growth (GP, %) was determined for each compound. In general, selected representatives of this molecular scaffold did not show significant antitumor activity. The highest activity was demonstrated by compound **3b**, which inhibited the growth of 27% (GP = 73.16 %) of LOX IMVI melanoma cells. It is worth noting that LOX IMVI melanoma cells were the most sensitive to the action of the studied compounds. Thus, compounds **3a**, **3f**, and **3h** also showed activity, inhibiting their growth at the level of 20% (GP = 76.74, 81.17, and 80.87 %, respectively). In addition, to compound **3f** was the most active against central nervous system cancer cells SNB-75 (GP = 79.01 %) and kidney cancer cells UO-31 (GP = 80.24 %). All investigated thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines **3a-h** were resistant to a panel of ovarian cancer cells. Complete result of the NCI screen (one dose data) could be found in Supplementary Part.

Table 2.

Anticancer screening data of 3-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)thieno-[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-5(4H)-ones 3a-h at a concentration of 10^{-5} M

	The percentage of cell growth (GP, %) after compounds treatment							
	3a	**3b**	**3c**	**3d**	**3e**	**3f**	**3g**	**3h**
Leukemia								
SR	89.22	87.77	88.74	97.60	92.90	99.40	99.66	99.81
Non-small cell lung cancer								
EKVX	104.90	92.96	97.04	95.18	91.17	88.03	100.67	95.95
Colon cancer								
HCT-15	95.42	90.33	101.09	92.46	94.36	96.94	87.21	98.15
CNS cancer								
SNB-75	91.41	104.50	96.63	85.72	96.11	**79.01**	93.19	87.89
Melanoma								
LOX IMVI	**76.74**	**73.16**	95.31	93.74	115.97	**81.17**	105.38	**80.87**
Kidney cancer								
CAKI-1	93.07	95.89	95.56	92.78	97.65	86.56	98.00	93.88
UO-31	85.68	90.04	91.64	88.09	91.05	**80.24**	92.49	85.45
Prostate cancer								
PC-3	99.43	93.44	95.99	89.61	100.22	91.92	101.62	93.28
Breast cancer								
MCF7	90.63	91.72	92.79	89.72	90.45	90.36	91.53	87.77
T-47D	99.92	101.22	97.15	95.49	87.66	100.13	91.55	93.28

In general, the studied thieno-[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-5(*4H*)-ones **3a-h** did not show significant antitumor activity, which can probably be caused by poor internal penetration cells due to low solubility. This class of compounds requires significant structural modification for further studies of anticancer activity.

Experimental Section

^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Varian Unity Plus 400 (400 and 101 MHz, respectively) and Bruker 170 Avance 500 (500 and 126 MHz, respectively) spectrometers in DMSO-d_6 solutions using TMS or the deuterated solvent as internal reference. Mass spectral analyses were performed using an Agilent 1100 series LC/MSD with API-ES/APCI mode (200 eV). Elemental analyses were accomplished using a Carlo Erba 1106 instrument. Melting points were determined on a Boetius melting point apparatus.

General method of synthesis of thieno[3,2-e]-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-ones 3a-h

Substituted acetonitrile **2** (0.001 mol) was added to a solution of sodium methylate (0.054 g, 0.001 mol) in dry methanol (20 mL). A solution of 2-azidothiophene **1** (0.001 mol) in dry methanol (2 ml) was added dropwise to this solution. The mixture is stirred for 5 minutes. Control of the reaction is carried out using TLC. The resulting suspension was filtered, and the solid product was washed with water and MeOH to give the target thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines **3**.

6,7-dimethyl-3-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3a: Yield 90 %; brown solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.13 (dd, J = 6.5, 3.0 Hz, 2H, H^{Ph}-3,5), 7.64 – 7.55 (m, 3H, H^{Ph}-2,4,6), 2.45 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 170.90 (C^{oxadiazole}-5), 168.05 (CO), 166.34 (C^{oxadiazole}-3), 153.20 (CTh-3), 144.97

(C^{Tr}-5), 131.72 (CH^{Ph}-4), 129.62 (2xCH^{Ph}-3,5), 127.73 (CTh-5), 127.63 (2xCH^{Ph}-2,6), 127.37 (C^{Ph}-1), 122.66 (CTh-4), 116.70 (C^{Tr}-4), 111.93 (CTh-2), 13.89 (Me), 13.20 (Me). MS (m/z): 365 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{17}H_{12}N_6O_2S$: C, 56.04; H, 3.32; N, 23.06; found: C, 56.05; H, 3.30; N, 23.04.

6,7-dimethyl-3-(3-(o-tolyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3b: Yield 94 %; orange solid; m.p.: > 300 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.03 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H^{Ar}-6), 7.50 – 7.38 (m, 3H, H^{Ar}-3,4,5), 2.61 (s, 3H, Me), 2.45 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 169.92 (C^{oxadiazole}-5), 168.64 (CO), 166.31 (C^{oxadiazole}-3), 153.18 (CTh-3), 145.04 (C^{Tr}-5), 137.89 (C^{Tol}-2), 131.76 (CH^{Tol}-3), 130.99 (CH^{Tol}-6), 130.34 (CH^{Tol}-4), 127.74 (CTh-5), 126.82 (C^{Tol}-1), 126.63 (CH^{Tol}-5), 122.50 (CTh-4), 116.61 (C^{Tr}-4), 111.86 (CTh-2), 22.12 (Me), 13.90 (Me), 13.21 (Me). MS (m/z): 379 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{18}H_{14}N_6O_2S$: C, 57.13; H, 3.73; N, 22.21; found: C, 57.15; H, 3.71; N, 22.20.

3-(3-(2-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7-dimethylthieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3c: Yield 85 %; yellow solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.99 (dd, J = 7.5, 1.9 Hz, 1H, H^{Ar}-6), 7.69 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H^{Ar}-3), 7.66 – 7.52 (m, 2H, H^{Ar}-4,5), 2.45 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 170.37 (C^{oxadiazole}-5), 166.93 (CO), 166.32 (C^{oxadiazole}-3), 153.17 (CTh-3), 145.03 (C^{Tr}-5), 132.71 (CH^{Ar}-6), 132.69 (C^{Ar}-2), 132.34 (CH^{Ar}-6), 131.08 (CH^{Ar}-4), 128.05(CH^{Ar}-5), 127.74 (CTh-5), 126.87 (C^{Ar}-1), 122.65 (CTh-4), 116.45 (C^{Tr}-4), 111.97 (CTh-2), 13.89 (Me), 13.20 (Me). MS (m/z): 399 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{17}H_{11}ClN_6O_2S$: C, 51.20; H, 2.78; N, 21.07; found: C, 51.09; H, 2.71; N, 21.18.

3-(3-(4-fluorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7-dimethylthieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3d: Yield 86 %; brown solid; m.p.: 281-283ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.16 (q, J = 7.1, 6.0 Hz, 2H, H^{Ar}-2,6), 7.41 (t, J = 8.3 Hz, 2H, H^{Ar}-3,5), 2.44 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 170.95 (C^{oxadiazole}-5), 167.24 (CO), 166.35 (C^{oxadiazole}-3), 164.29 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 249.1 Hz, C^{Ar}-4), 153.20 (CTh-3), 144.95 (C^{Tr}-5), 130.11 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.9 Hz, 2xCH^{Ar}-2,6), 127.71 (CTh-5), 123.93 (CTh-4), 123.92 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 2.5 Hz, C^{Ar}-1), 116.64 (C^{Tr}-4), 116.71 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 22.0 Hz, 2xCH^{Ar}-3,5), 111.96 (CTh-2), 13.86 (Me), 13.17 (Me). MS (m/z): 383 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{17}H_{11}FN_6O_2S$: C, 53.40; H, 2.90; N, 21.98; found: C, 53.28; H, 2.97; N, 21.77.

3-(3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7-dimethylthieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3e: Yield 83 %; brown solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.12 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H^{Ar}-3,5), 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H^{Ar}-2,6), 2.44 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 171.04 (C^{oxadiazole}-5), 167.23 (CO), 166.31 (C^{oxadiazole}-3), 153.16 (CTh-3), 145.00 (C^{Tr}-5), 136.40 (C^{Ar}-4), 129.75 (2xCH^{Ar}-3,5), 129.41 (2xCH^{Ar}-2,6), 127.75 (CTh-5), 126.23 (C^{Ar}-1), 122.64 (CTh-4), 116.57 (C^{Tr}-4), 111.99 (CTh-2), 13.88 (Me), 13.19 (Me). MS (m/z): 399 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{17}H_{11}ClN_6O_2S$: C, 51.20; H, 2.78; N, 21.07; found: C, 51.02; H, 2.87; N, 21.18.

3-(3-(2-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3f: Yield 69 %; yellow solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.03 – 7.95 (m, 1H, H^{Ar}-6), 7.69 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H^{Ar}-3), 7.64 – 7.53 (m, 2H, H^{Ar}-4,5), 2.95 (s, 2H, CH$_2$), 2.66 (s, 2H, CH$_2$), 1.80 (s, 4H, 2xCH$_2$). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 170.39 (C^{oxadiazole}-5), 166.92 (CO), 166.85 (C^{oxadiazole}-3), 152.86 (CTh-3), 145.15 (C^{Tr}-5), 132.71 (CH^{Ar}-6), 132.69 (C^{Ar}-2), 132.35 (CH^{Ar}-6), 131.08 (CH^{Ar}-4), 130.14 (CTh-5), 128.05 (CH^{Ar}-5), 126.89 (C^{Ar}-1), 125.69 (CTh-4), 116.49 (C^{Tr}-4), 110.99 (CTh-2), 26.26 (CH$_2$), 25.16 (CH$_2$), 23.22 (CH$_2$), 22.58 (CH$_2$). MS (m/z): 425 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{19}H_{13}ClN_6O_2S$: C, 53.71; H, 3.08; N, 19.78; found: C, 53.53; H, 3.20; N, 19.65.

3-(3-(4-fluorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3g: Yield 74 %; yellow solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.17 (dd, J = 8.2, 5.7 Hz, 2H, H^{Ar}-2,6), 7.42 (t, J = 8.7 Hz, 2H, H^{Ar}-3,5), 2.95 (s, 2H, CH$_2$), 2.66 (s, 2H, CH$_2$), 1.80 (s, 4H, 2xCH$_2$). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 170.97 (C^{oxadiazole}-5), 167.24 (CO), 166.86 (C^{oxadiazole}-3), 164.29 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 248.8 Hz, C^{Ar}-4), 152.88 (CTh-3), 145.10 (C^{Tr}-5), 130.13 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 9.0 Hz, 2xCH^{Ar}-2,6), 130.12 (CTh-5), 125.73 (CTh-4), 123.94 (d, $^4J_{C\text{-}F}$ = 3.1 Hz, C^{Ar}-1), 116.74 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 21.3 Hz, 2xCH^{Ar}-3,5), 116.66 (C^{Tr}-4), 110.98 (CTh-2), 26.25 (CH$_2$), 25.16 (CH$_2$), 23.21 (CH$_2$), 22.57 (CH$_2$). MS (m/z): 409 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{19}H_{13}FN_6O_2S$: C, 55.88; H, 3.21; N, 20.58; found: C, 55.70; H, 3.28; N, 20.47.

3-(3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-6,7,8,9-tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-e][1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5(4H)-one 3h: Yield 72 %; yellow solid; m.p.: > 300ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.12 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H^{Ar}-3,5), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H^{Ar}-3,5), 2.95 (s, 2H, CH$_2$), 2.66 (s, 2H, CH$_2$), 1.86 – 1.72 (m, 4H, 2xCH$_2$). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 171.04 (C^{oxadiazole}-5), 167.24 (CO), 166.87 (C^{oxadiazole}-3), 152.88 (CTh-3), 145.09 (C^{Tr}-5), 136.40 (C^{Ar}-4), 130.11 (CTh-5), 129.76 (2xCH^{Ar}-3,5), 129.42 (2xCH^{Ar}-2,6), 126.23 (C^{Ar}-1), 125.78 (CTh-4), 116.64 (C^{Tr}-4), 111.01 (CTh-2), 26.25

(CH_2), 25.16 (CH_2), 23.21 (CH_2), 22.57 (CH_2). MS (m/z): 425 (M^++1). Anal. calcd. for $C_{19}H_{13}ClN_6O_2S$: C, 53.71; H, 3.08; N, 19.78; found: C, 53.69; H, 3.10; N, 19.79.

Conclusion

Thus, a new version of the domino reaction involving 2-(3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)acetonitrile and 2-aminothiophene-3-carboxylates was studied. It was found that reaction occurred quickly at room temperature with the formation of new thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine-5 (*4H*)-ones in high yields. The advantage of this method is that the reaction was carried out at room temperature and the products were formed in a single step with the high atom economy. The anticancer activity of these compounds was evaluated, however, the results demonstrated insufficient activity. Results of the current study can be used both for the synthesis of polycyclic thieno[2,3-d]pyrimidines and for the evaluation of their biological activity.

Acknowledgments

The authors thank the Ministry of Education and Science of Ukraine for financial support of this project (grant № 0121U107777).

References

[1] Ali, E. M., Abdel-Maksoud, M. S., Oh, C. H. (2019). Thieno[2,3-*d*]pyrimidine as a promising scaffold in medicinal chemistry: Recent advances. *Bioorg. Med. Chem., 27*(7), 1159–1194. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2019.02.044

[2] Wilding, B., Klempier, N. (2017). Newest Developments in the Preparation of Thieno[2,3-*d*]pyrimidines. *Org. Prep. Proced. Int., 49*(3), 183–215. https://doi.org/10.1080/00304948.2017.1320513

[3] Abdelmoniem, A. M., Ghozlan, S. A., Abdelwahab, H. M., Abdelhamid, I. A. (2019). 2-Cyano-*N*-(thiophen-2-yl)acetamide in Heterocyclic Synthesis: Synthesis and Antibacterial Screening of Novel Pyrido[1,2-*a*]thieno[3,2-*e*]pyrimidine-2-carboxylate Moieties. *J. Heterocycl. Chem., 56*(9), 2637–2643. https://doi.org/10.1002/jhet.3676

[4] Mahmoud, M. R., Abu El-Azm, F. S., Ismail, M. F., Hekal, M. H., Ali, Y. M. (2018). Synthesis and antitumor evaluation of novel tetrahydrobenzo[4′,5′]thieno-[3′,2′:5,6] pyrimido[1,2-*b*]isoquinoline derivatives. *Synth. Commun., 48*(4), 428–438. https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1406520

[5] Maloney, D. J., Waterson, A. G., Bantukallu, G. R., Brimacombe, K. R., Christov, P., Dang, V. Darley-Usmar, C. V., Hu, X., Jadhav, A., Jana, S., Kim, K. (2016). *WO Patent No. 2016109559 (A2).*

[6] Ivashchenko, A. A., Ivashchenko, A. V., Savchuk, N. F. (2009). *WO Patent No. 2009093934 (A2).*

[7] Kim, J., Kwon, J., Lee, D., Jo, S., Park, D. S., Choi, J., Park, E., Hwang, J. Y., Ko, Y., Choi, I., Ju, M. K., Ahn, J. Y., Kim, J,, Han, S.-J., Kim, T.-H., Cechetto, J., Nam, J., Ahn, S., Sommer, P., Liuzzi, M., No, Z., Lee, J. (2013). Synthesis and biological evaluation of triazolothienopyrimidine derivatives as novel HIV-1 replication inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett., 23*(1), 153–157. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.10.134

[8] Shyyka, O., Pokhodylo, N., Finiuk, N., Matiychuk, V., Stoika, R., Obushak, M. (2018). Anticancer Activity Evaluation of New Thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(*3H*)-ones and Thieno[3,2-*d*]pyrimidin-4(*3H*)-one Derivatives. *Sci. Pharm., 86*(3), 28. https://doi.org/10.3390/scipharm86030028

[9] Shyyka, O. Y., Pokhodylo, N. T., Palchykov, V. A., Finiuk, N. S., Stoika, R. S., Obushak, M. D. (2020). Cage-like amines in the green protocol of transannular thieno[2,3-*d*]pyrimidinone formation as promising anticancer agents. *Chem. Heterocycl. Compd., 56*, 793–799. https://doi.org/10.1007/s10593-020-02732-2

[10] Shyyka, O. Ya., Pokhodylo, N. T., Finiuk, N. S. (2019). Anticancer activity evaluation of thieno[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines and thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives. *Biopolym. Cell, 35*(2), 321–330. http://dx.doi.org/10.7124/bc.000A0F

[11] Renyu, Q., Yuchao, L., Kandegama, W. M., Qiong, C., Guangfu, Y. (2018). Recent applications of triazolopyrimidine-based bioactive compounds in medicinal and agrochemical chemistry. *Mini Rev. Med. Chem., 18*(9), 781–793. https://doi.org/10.2174/1389557517666171101112850

[12] Singh, P. K., Choudhary, S., Kashyap, A., Verma, H., Kapil, S., Kumar, M., Arora, M., Silakari, O. (2019). An exhaustive compilation on chemistry of triazolopyrimidine: A journey through decades. *Bioorg. Chem., 88*, 102919. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102919

[13] Brand, S., Ko, E. J., Viayna, E., Thompson, S., Spinks, D., Thomas, M., Sandberg, L., Francisco, A. F., Jayawardhana, S., Smith, V. C., Jansen, C., De Rycker, M., Thomas, J., MacLean, L., Osuna-Cabello, M., Riley, J., Scullion, P., Stojanovski, L., Simeons, F. R. C., Epemolu, O., Shishikura, Y., Crouch, S. D., Bakshi, T. S., Nixon, C. J., Reid, I. H., Hill, A. P., Underwood, T. Z., Hindley, S. J., Robinson, S. A., Kelly, J. M., Fiandor, J. M., Wyatt, P. G., Marco, M., Miles, T. J., Read, K. D., Gilbert, I. H. (2017). Discovery and Optimization of 5-Amino-1,2,3-triazole-4-carboxamide Series against Trypanosoma cruzi. *J. Med. Chem., 60*(17), 7284–7299. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00463

[14] Yang, Z., Shen, M., Tang, M., Zhang, W., Cui, X., Zhang, Z., Pei, H., Li, Y., Hu, M., Bai, P., Chen, L. (2019). Discovery of 1,2,4-oxadiazole-Containing hydroxamic acid derivatives as histone deacetylase inhibitors potential application in cancer therapy. *Eur. J. Med. Chem., 178*, 116–130. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.05.089

[15] Caneschi, W., Enes, K. B., de Mendonça, C. C., de Souza Fernandes, F., Miguel, F. B., da Silva Martins, J., Le Hyaric, M.; Pinho, R. R.; Duarte, L. M.; Leal de Oliveira, M. A.; Dos Santos, H. F.; Paz Lopes, M. T.; Dittz, D.; Silva, H.; Costa Couri, M. R. (2019). Synthesis and anticancer evaluation of new lipophilic 1,2,4 and 1,3,4-oxadiazoles. *Eur. J. Med. Chem., 165*, 18–30. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.01.001

[16] Mohammadi-Khanaposhtani, M., Ahangar, N., Sobhani, S., Masihi, P. H., Shakiba, A., Saeedi, M., Akbarzadeh, T.

(2019). Design, synthesis, in vivo, and in silico evaluation of new coumarin-1, 2, 4-oxadiazole hybrids as anticonvulsant agents. *Bioorg. Chem., 89*, 102989. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102989

[17] De, S. S., Khambete, M. P., Degani, M. S. (2019). Oxadiazole scaffolds in anti-tuberculosis drug discovery. *Bioorganic Med. Chem. Lett., 29*(16), 1999–2007. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.06.054

[18] Pokhodylo, N. T. (2015). Multicomponent and domino reactions leading to 1,2,3-triazoles. Chemistry of 1,2,3-triazoles. In W. Dehaen, V. A. Bakulev (Eds.), *Topics in Heterocyclic Chemistry,* (vol. 40, Chemistry of 1,2,3-triazoles, pp. 269-324). Switzerland: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/7081_2014_122

[19] Westerlund, C. (1980). The synthetic utility of heteroaromatic azido compounds. Part VI. Preparation of some 1H-1,2,3-triazolo[1,5-*a*]thieno[3,2-*d*] pyrimidines. *J. Heterocycl. Chem., 17*(8), 1765–1769. https://doi.org/10.1002/jhet.5570170826

[20] Lauria, A., Patella, C., Abbate, I., Martorana, A., Almerico, A. M. (2013). An unexpected Dimroth rearrangement leading to annelated thieno[3,2-*d*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with potent antitumor activity. *Eur. J. Med. Chem., 65*, 381–388. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.05.012

[21] Ivachtchenko, A. V., Golovina, E. S., Kadieva, M. G., Koryakova, A. G., Kovalenko, S. M., Mitkin, O. D., Okun, I. M., I. Ravnyeyko, M., Tkachenko S. E., Zaremba, O. V. (2010). Synthesis and biological study of 3-(phenylsulfonyl)thieno[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines as potent and selective serotonin 5-HT6 receptor antagonists. *Bioorg. Med. Chem., 18*(14), 5282–5290. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2010.05.051

[22] Anderson, M. O., Zhang, J., Liu, Y., Yao, C., Phuan, P. W., Verkman, A. S. (2012). Nanomolar potency and metabolically stable inhibitors of kidney urea transporter UT-B. *J. Med. Chem., 55*(12), 5942–5950. https://doi.org/10.1021/jm300491y

[23] Pokhodylo, N. T., Matiychuk, V. S., Obushak, N. D. (2009). Synthesis of a new heterocyclic system–pyrido[3',2':4,5]thieno-[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. *Chem. Heterocycl. Compd., 45*(7), 881–883. https://doi.org/10.1007/s10593-009-0338-z

[24] Lauria, A., Diana, P., Barraja, P., Almerico, A. M., Cirrincione, G., Dattolo, G. (2000). Pyrrolo[3,4-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine and pyrrolo[3,4-*d*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. New tricyclic ring systems of biological interest. *J. Heterocycl. Chem., 37*(4), 747–750. https://doi.org/10.1002/jhet.5570370413

[25] Lauria, A., Diana, P., Barraja, P., Montalbano, A., Cirrincione, G., Dattolo, G., Almerico, A. M. (2002). New tricyclic systems of biological interest. Annelated 1,2,3-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines through domino reaction of 3-azidopyrroles and methylene active nitriles. *Tetrahedron, 58*(48), 9723–9727. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)01245-0

[26] Lauria, A., Patella, C., Diana, P., Barraja, P., Montalbano, A., Cirrincione, G., Dattolo, G., Almerico A. M. (2003). A New Tetracyclic Ring System of Biological Interest. Indolo[3,2-*e*]-[1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines through Domino Reactions of 2-Azidoindole. *Heterocycles, 60*(12), 2669–2675. https://doi.org/10.3987/COM-03-9877

[27] Lauria, A., Patella, C., Diana, P., Barraja, P., Montalbano, A., Cirrincione, G., Dattolo G., Almerico, A. M. (2006). A synthetic approach to new polycyclic ring system of biological interest through domino reaction: indolo[2,3-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. *Tetrahedron Lett., 47*(13), 2187–2190. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.01.112

[28] Lauria, A., Patella, C., Dattolo, G., Almerico, A. M. (2008). Design and Synthesis of 4-Substituted Indolo[3,2-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine Derivatives with Antitumor Activity. *J. Med. Chem., 51*(7), 2037–2046. https://doi.org/10.1021/jm700964u

[29] Khan, M. A., Freitas, A. C. C. (1980). Fused pyrazolopyrimidines. I. Pyrazolo[4,3-*e*]-v-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. A new heterocyclic system. *J. Heterocycl. Chem., 17*(7), 1603–1604. https://doi.org/10.1002/jhet.5570170751

[30] Lauria, A., Abbate, I., Patella, C., Gambino, N., Silvestri, A., Barone, G., Almerico, A. M. (2008). Pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine: a new ring system through Dimroth rearrangement. *Tetrahedron Lett., 49*(35), 5125–5128. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.06.104

[31] Paula Freitas, A., Fernanda, M., Proença, J. R. P., Booth, B. L. (1995). Synthesis of 5-azido-4-cyanoimidazole and its reaction with active methylene compounds. *J. Heterocycl. Chem., 32*(2), 457–462. https://doi.org/10.1002/jhet.5570320212

[32] L'abbé, G., Godts, F., Toppet, S. (1985a). Synthesis of 5-Diazomethyl Substituted V-Triazolo[4,5-*d*]Pyrimidines. *Bull. Soc. Chim. Belg., 94*(7), 441–447. https://doi.org/10.1002/bscb.19850940702

[33] L'abbé, G., Godts, F., Toppet, S. (1985b). Diazoimine–triazole equilibrium in fused 1,2,3-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines. *J. Chem. Soc., Chem. commun.,* (9), 589–590. https://doi.org/10.1039/C39850000589

[34] L'abbé, G., Godts, F., Toppet, S., Meervelt, L. V., King, G. S. (1987). Synthesis and Crystal Structure of *Bis*[1,2,3]Triazolo[1,5-*a*:4′,5′-*d*] Pyrimidin-9-Ones. *Bull. Soc. Chim. Belg., 96*(8), 587–593. https://doi.org/10.1002/bscb.19870960805

[35] Pokhodylo, N. T., Shyyka, O. Y., Obushak, M. D. (2014). Facile and efficient one-pot procedure for thieno[23-*e*][1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines preparation. *Synth. Commun., 44*(7), 1002–1006. https://doi.org/10.1080/00397911.2013.840729

[36] Pokhodylo, N. T., Shyyka, O. Y., Savka, R. D., Obushak, M. D. (2010). Novel selected tandem transformations of the amino and carbonyl/nitrile groups in the Gewald thiophenes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 185*(10), 2092–2100. https://doi.org/10.1080/10426500903496739

[37] Pokhodylo, N. T., Shyyka, O. Y., Tupychak, M. A., Obushak, M. D. (2018). Selectivity in domino reaction of ortho-carbonyl azides with malononitrile dimer leading to [1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines. *Chem. Heterocycl. Compd., 54,* 209–212. https://doi.org/10.1007/s10593-018-2256-4

[38] Pokhodylo, N. T., Shyyka, O. Y. (2017). New cascade reaction of azides with malononitrile dimer to polyfunctional [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyridine. *Synth. Commun., 47*(11), 1096–1101. https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1313427

[39] Tupychak, M. A., Shyyka, O. Y., Pokhodylo, N. T., Obushak, M. D. (2020). Nitrileimines as an alternative to azides in base-mediated click [3+2]cycloaddition with methylene active nitriles. *RSC Adv., 10*(23), 13696–13699. https://doi.org/10.1039/D0RA01417F

[40] Shoemaker, R. H. (2006). The NCI60 human tumour cell line anticancer drug screen. *Nat. Rev. Cancer., 6*(10), 813–823. https://doi.org/10.1038/nrc1951

[41] Grever, M. R., Schepartz, S. A., Chabner, B. A. (1992). The National Cancer Institute: cancer drug discovery and development program. *Semin. Oncol.. 19*(6), 622–638.

[42] Monks, A., Scudiero, D., Skehan, P., Shoemaker, R., Paull, K., Vistica, D., Hose, C., Langley, J., Cronise, P., Vaigro-Wolff, A., Gray-Goodrich, M., Campbell, H., Mayo, J., Boyd M. (1991). Feasibility of a high-flux anticancer drug screen using a diverse panel of cultured human tumor cell lines. *J. Natl. Cancer Inst.,* 83(11), 757–766, https://doi.org/10.1093/jnci/83.11.757

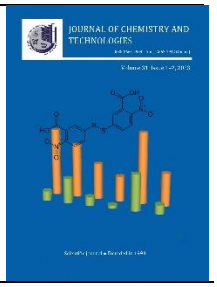
[43] Boyd, M. R., Paull, K. D. (1995). Some practical considerations and applications of the National Cancer Institute in vitro anticancer drug discovery screen. *Drug Dev. Res., 34*(2), 91–109. https://doi.org/10.1002/ddr.430340203

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 9-19

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 547.783

THE 4-HALOGENOPHENYLGLYOXALS INTERACTION WITH *N*-ALKOXY-*N'*-ARYLUREAS

Vasiliy G. Shtamburg[1], Andrey A. Anishchenko[2*], Victor V. Shtamburg[1], Svetlana V. Kravchenko[3], Alexander V. Mazepa[4]

[1] *Ukrainian State Chemical Technology University, Gagarina st., 8, Dnepr, 49005, Ukraine*
[2]*Oles Honchar Dnipro National University, Gagarina st., 72, Dnepr, 49050, Ukraine*
[3] *Dnipro State Agrarian and Economic University, Efremova st., 25, Dnepr, 49600, Ukraine*
[4] *A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Luystdorfskaya Doroga st., 86, Odessa, 65080, Ukraine*
Received 13 February 2023; accepted 29March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Aim. To investigate the 4-X-phenylglyoxal (X = F, Cl, Br) interaction with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas in acetic acid medium at room temperature. Methods. Mass spectrometry, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy. Results. We have showed these reaction type peculiarities and several different tendencies depending on the aryl glyoxal moiety structure. In this article we have described the influence of this moiety at the stage of the hydantoin formation. It has been found that the 4-fluorophenylglyoxal hydrate interacts with *N*-methoxy-*N'*-phenylurea in acetic acid during 99 h at 26 °C yielding the mixture of 5-(4-fluorophenyl)-*cis*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one, 5-(4-fluorophenyl)-*trans*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one, and 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione. The 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione is yielded because of the additional exposure the products mixture in acetic acid during 260 h. The 4-chlorophenylglyoxal hydrate reacts with *N*-ethoxy-*N'*-phenylurea in acetic acid at 26–27 °C during 219 h yielding the mixture of 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one and 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione. After being processed by the *p*-toluenesulfonic acid this mixture is converted in pure 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione. 4-Bromophenylglyoxal hydrate interacts with *N*-*n*-butyloxy-*N'*-phenylurea in acetic acid during 52 h at 26 °C yielding only the mixture of the diastereomers of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one. The molar ratio of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one and 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*trans*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one is 91 : 9. The diastereomers of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one were converted into 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione because of the *p*-toluenesulfonic acid action. As a conclusion we have proposed the possible mechanism of 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones conversion into 3-alkoxy-5-aryl-1-phenylhydantoins. Conclusions. It has been found that the 4-halogenophenylglyoxal interaction with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature under the further processing by of *p*-toluenesulfonic acid is new way to synthetize 3-alkoxy-5-(4-halohenophenyl)-1-phenylhydantoins. It has been shown that there is a certain tendency depending on the 4-halogenophenyl substituent nature of the influence on the reaction.

Keywords: arylglyoxals; *N*-alkoxy-*N'*-arylureas; synthesis; 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones; 3-alkoxy-5-aryl-1-phenylimidazolidine-2,4-diones.

ВЗАЄМОДІЯ 4-ГАЛОГЕНОФЕНІЛГЛІОКСАЛЕЙ З *N*-АЛКОКСИ-*N'*-АРИЛСЕЧОВИНАМИ

Василь Г. Штамбург[1], Андрій О. Аніщенко[2], Віктор В. Штамбург[1], Світлана В. Кравченко[3], Олександр В. Мазепа[4]

[1] *ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр.. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна*
[2]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп.Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49050, Україна*
[3]*Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул.. Єфремова., 25, м. Дніпро, 49600, Україна*
[4] *Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, вул.. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна*

Анотація

Мета. Дослідити взаємодію 4-Х-фенілгліоксалей (X = F, Cl, Br) з *N*-алкокси-*N'*-арилсечовинами в оцтовій кислоті за кімнатної температури. Методи. Мас-спектрометрія, ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопія. Результати. Нами показано, що особливості реакцій даного типу і деякі інші особливості залежать від будови арильного замісника гліоксалю. В цій статі ми демонструємо вплив замісника на стадію утворення гідантоїну. Знайдено, що гідрат 4-фторофенілгліоксалю реагує з *N*-метокси-*N'*-фенілсечовиною в оцтовій кислоті на протязі 99 год. за 26 °C з утворенням суміші of *цис*-4,5-дигідрокси-3-метокси-1-феніл-5-(4-фторофеніл)імідазолідин-2-ону, *транс*-4,5-дигідрокси-3-метокси-1-феніл-5-(4-фторофеніл)імідазолідин-2-ону та 3-метокси-1-феніл-5-(4-

**Corresponding author: e-mail address: carbonium@ua.fm*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273820

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 9-19

фторофеніл)імідазолідин-2,4-діоне. Внаслідок додаткової витримки цієї суміші продуктів в оцтовій кислоті на протязі 260 год. утворюється 3-метокси-1-феніл-5-(4-фторофеніл)імідазолідин-2,4-діон. 4-Хлорофенілгліоксальгідрат реагує з *N*-етокси-*N'*-фенілсечовиною в оцтовій кислоті за 26–27 °С на протязі 219 год. з утворенням суміші 3-етокси-*цис*-4,5-дигідрокси-1-феніл-5-(4-хлорофеніл)імідазолідин-2-ону та 3-етокси-1-феніл-5-(4-хлорофеніл)імідазолідин-2,4-діону. Після обробки *п*-толуенсульфокислотою ця суміш перетворюється у чистий 3-етокси-1-феніл-5-(4-хлорофеніл)імідазолідин-2,4-діон. 4-Бромофенілгліоксальгідрат взаємодіє з *N*-*н*-бутилокси-*N'*-фенілсечовиною в оцтовій кислоті на протязі 52 год. за 26 °С з утворенням тільки суміші діастереомерів 5-(4-бромофеніл)-3-*н*-бутилокси-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-ону. Мольне співвідношення 5-(4-бромофеніл)-3-*н*-бутилокси-*цис*-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-ону і 5-(4-бромофеніл)-3-*н*-бутилокси-*транс*-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-ону становить 91 : 9. Діастереомери 5-(4-бромофеніл)-3-*н*-бутилокси-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-ону були перетворені у 5-(4-бромофеніл)-3-*н*-бутилокси-1-фенілімідазолідин-2,4-діон дією *п*-толуенсульфокислоти. Ми запропонували можливий механізм перетворення 3-алкокси-5-арил-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-онів у 3-алкокси-5-арил-1-фенілгідантоїни. Висновки. Знайдено, що взаємодія 4-галогенофенілгліоксалей з *N*-алкокси-*N'*-фенілсечовинами в оцтовій кислоті за кімнатної температури з подальшою обробкою *п*-толуенсульфокислотою є новим синтезом 3-алкокси-5-(4-галогенофеніл)-1-фенілгідантоїнів. Показано вплив 4-галогенофенільного замісника на перебіг цієї реакції.

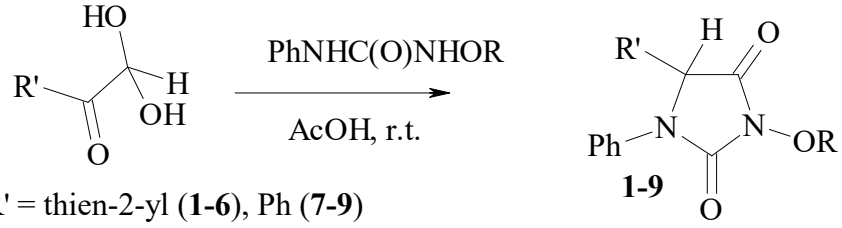
Ключові слова: арилгліоксалі; *N*-алкокси-*N'*-арилсечовини; синтез; 3-алкокси-5-арил-4,5-дигідрокси-1-фенілімідазолідин-2-они; 3-алкокси-5-арил-1-фенілімідазолідин-2,4-діони.

Introduction

Hydantoins are widely used in the pharmaceutical industry [1–8]. Their role is difficult to underestimate as they are used in target oriented syntheses as well as anticonvulsants, muscle relaxants, anti-androgen and antibacterial pharmaceuticals [4]. Also, *N*-hydroxyurea and it derivatives are valuable pharmaceutical materials [9]. We are deeply convinced that *N*-hydroxyhydantoins and *N*-alkoxyhydantoins may bring a huge practical value in the field of pharmaceutical and medical industries as well. Our recent research in the arylglyoxals [10] has shown a completely new way to receive the *N*-hydroxyhydantoins [11–14] and *N*-alkoxyhydantoins [12–21]. We would like to continue discussing these research results in this article.

Earlier we had studied the interaction of thien-2-ylglyoxal and phenylglyoxal hydrates with different kinds of *N*-alkoxy-*N'*-arylureas in acetic acid medium at room temperature [16].

As it is shown at the image below thien-2-ylglyoxal reacts with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas selectively forming 3-alkoxy-1-phenyl-5-(thien-2-yl)hydantoins **1**–**6** [16] (Scheme 1).

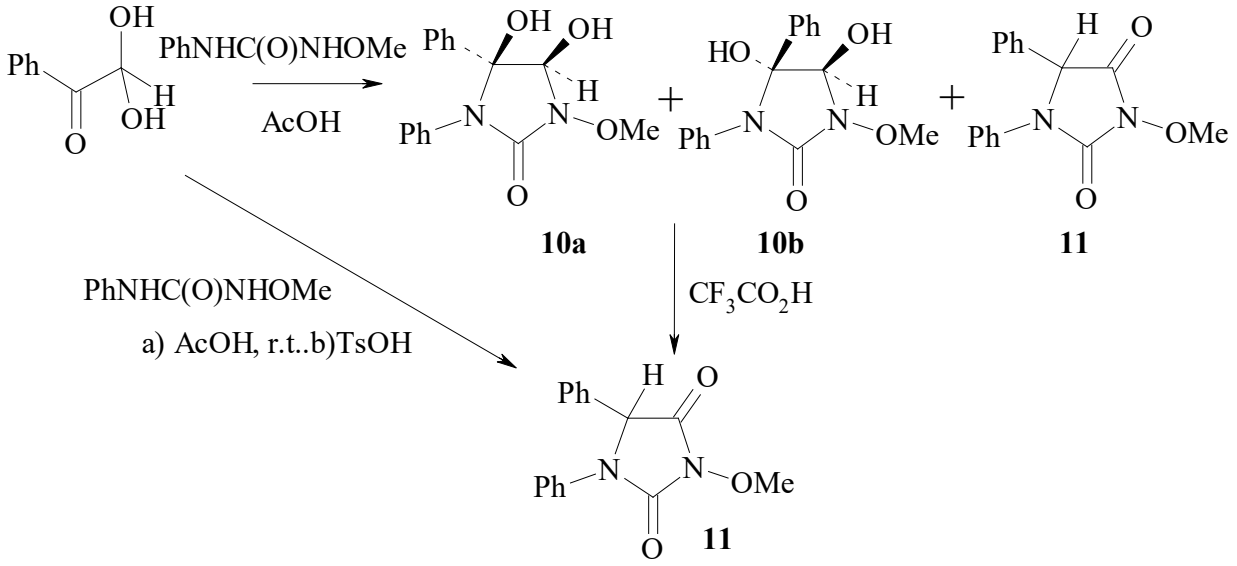


Scheme 1. Thien-2-ylglyoxal and phenylglyoxal interaction with the *N*-alkoxy-*N'*-phenylurea [16].
A. R'=2-C_4H_3S, R=Me (1), Et (2), n-Pr (3), i-Pr (4), n-Bu (5), CH_2CH_2Ph (6); B. R'=Ph, R=Et (7), n-Bu (8), $(CH_2)_7Me$ (9)

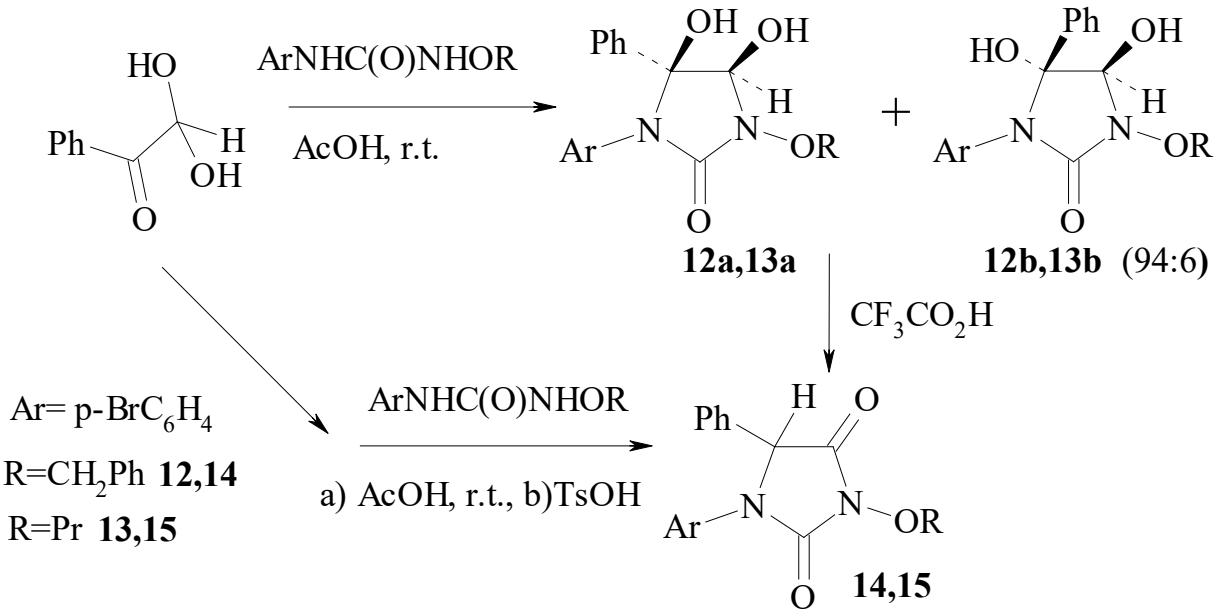
Phenylglyoxal reacts with the most of *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in the same way with a selective formation of 3-alkoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoins **7**–**9** [16] (Scheme 1).

The interaction of phenylglyoxal hydrate with *N*-methoxy-*N'*-phenylurea yields the mixture of 4,5-dihydroxy-3-methoxy-1,5-bis(phenyl)imidazolidin-2-ones **10a**,**b** and *N*-methoxyhydantoin **11**. The separation of these products faced many difficulties. However, their mixture is converted into pure *N*-methoxyhydantoin **11** under the after being processed by the trifluoroacetic acid [16]. At the same time 3-methoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoin **11** has been obtained by the one-step synthesis from *N*-methoxy-*N'*-phenylurea and phenylglyoxal with the further addition of only $TsOH \cdot H_2O$ to the reaction mixture [16] (Scheme 2).

Also, it has been found that phenylglyoxal interacts with *N*-benzyloxy-*N'*-(4-bromophenyl)urea and *N'*-4-bromophenyl-*N*-propyloxyurea in acetic acid at room temperature, selectively forming the mixture of the diastereomers of 3-benzyloxy-1-(4-bromophenyl)-4,5-dihydroxy-5-phenylimidazolidin-2-one **12a,b** and 1-(4-bromophenyl)-4,5-dihydroxy-5-phenyl-3-propyloxyimidazolidin-2-one **13a**,**b** [16] (Scheme 3). Compounds **12**, **13** have been easily converted in the proper *N*-alkoxyhydantoins after being processed by the trifluoroacetic acid or *p*-toluenesulphonic acid [16].



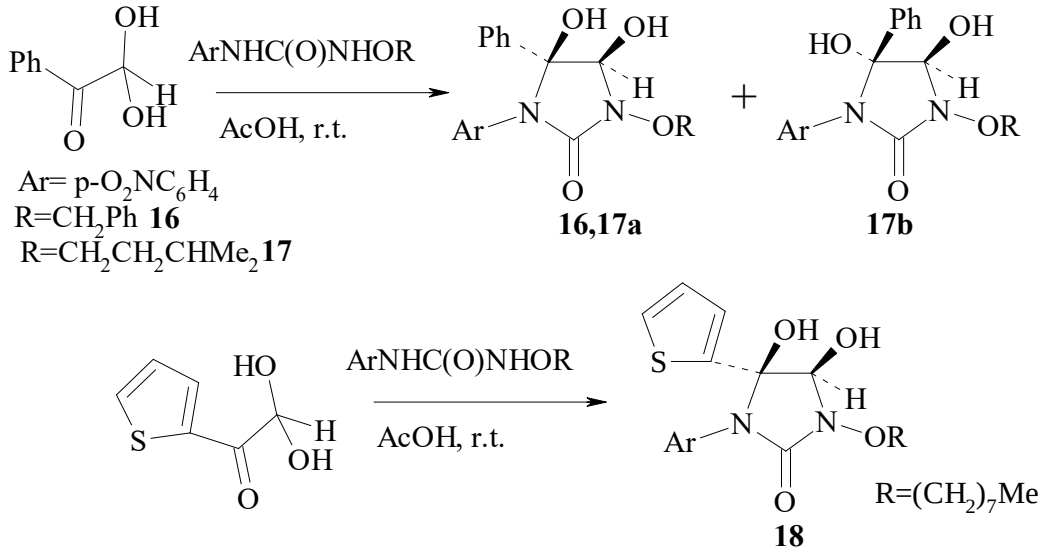
Scheme 2. Phenylglyoxal interaction with *N*-methoxy-*N'*-phenylurea. The synthesis of 3-methoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoin (11) [16]



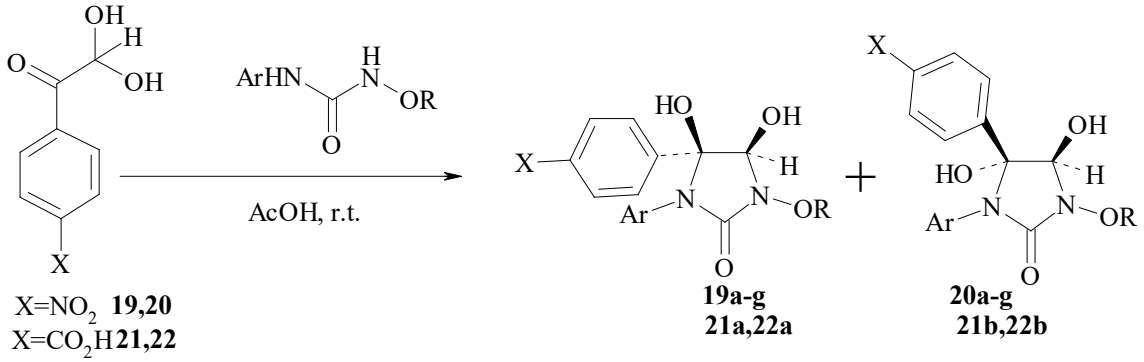
Scheme 3. Phenylglyoxal interaction with *N*-benzyloxy-*N'*-(4-bromophenyl)urea and *N'*-4-bromophenyl-*N*-propyloxyurea [16].

Phenylglyoxal interacts with *N*-benzyloxy-*N'*-(4-nitrophenyl)urea and *N*-(3-methylbutyloxy)-*N'*-(4-nitrophenyl)urea in acetic acid at room temperature, selectively forming 3-benzyloxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-one **16** and the mixture of the diastereomers of 4,5-dihydroxy-3-(3-methylbutyloxy)-1-(4-nitrophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-one **17a,b**, respectively (Scheme 4). The molar ratio **17a**:**17b** is 95 : 5. Thien-2-ylglyoxal interacts with *N*-*n*-octyloxy-*N'*-4-nitrophenylurea in acetic acid at room temperature selectively forming *cis*-4,5-dihydroxy-3-*n*-octyloxy-1-(4-nitrophenyl)-5-(2-thienyl)imidazolidin-2-one **18** [16].

4-Nitrophenylglyoxal interacts with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas yielding 3-alkoxy-4,5-dihydroxy-5-aryl-1-phenylimidazolidin-ones **19a**,**b** and **20a**,**b** [17] (Scheme 5).



Scheme 4. Phenylglyoxal and thien-2-ylglyoxal interaction with *N*-alkoxy-*N'*-(4-nitrophenyl)ureas [16].



Scheme 5. 4-Nitrophenylglyoxal [17] and 4-oxaldehydoylbenzoic acid [15] interaction with the *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas [15]. X=NO_2, 19,20 Ar=Ph, R=Me(a), Et(b), Bn(c); Ar=4-MeC_6H_4, R=Me(d), Bu(e); Ar=4-BrC_6H_4, R=Et(f), Bu(g); X=CO_2H, 21a,b Ar=Ph, R=Bu; 22a,b Ar=4-MeC_6H_4, R=Me

In the same way *N*-alkoxy-*N*'-arylureas react with 4-oxaldehydoylbenzoic acid yielding the mixtures of diastereomers of 3-alkoxy-1-aryl-5-(4-carboxyphenyl)-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones **21a**,**b**, **22a**,**b** [15] (Scheme 5). In both cases the main product is the diastereomer **19a**–**g**, **21a** or **22a** with 4-hydroxyl- and 5-hydroxyl groups in the *cis*-conformation to each other (91–98 %).

But the interaction of other kinds of arylglyoxals with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas remains unexplored. To determine the peculiarities of the reaction was extremely important because *N*-alkoxyhydantoins may bring as pharmaceutically relevant building blocks.

Thus, the goal of our present research was to investigate the 4-X-phenylglyoxal (X = F, Cl, Br) interaction with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid medium at room temperature. The novelty of this work lies in its investigation of the influence of the 4-X-phenyl moiety at the reaction stage of the hydantoin formation. We used ureas with different *N*-alkoxy groups to determine their effect on the reaction.

Experimental

^{1}H NMR spectra were recorded on a VARIAN VNMRS 400 spectrometer (400 MHz). ^{13}C NMR spectra were recorded ona VARIAN VNMRS 400 spectrometer (100 MHz). The solvent DMSO-d_6 was used. ^{1}H NMR chemical shifts relative to the residual solvent protons as an internal standard [$(CD_3)_2SO$: 2.500 ppm] were reported. Solvent carbon atoms served as an internal standard for ^{13}C NMR spectra [$(CD_3)_2SO$: 39.52 ppm; $CDCl_3$ 77.16 ppm]. Mass spectra were recorded on a VG 70-70EQ mass spectrometer in fast atom bombardment mode (FAB). Melting points were determined in a capillary with a PTOP sulfuric acid apparatus. The solvents were purified and dried according to the standard procedures.

4-Fluorophenylglyoxal interaction with N-methoxy-N'-phenylurea. A. 5-(4-Fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **(24).** 4-Fluorophenylglyoxal hydrate (68 mg, 0.397 mmol) was dissolved in the solution of *N*-methoxy-*N'*-phenylurea (60 mg, 0.361 mmol) [22] in acetic acid (4 ml). The obtained solution was maintained at 26 °C during 99 h. Then acetic acid was

evaporated under vacuum (2 mmHg), the residue was washing by water (10 ml). Then the residue was dried under vacuum (2 mmHg), yielding 108 mg white viscous oil. According to ^{1}H NMR, this product is a mixture of 5-(4-fluorophenyl)-*cis*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23a**, 5-(4-fluorophenyl)-*trans*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23b,** and 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **24** in the ratio **23a** : **23b** : **24** = 39.3 : 6.0 :5 4.7 (mol. %). This product (105 mg) was dissolved in acetic acid (4 ml). The obtained solution was maintained at 26 °C during 260 h. Then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue was extracted by water (7 ml) at 11°C during 20h. Then the water extract was eliminated, the residue was dried under vacuum (2 mmHg), yielding 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **24** (58 mg, 53.5 %), as white amorphous solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 3.949 (3H, s, NOMe); 6.026 (1H, s, C(H) Hydantoin); 7.110 (1H, t, ^3J = 7.6 Hz, C(4)H, Ph); 7.188 (2H, t, ^3J = 7.6Hz, C(3)H, C(5)H Ph); 7.323 (2H, dd, ^3J = 8.2 Hz,^3J = 8.4 Hz, C(2)H C(6)HC_6H_4F); 7.450–7.523 (4H, m, C(2)H, C(6)H Ph and C(3)H, C(5)H C_6H_4F). ^{13}C NMR (100 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 60.81 C(H), Hydantoin; 65.00 NOMe; 115.93 d, $^{C\text{-}F}J$ = 22.0 Hz, C(3)H, C(5)H C_6H_4F; 121.18 C(2)H, C(6)H Ph; 124.92 C(4)H Ph; 128.90 C(3)H, C(5)H Ph; 129.015d,$^{C\text{-}F}J$ = 3.0 Hz, C(1) C_6H_4F; 129.79 d,$^{C\text{-}F}J$ = 8.0 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4F; 135.70 C(1) Ph; 150.47 N(C=O)N; 162.26 d,$^{C\text{-}F}J$ = 244.0 Hz, C(4)–F C_6H_4F; 164.64d,$^{C\text{-}F}J$ = 1.0 Hz, C=O. Mass spectrum (FAB), *m/z*(I_{rel},%): 301 $[M+H]^+$ (100); 123 (10). Anal. Calc. for $C_{16}H_{13}FN_2O_3$ %: C 64.00; H 4.36; N 9.33. Found, %: C 63.87; H 4.58; N 9.12.

B.5-(4-Fluorophenyl)-cis-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **(23a)** 4-Fluorophenylglyoxal hydrate (68.7 mg, 0.404 mmol) was dissolved in the solution of *N*-methoxy-*N*'-phenylurea (61 mg, 0.367 mmol) in acetic acid (4 ml). The obtained solution was maintained at 22–24 °C during 9 h, then acetic acid was quickly evaporated under vacuum (2 mmHg), the obtained residue was extracted by water (7 ml) at 10°C during 20 h. Then the water extract was eliminated, the residue was dried under vacuum (2 mmHg), yielding 5-(4-fluorophenyl)-*cis*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23a** (81 mg, 69 %), white solid, mp. 59–62 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 3.814 (3H, s, NOMe); 4.876 (1H, d, ^3J = 6.8 Hz, CHOH); 6.975 (1H, s, C–OH); 7.010 (1H, d, ^3J = 6.8 Hz, CHOH); 7.057 (1H, t, ^3J = 7.6 Hz, C(4)H Ph); 7.110 (2H, t, ^3J = 8.6 Hz, C(3)H, C(5)H Ph); 7.197 (2H, dd, ^3J = 8.8 Hz, ^{HF}J = 8.0 Hz, C(3)H, C(5)H C_6H_4F); 7.365 (2H, d, ^3J = 8.0 Hz, C(2)H, C(6)H Ph); 7.494 (2H, dd, ^3J = 8.8 Hz, ^{HF}J = 5.6 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4F). Mass spectrum (FAB), *m/z*(I_{rel},%): 341 $[M+Na]^+$ (30); 319 $[M+H]^+$(50); 301 $[M+H-H_2O]^+$(16); 182 (100); 123 (66).

4-Chlorophenylglyoxal interaction with N-ethoxy-N'-phenylurea. A. 4-Chlorophenylglyoxal hydrate (85 mg, 0.458 mmol) was dissolved in the solution of *N*-ethoxy-*N*'-phenylurea (75 mg, 0.416 mmol) in acetic acid (5 ml). The obtained solution was maintained at 25 °C during 5 h, then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue was extracted by water (8 ml). Then the aqueous extract was eliminated, the residue was dried under vacuum (2 mmHg) yielding 140 mg of white amorphous solid. According to ^{1}H NMR, this product is a mixture of 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **25a**, 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-*trans*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **25b** and 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **26** in the molar ratio 84.7:10.2:5.1 (in $CDCl_3$), 81.3 : 10.6 : 8.1 [in $(CD_3)_2SO$)].

5-(4-Chlorophenyl)-3-ethoxy-cis-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **25a,** white amorphous solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 1.222 (3H, t, ^3J = 7.4 Hz, $NOCH_2Me$); 3.960–4.089 (2H, m, $NOCH_2$); 4.832 (1H, d, ^3J = 6.8 Hz; CHOH); 6.980 (1H, s, C–OH); 7.001 (1H, d, ^3J = 6.8 Hz; CHOH); 7.052 (1H, t, ^3J = 7.6 Hz, C(4)H, Ph); 7.200 (2H, t, ^3J = 7.8 Hz, C(3)H, C(5)H Ph); 7.353 (2H, d_{AB}, ^3J = 9.2 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4Cl); 7.373(2H, d, ^3J = 8.4 Hz, C(2)H, C(6H Ph); 7.474 (2H, d_{AB}, ^3J = 9.2 Hz, C(3)H, C(5)H C_6H_4Cl). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 14.00 Me; 72.63 $NOCH_2$; 87.28 CHOH; 87.50 C–OH; 124.48 C(2)H, C(6) PhN; 126.02 C(4)H PhN; 127.92 C(3)H, C(%)H C_6H_4Cl; 128.74 C(2)H, C(6)H C_6H_4Cl; 128.94 C(3)H, C(5)H PhN; 134.95 C(1) C_6H_4Cl; 135.28 C(1) PhN; 137.23 C(4)–Cl C_6H_4Cl; 157.99 C=O. Mass spectrum (FAB, *m/z*(I_{rel},%)): 333 $[M+H]^+$ (30); 331 $[M+H]^+$ (100). Mass spectrum (FAB), *m/z*(I_{rel},%): 373 $[M+Na]^+$ (4); 371 $[M+Na]^+$ (13); 351 $[M+H]^+$(17); 349 $[M+H]^+$(53); 333 $[M+H-H_2O]^+$(6); 331 $[M+H-H_2O]^+$(17); 214 (37); 212 (100); 141 (19); 139 (80).

4-Chlorophenylglyoxal interaction with N-ethoxy-N'-phenylurea. **B.** Chlorophenylglyoxal hydrate (107 mg, 0.573 mmol) was dissolved in the solution of *N*-ethoxy-*N*'-phenylurea (94 mg, 0.522 mmol) [16; 17] in acetic acid (5 ml). The obtained solution was maintained at 27–28 °C during 29 h, then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue

was extracted by water (8 ml). Then the aqueous extract was eliminated, the residue was dried under vacuum (2 mmHg), yielding 208 mg of white amorphous solid. Accordingly ^{1}H NMR, this product is a mixture of the compounds **25a**, **25b** and **26** in the molar ratio18.3:3.0:75.2. This product (184 mg) was dissolved in acetic acid (4 ml). The obtained solution was maintained at 26 °C during 190 h. Then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue was extracted by water (5 ml), the aqueous extract was eliminated. The residue was dried under vacuum (2 mmHg) yielding the mixture compounds **25a** and **26** in the molar ratio 12.3:87.7. This product was dissolved in acetic acid (5 ml), TsOH•H_2O (66 mg) was added. The obtained solution was maintained at 26 °C during 60 h, after that AcONa (200 mg) was added. Then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue was extracted by water (8 ml), the aqueous extract was eliminated. The residue was dried under vacuum (2 mmHg) giving 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **26** (115 mg, 66 %), white solid, mp. 28–31ºC. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 1.265 (3H, t, ^3J = 7.0 Hz, $NOCH_2Me$); 4.112–4.263 (2H, m, $NOCH_2$); 6.051 (1H, s; CH Hydantoin); 7.069–7.157 (1H, m, C(4)H, Ph); 7.267–7.363 (2H, m, C(3)H, C(5)H Ph); 7.392–7.5321 (6H, m, C(2)H, C(6)H Ph; C(2)H, C(6)H, C(3)H, C(5)H C_6H_4Cl). ^{13}C NMR (100 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 13.43 Me; 60.75 C(H) Hydantoin; 73.12 $NOCH_2$; 121.06 C(2)H, C(6) PhN; 124.92 C(4)H PhN; 128.95 C(3)H, C(%)H C_6H_4Cl; 129.08 C(2)H, C(6)H C_6H_4Cl; 129.43 C(3)H, C(5)H PhN; 131.98 C(1) C_6H_4Cl; 133.71 C(1) PhN; 135.76 C(4)–Cl C_6H_4Cl; 150.84 NC(=O)N; 164.96 C=O. Mass spectrum (FAB), m/z(I_{rel}, %) : 333 $[M+H]^+$ (30); 331 $[M+H]^+$ (100). Anal. Calc. for $C_{17}H_{15}ClN_2O_3$ %: C 61.73; H 4.57; N 8.47. Found, %: C 61.80; H 4.76; N 8.23.

4-Bromophenyglyoxall interaction with N-n-butyloxy-N'-phenylurea. A. 5-(4-Bromophenyl)-3-n-butyloxy-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **(27)**. 4-Bromophenylglyoxal hydrate (96 mg, 0.413 mmol) was dissolved in the solution of *N*-*n*-butyloxy-*N*'-phenylurea (82 mg, 0.394 mmol) [14; 16] in acetic acid (5 ml). The obtained solution was maintained at 26 °C during 52 h, then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg). The obtained residue was extracted by water (10 ml), the aqueous extract was eliminated. The residue was dried under vacuum (2 mmHg) yielding 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27** (206 mg) as white amorphous solid. According to ^{1}H NMR, this product is mixture of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27a** and 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*trans*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27b** in the molar ratio **27a** : **27b**=91 : 9 mol.%.

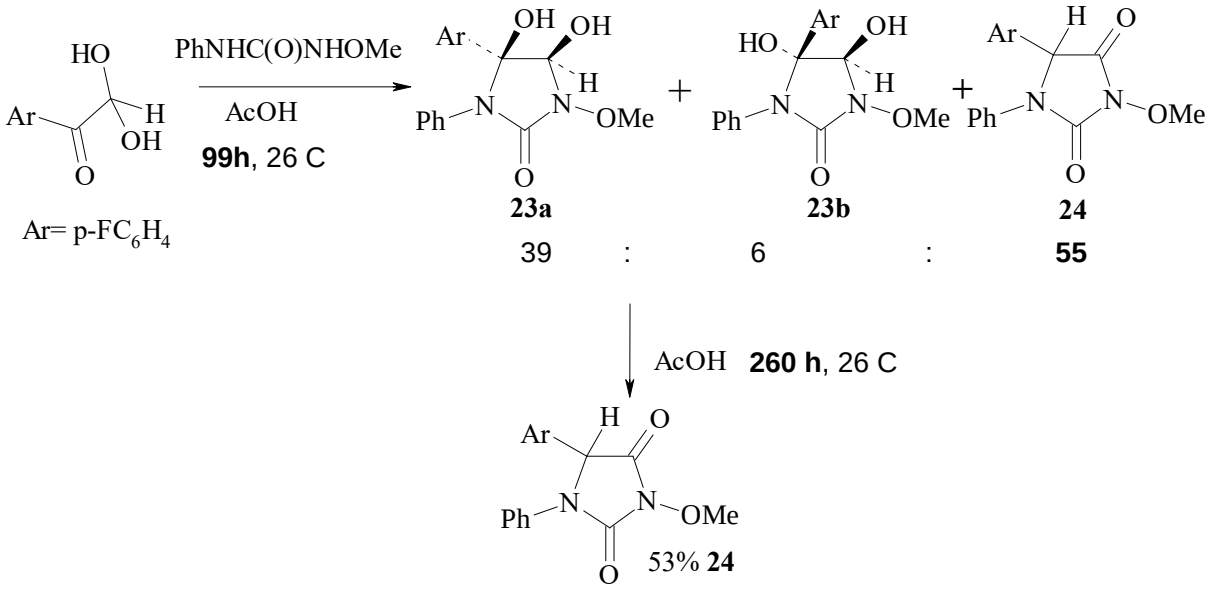
5-(4-Bromophenyl)-3-n-butyloxy-cis-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **(27a)**, white amorphous solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 0.899 (3H, t, ^3J = 7.6 Hz, $NO(CH_2)_3$ Me); 1.398 (2H, sex, ^3J = 7.6 Hz, $NO(CH_2)_2CH_2Me$); 1.604 (2H, quint, ^3J = 6.8 Hz, $NOCH_2CH_2CH_2Me$); 3.939–4.027 (2H, m, $NOCH_2$); 4.828 (1H, d, ^3J = 6.0 Hz; CHOH); 6.968–7.005 (2H, m, C–OH, CHOH); 7.052 (1H, t, ^3J = 7.6 Hz, C(4)H, Ph); 7.198 (2H, t, ^3J = 7.6 Гц, C(3)H, C(5)H Ph); 7.355–7.391 (2H, m, C(2)H, C(6)H Ph); 7.406 (2H, d_{AB}, ^3J = 8.8 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4Br); 7.488 (2H, d_{AB}, ^3J = 8.8 Гц, C(3)H, C(5)H C_6H_4Br). ^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$, ppm): δ = 0.922 (3H, t, ^3J = 7.4 Hz, $NO(CH_2)_3$ Me); 1.405 (2H, sex, ^3J = 7.4 Hz, $NO(CH_2)_2CH_2Me$); 1.657 (2H, quint, ^3J = 7.4 Hz, $NOCH_2CH_2CH_2Me$); 4.012–4.066 (2H, m, $NOCH_2$); 4.946 (1H, s; CHOH); 7.088 (1H, t, ^3J = 7.8 Hz, C(4)H, Ph); 7.197 (2H, t, ^3J = 7.8 Hz, C(3)H, C(5)H Ph); 7.348 (2H, d_{AB}, ^3J = 8.8 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4Br); 7.365–7.403 (2H, m, C(2)H, C(6)H Ph); 7.451 (2H, d_{AB}, ^3J = 8.8 Hz, C(3)H, C(5)H C_6H_4Br). Mass spectrum (FAB), m/z(I_{rel},%): 445 $[M+Na]^+$(25); 443 $[M+Na]^+$(32); 423 $[M+H]^+$(64); 421 $[M+H]^+$(68); 405 $[M+H-H_2O]^+$(18); 403 $[M+H-H_2O]^+$(21); 286 (82); 284 (79); 185 (93); 183 (10). Anal. Calc. for $C_{19}H_{21}BrN_2O_4$ %: C 54.17; H 5.02; N 6.65. Found, %: C 53.91; H 5.35; N 6.52.

5-(4-Bromophenyl)-3-n-butyloxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **(28).** 5-(4-Bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27a** (86 mg, 0.204 mmol)) was dissolved in the solution of TsOH•H_2O (39 mg, 0.205 mmol) in acetic acid (4 ml). The obtained solution was maintained at 28ºC during 93 h, then AcONa (82 mg, 0.1 mmol) was added. Then acetic acid was evaporated under vacuum (4 mmHg), the obtained residue was extracted by water (11 ml), the aqueous extract was eliminated. The residue was dried under vacuum (2 mmHg) yielding 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **28** (80 mg, 97 %), as yellowish amorphous solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 0.906 (3H, t, ^3J = 7.2 Hz, $NO(CH_2)_3$ Me); 1.430 (2H, sex, ^3J = 7.2 Hz, $NO(CH_2)_2CH_2Me$); 1.634 (2H, quint, ^3J = 6.9 Hz, $NOCH_2CH_2CH_2Me$); 4.085–4.201 (2H, m, $NOCH_2$); 6.028 (1H, s, CH, Hydantoin); 7.109 (1H, t, ^3J = 7.2 Hz, C(4)H, Ph); 7.322 (2H, t, ^3J = 7.8 Hz, C(3)H, C(5)H Ph); 7.396 (2H, d_{AB}, ^3J = 8.8 Hz, C(2)H, C(6)H C_6H_4Br); 7.490 (2H, d, ^3J = 7.6 HzC(2)H, C(6)H Ph); 7.560 (2H, d_{AB},

^3J = 8.8 Hz, C(3)H, C(5)H C_6H_4Br). ^{13}C NMR (100 MHz, $(CD_3)_2SO$, ppm): δ = 13.56 Me; 18.32, 29.48 CH_2; 60.75 C–H, Hydantoin; 77.04 $NOCH_2$; 120.93 C(2)H, C(6)H Ph; 122.28 C(4)–Br C_6H_4Br; 124.83 C(4)H Ph; 128.91 C(3)H, C(5)H Ph; 129.70 C(2)H, C(6)H C_6H_4Br; 131.94 C(3H, C(5)H C_6H_4Br; 132.35 C(1) C_6H_4Br; 135.70 C(1) Ph; 150.76 N(C=O)N; 164.73 C=O. Mass spectrum (FAB), *m/z* (I_{rel},%):405 $[M+H]^+$ (100); 403 $[M+H]^+$ (98); 348 $[M+H–Bu]^+$ (11); 346 $[M+H–Bu]^+$ (10); 331 (6); 329 (8); 212 (21); 210 (22). Anal. Calc. for $C_{19}H_{19}BrN_2O_3$ %: C 56.59; H 4.75; N 6.95. Found, %: C 56.38; H 4.82; N 6.77.

Results and discussion

The interaction of 4-fluorophenylglyoxal hydrate with *N*-methoxy-*N*'-phenylurea (acetic acid, 99 h, 26 °C) yields the mixture of 5-(4-fluorophenyl)-*cis*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23a**, 5-(4-fluorophenyl)-*trans*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23a**, and 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **24** (Scheme 6). The molar ratio of these products is **23a** : **23b** : **24** = 39 : 6 : 55 (^1H NMR).



Scheme 6. **4-Fluorophenylglyoxal interaction with *N*-methoxy-*N*'-phenylurea.**

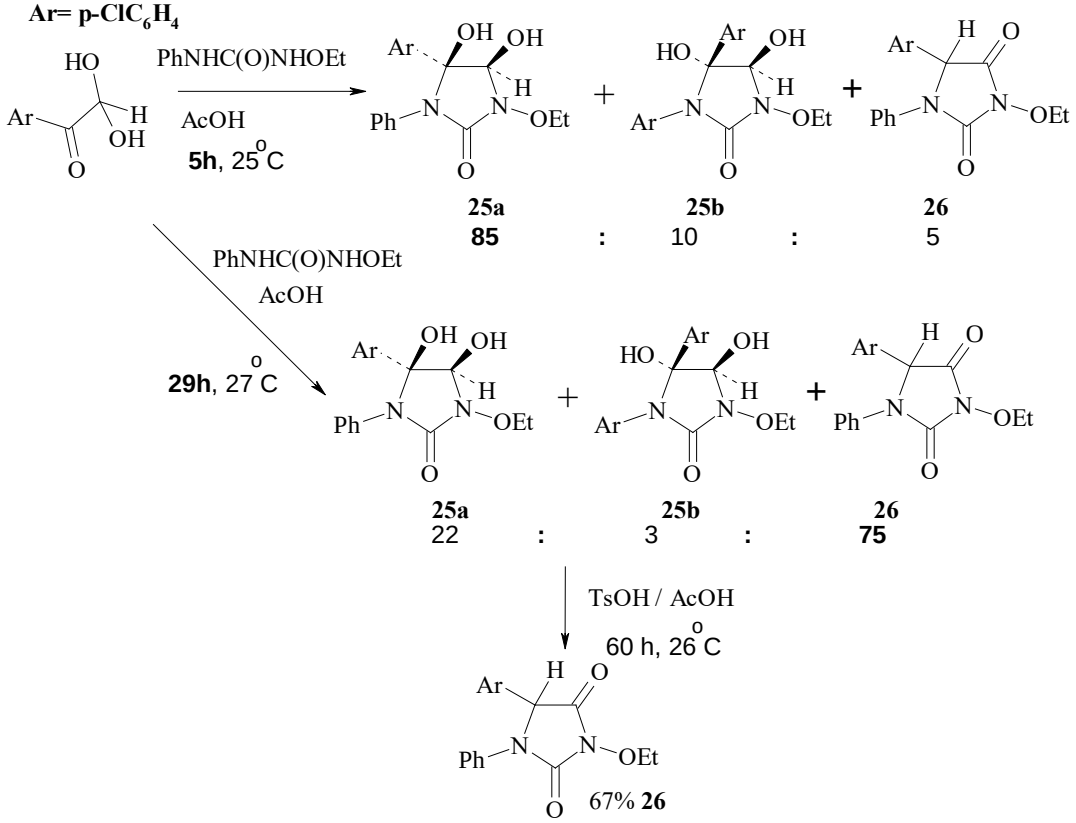
The separation of this mixture into the individual components is has been a very difficult process that took time and efforts. But this mixture has been converted in the pure *N*-methoxyhydantoin **24** because of the additional processing by acetic acid during 260 h at 26 °C. The structure of *N*-methoxyhydantoin **24** had been proved by the data of ^1H and ^{13}C NMR spectra and mass spectrum.

The interaction of 4-fluorophenylglyoxal with *N*-methoxy-*N*'-phenylurea in acetic acid during 9 h at 22–24 °C yields only 5-(4-fluorophenyl)-*cis*-4,5-dihydroxy-3-methoxy-1-phenylimidazolidin-2-one **23a**. The structure of compound **23a** has been proved by the ^1H NMR spectra and mass spectrum.

The hydrate of 4-chlorophenylglyoxal reacts with *N*-ethoxy-*N*'-phenylurea in acetic acid at 25°C during 5 h yielding the mixture of 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **25a**, 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-*trans*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **25b** and 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione**26** in the molar ratio 85 : 10 : 5 (Scheme 7). 5-(4-Chlorophenyl)-3-ethoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one**25a** has been described by the ^1H, ^{13}C NMR spectra and mass spectrum.

If this reaction occurs during 29 h at 27°C the ratio of these products is 22:3:75 (Scheme 7). The further maintaining the obtained reaction products in acetic acid during 190 h at 26 °C yields the mixture of compounds **25a** and **26** in the molar ratio 12 : 88.

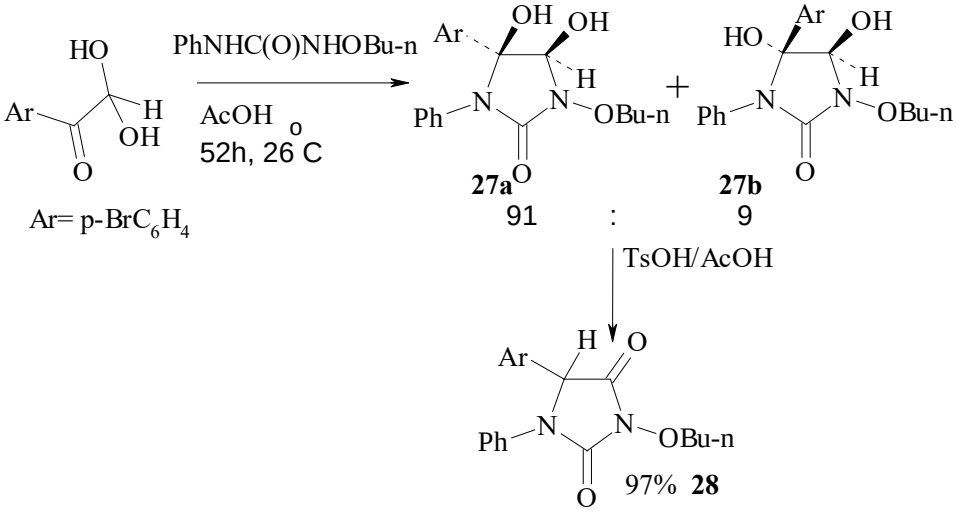
Being processed by of *p*-toluenesulfonic acid the last mixture is converted in pure 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **26**. Its structure has been described by the ^1H, ^{13}C NMR and mass spectra.



Scheme 7. **4-Chlorophenylglyoxal interaction with *N*-ethoxy-*N'*-phenylurea**.

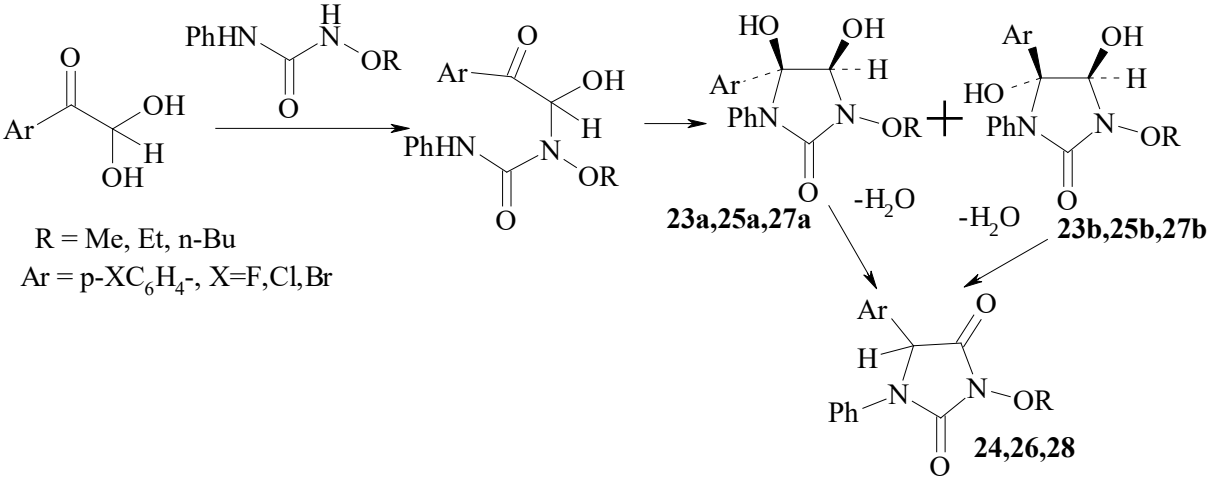
4-Bromophenylglyoxal hydrate interacts with *N*-*n*-butyloxy-*N'*-phenylyrea (AcOH, 52 h, 26°C) yielding only the mixture of the diastereomers of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27a**,**b** (Scheme 8). The molar ratio of 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27a** and 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-*trans*-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-one **27b** is 91:9. Compound **27a** has been displayed by the ^{1}H NMR and the mass spectra.

Compound **27a** is converted into 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **28** being processed by *p*-toluenesulfonic acid. The structure of *N*-*n*-butyloxyhydantoin **28** has been proved by the ^{1}H, ^{13}C NMR and mass spectra.



Scheme 8. **4-Bromophenylglyoxal interaction with *N*-*n*-butyloxy-*N'*-phenylurea**

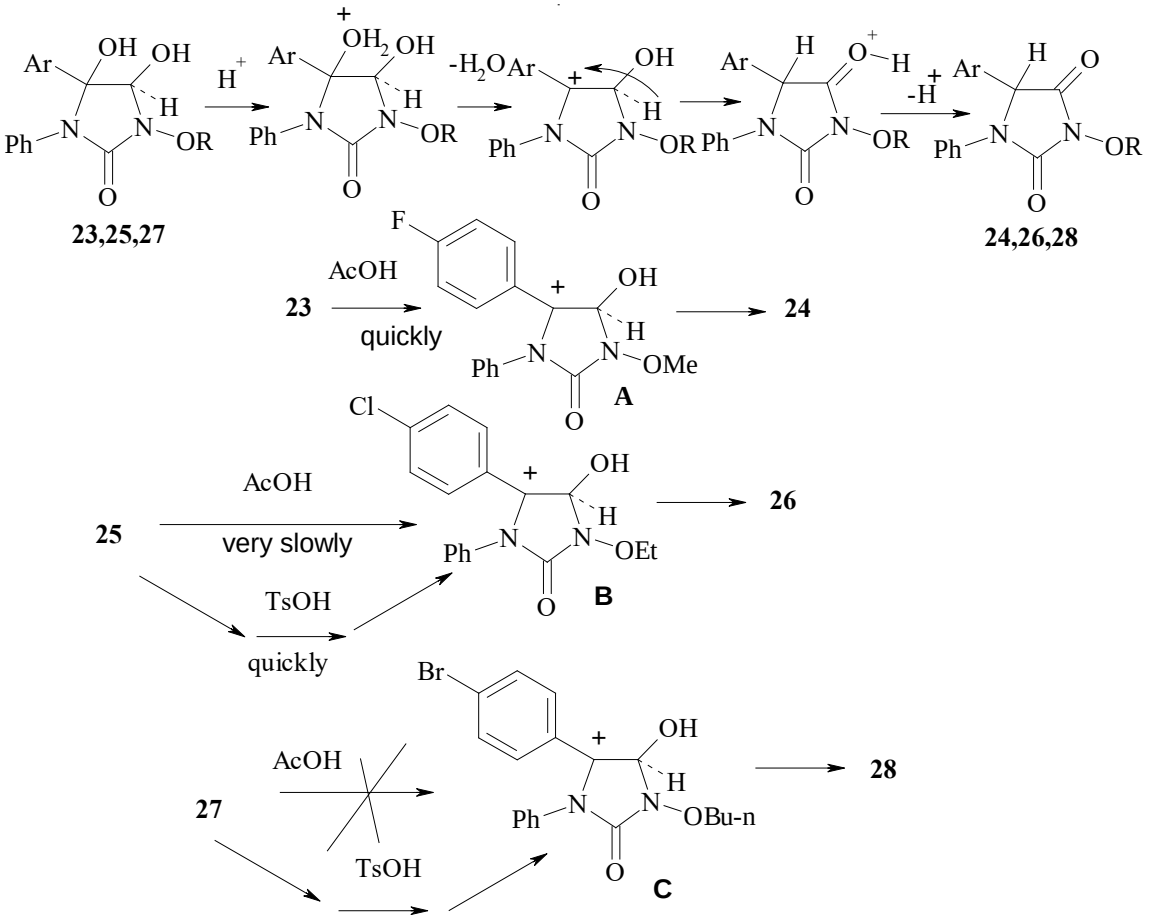
The overall mechanism of arylglyoxals interaction with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas had been reported in our earlier studies [11–17]. Firstly the aldehydic moiety of arylglyoxal selectively reacts with nitrogen atom bearing *N*-alkoxy group. Then the cyclization into 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones **23**, **25**, **27** occurs (Scheme 9). At this stage the nature of the *N*-alkoxy group of urea and the aryl group of arylglyoxal do not affect the course of the reaction.



Scheme 9. The overall mechanism of 4-halogenophenylglyoxal interaction with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas.

But the peculiarity is that the 3-alkoxy-5-(4-X-phenyl)-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones **23**, **25**, **27 (**X= F, Cl, Br) form the proper *N*-alkoxyhydantoins **24**, **26**, **28** in very different way. The X nature affects on the reaction progress.

We suppose the following possible mechanism of 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones transformation into 3-alkoxy-5-aryl-1-phenylhydantoins (Scheme 10).



Scheme 10. The possible route of 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones 23, 25, 27 conversion into 3-alkoxy-5-aryl-1-phenylhydantoins 24,26,28. Ar = 4-FC$_6$H$_4$-, R=Me (23,24); 4-ClC$_6$H$_4$-, R=Et (25, 26); 4-BrC$_6$H$_4$-, R=n-Bu (27, 28)

At the first stage the protonation of 5-HO-moiety of 3-alkoxy-5-aryl-4,5-dihydroxy-1-phenylimidazolidin-2-ones with further elimination of the molecule of water yields "benzylic" cations **A**, **B**, **C**. The acetic acid may be a weak protonation agent, *p*-toluenesulfonic acid may be a strong protonation agent.

At the second stage the 1,2-schieft of the hydrogen atom (H4) from atom (C4) to atom C(5) causes the formation of the protonated *N*-

alkoxyhydantoin.4-X-phenyl (X=F,Cl,Br) moiety must stabilize these obtained cations **A**, **B**, **C** in a different way. 4-Fluorophenyl substituent stabilizes the "benzylic" cation **A** to the highest degree. Thus, 5-(4-fluorophenyl)-3-methoxy-1-phenylhydantoin **24** forms in acetic acid without being processed by *p*-toluenesulfonic acid.

4-Chlorophenyl moiety must stabilize cation **B** to a slightly lesser extent. Actually, 5-(4-chlorophenyl)-3-ethoxy-1-phenylimidazolidine-2,4-dione **26** is very slowly obtained in acetic acid. The catalyst of *p*-toluenesulfonic acid is required for the full conversion of 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones **25a,b** in *N*-ethoxyhydantoin **26**.

It is evident that the 4-bromophenyl moiety such a weakly stabilized cation **C**, that only the catalyst of *p*-toluenesulfonic acid is needed to form the 5-(4-bromophenyl)-3-*n*-butyloxy-1-phenylhydantoin **28**.

Conclusions

It has been proved that the 4-halogenophenylglyoxal interaction with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature is a brand new way to synthetize the 3-alkoxy-5-(4-halohenophenyl)-1-phenylhydantoins.

It has been shown that the nature of 4-halogenophenyl substituent has a significant influence on the reaction progress. This study may bring a huge practical value in the field of pharmaceutical and medical industries.

References

[1] Meusel, M., Gutschow, M. (2004). Recent Developmments in Hydantoin Chemistry. A Review. *Org. Prep.Proced. Int.*, *36*(5), 391–443.https://doi.org/10.1080/00304940409356627

[2] Yang, C.; Schanne, F.A.X.; Yoganathan, S.; Stephani, R.A. (2016). Synthesis os *N*-1',*N*-3'-disubstituted spirohydantoins and their anticonvulsant activities in pilocarpine model of temporal lobe epipepsy. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, *26*(12), 2912–2914. http://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.04.040

[3] Sadarangani, I.R., Bhatia, S., Amarante, D., Lengyel, I., Stephani, R.A. (2012). Synthesis, resolution and anticonvulsant activity of chiral N-1'-ethyl,N-3'-(1-phenylethyl)-(*R,S*)-2'*H*,3*H*,5'*H*-spiro-(2-benzofuran-1.4'-imidazolidine)-2',3,5'-trione diastereomers. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, *22*(7), 2507–2509. http://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.02.005

[4] Konnert, L., Lamaty, F., Martinez, J., Colacino, E. (2017). Recent Advances in the Synthesis of Hydantoins: The State of the Art of Valuable Scaffold, *Chem. Rev., 117*(23), 13757–13809; doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00067.

[5] Hulme, C., Ma., L., Romano, J., Morton, J., Tang, S-Y., Cherrier, M.-P., Choi, S., Salvino, J., Labaudiniere, R. (2000). Novel Applications of Carbon Dioxide|MeOH for the Synthesis of Hydantoins and Cyclic Ureas Via the Ugi Reactions. *Tetrahedron Lett*., *41*, 1889–1893.

[6] Lengyel, I.; Patel, H.J.; Stephani, R.A. (2007). The preparation and characterization of ninetheen new phtalidyl spirohydantoins. *Heterocycles.*, *73*, 349–375.

[7] Patel, H.J., Sarra, J., Caruso, F., Rossi, M., Doshi, U., Stephani, R.A. (2006). Synthesis and anticonvulsant activity of new N-1',N-3'-disubstituted-2'*H*,3*H*,5'*H*-spiro-(2-benzofuran-1,4'-imidazolidine)-2',3,5'-triones. *Bioorg.Med.Chem.Lett*., *16*(17), 4644–4647. doi:10.1016/j.bmcl.2006.05.102

[8] Savjani, J. K., Gajjar, A.K. (2011). Pharmauceutical importance and Synthethic Strategies for imidazolidin-2-thione and Imidazol-2-thione Derivatives. *Pak. J. Biol. Sci.*, *14*, 1076–1089.

[9] Staake, M.D., Kashinatham, A., McMorris, T.C., Estes, L.A., Kelner, M.J. (2016). Hydroxyurea derivatives of irofulven with improved antitumor efficacy. *Bioorg. Med. Chem. Lett*., *26*(7), 1836–1838. doi:10.1016/j.bmcl.2016.02.028

[10] Eftekhari-Sis, B., Zirak, M., Akrabi, A. (2013). Arylglyoxals in Synthesis of Heterocyclic Compounds, *Chem. Rev., 113*(5), 2958–3043; DOI: 10.1021/cr300176g

[11] Shtamburg, V.G., Anishchenko, A.A., Shtamburg, V.V., Shishkin, O.V., Zubatyuk, R.I., Mazepa, A.V., Rakipov, I.M., Kostyanovsky, R.G. (2008). Synthesis and crystal structure of new imidazolidine-2,4-dione and imidazolidin-2-one derivatives, *Mendeleev Commun.*, *18*, 102–104. doi: 10.1016/j.mencom.2008.03.018.

[12] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Zubatyuk R.I., Mazepa, A.V., Klotz, E.A., Kravchenko, S.V., Kostyanovsky, R.G. (2015). Single-stage synthesis of 3-hydroxy- and 3-alkoxy-5-arylimidazolidine-2,4-diones by reaction of arylglyoxal hydrates with *N*-hydroxy- and *N*-alkoxyureas, *Chem. Heterocycl. Comp.*, *51*(6), 553–559. doi 10.1007/s10593-015-1735-0.

[13] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Shishkina, S.V., Mazepa, A.V., Konovalova, I.S. (2020). Interactions of Ninhydrin with N-Hydroxyurea and N-Alkoxyureas in Acetic Acid. *Eur. Chem. Bull.*, *9*(5), 125–131. http:/dx.doi.org/10.17628/ecb.2020.9.125-131

[14] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Rusanov, E.B., Kravchenko, S.V., Mazepa, A.V. (2021). The Interaction of the 4-Carboxyphenylglyoxal with *N*-Hydroxyurea and *N*-Alkoxy-*N'*-alkyl(aryl)ureas. The Structure of 5-(Carboxyphenyl)-4,5-dihydroxy-1-methyl-3-propyloxyimidazolidin-2-one. *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(4), 518–527; doi: 10.15421/jchemtech.v29i4.233171

[15] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A. (2020). Mazepa, A.V. The peculiarities of the 4-Carboxyphenylglyoxal and *N*-Alkoxy-*N'*-arylureas interaction. *Eur. Chem. Bull.*, *9*(11), 339–344, http:/dx.doi.org/10.17628/ecb.2020.9.339-344

[16] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A. A., Mazepa, A.V., Rusanov, E.B. (2022). 3-Alkoxy-1,5-bis(aryl)imidazolidine-2,4-diones, synthesis and structure. *J. Mol. Struct.*, *1264*, 133259; https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133259

[17] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Shishkina, S.V., Mazepa, A.V., Konovalova, I.S. (2019). 3-Alkoxy-1,5-diaryl-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones and 3-Alkoxy-1-alkyl-5-aryl-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones: Synthesis and Structure. *Eur. Chem. Bull.*, *8*(9), 282–290. http:/dx.doi.org./10.17628/ecb.2019.8.282-290.

[18] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Mazepa, A.V., Shishkina, I.S., Konovalova, S.V. (2019). Synthesis and structure of 3,4,5-trihydroxy-5-(4-nitrophenyl)imidazolidin-2-one. *Eur. Chem. Bull.*, *8*(4), 110–114, doi: 10.17628/ecb.2019.8.110-114

[19] Kostyanovsky, R.G., Shtamburg, V.G., Shishkin, O.V., Zubatyuk, R.I., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Mazepa, A.V. (2010). Pyramidal nitrogen in the crystal of *N*-[(benzoyl)-(hydroxy)methyl]-*N*-benzyloxy-*N'*-(2-bromophenyl)urea. *Mendeleev Commun*., *20*(3), 167–169, https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.015

[20] Shtamburg, V.G., Shtamburg, V.V., Anishchenko, A.A., Rusanov, E.B., Kravchenko, S.V. (2021). The Structure of 1-Ethoxy-3a,8a-dihydroxy-3-(1-naphthyl)methyl-1,3,3a,8a-tetrahydroindeno[1,2-*d*]imidazole-2,8-dione. *Journal of Chemistry and Technologies*, *29*(2), 232–239, https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.231195

[21] Shtamburg, V.G., Anishchenko, A.A., Shtamburg, V.V., Pletenez, A.V., Zubatyuk, R.I., Shishkin, O.V. (2011). Synthesis and structure of *N*-[(benzoyl)-(hydroxy)methyl]-*N*-ethoxy-*N'*-(2-bromophenyl)urea. *Voprosy Khimii i Khim. Technology*, (5), 13–17 (In Russian).

[22] Perronnet, J., Demoute, J.P. (1982). Approach to the 1-methoxy-2-benzimidazolinones. *Gazz. Chim. Ital.*, *112*, 507–511.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 20-27

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 547.673+547.793

SEARCH OF REGULATORS AMONG (7-CHLOROQUINOLINE-4-YLTHIO)CARBONIC ACIDS AND TRIAZOLES OF ANTHRACENDIONE FOR MICROCLONAL PROPAGATION OF PLANTS

Vasyl I. Shupeniuk*[1], Mikhail P. Zavhorodnii[2], Natalia P. Derevianko[2], Tetyana N. Taras[1], Tatiana Ye. Shkopynska[3], Oleksandr A. Brazhko[4], Mykola P. Matkivskyi[1]

[1]*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*
[2]*Khortytsia National Academy, 69017, Naukove Mistechko Str., 55, Khortytsia Island, Zaporizhzhya, Ukraine*
[3]*Medical Professional College Zaporozhye State Medical University, 2V Kosmichna St., 69027 Zaporizhzhia, Ukraine*
[4]*Zaporizhzhya National University, Faculty of Biology, 69095, Zhukovs'ky Str. 66, Zaporizhzhya, Ukraine*
Received 8 January 2023; accepted 21 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The use of rhizogenesis stimulators during microclonal propagation of plants significantly increases efficiency and reduces costs. The modern direction in the design of effective non-toxic substances is molecular modeling based on known natural and synthetic compounds. An important place as synthons for development is occupied by nitrogen-containing heterocycles, in particular, pyridine, quinoline, anthracenedione. The growth-stimulating properties of (7-chloroquinoline-4-ylthio)carboxylic acids and new triazole derivatives based on anthracenedione were investigated. Lipophilicity was analyzed using the ACD-I-Labs computer program. The log P for neutral forms and the value of the distribution coefficient log D at pH = 7 for the investigated compounds were determined. Determination of the precise action of compounds *in silico* was carried out with the help of computer programs GUSAR (Germany), TEST (USA) and on the in vitro model of the study of progressive sperm motility. The effect on rhizogenesis was evaluated by the method of microclonal propagation of plants in the conditions of an *in vitro* microclonal laboratory of pink rose (*Rosa damascena Mill.*) explants of the Lada variety.

Keywords: microclonal reproduction; triazoles; quinoline carboxylic acids; toxicity; growth regulators.

ПОШУК РОСТРЕГУЛЯТОРІВ СЕРЕД (7-ХЛОРОХІНОЛІН-4-ІЛТІО)КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ТРИАЗОЛІВ АНТРАЦЕНДІОНУ ДЛЯ МІКРОКЛОНАЛЬНОГО РОЗМНОЖЕННЯ РОСЛИН

Василь І. Шупенюк*[1], Михайло П. Завгородній[2], Наталя П. Дерев'янко[2], Тетяна М. Тарас[1], Тетяна Є. Шкопинська[3], Олександр А. Бражко[4], Микола П. Матківський[1]

[1]*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна*
[2]*Хортицька національна академія, 69017, вул. Наукове містечко, 55, острів Хортиця, Запоріжжя, Україна*
[3]*Медичний фаховий коледж Запорізький державний медичний університет, вул. Космічна, 2В, 69027 Запоріжжя, Україна*
[4]*Запорізький національний університет, біологічний факультет, 69095, вул. 66, Запоріжжя, Україна*

Анотація

Використання стимуляторів ризогенезу для мікроклонального розмноження рослин значно підвищує його ефективність та зменшує витрати. Сучасним напрямком у конструюванні ефективних нетоксичних речовин є молекулярне моделювання на основі відомих природних та синтетичних сполук. Важливе місце в якості синтонів для розробки займають азотовмісні гетероцикли, зокрема піридин, хінолін, антрацендіон. Досліджено рістстимулюючі властивості (7-хлорохінолін-4-ілтіо)карбонових кислот та нових похідних триазолу на основі антрацендіону. Проведено аналіз ліпофільності за допомогою компьютерної програми ACD-I-Labs. Визначено log P для нейтральних форм та значення коефіцієнту розподілу log D за pH = 7 для досліджуваних сполук. Визначення токчисної дії сполук *in silico* проведено за допомогою комп'ютерних програм GUSAR (ФРН), TEST (США) та на моделі *in vitro* дослідження прогресивної рухливості сперматозоїдів. Вплив на ризогенезу оцінено за методом мікроклонального розмноження рослин в умовах мікроклональної лабораторії *in vitro* експлантатів троянди рожевої (*Rosa damascena Mill.*) сорту Лада.

Ключові слова: мікроклональне розмноження; триазоли; хінолінкарбонові кислоти; токсичність; рістрегулятори.

**Corresponding author: e-mail address: tel.: (068)882-99-16; e-mail: vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271400

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 20-27

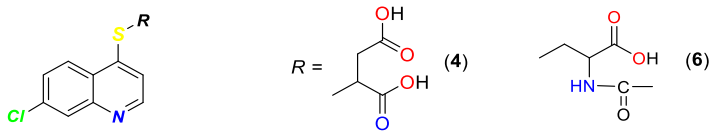
Вступ

Одним із перспективних напрямків у створенні біорегуляторів для клонального мікророзмноження рослин є моделювання сполук, що поєднують у своєму складі декілька фармакофорів. Дизайн нових високоефективних і малотоксичних регуляторів росту рослин із селективними механізмами дії значною мірою ведеться серед природних та штучних сполук на основі дериватів азотовмісних гетероциклів, серед них значне місце посідає хінолін та антрацендіон [1–10]. Різноманітні похідні хіноліну та антрацендіону знаходять застосування у якості як синтонів в органічному синтезі та молекулярному дизайні, так і відомих ефективних біологічно активних сполук. Їх гетероциклічна система має високореакційні положення (2 та 4 в хіноліні та 1, 4 в антрацендіоні), що дозволяє модифікувати молекули й одержувати нові ефективні біорегулятори [11–18].

Метою цієї роботи стало дослідження впливу (7-хлорохінолін-4-ілтіо) карбонових кислот та триазолів на основі антрацендіону на ризогенез в умовах *in vitro* у експлантатів Павловнія клон 112 і троянди рожевої (*Rosa damascena Mill.*) сорту Лада та подальшу адаптацію мікропросток до умов *in vivo*; визначення дискипторів молекулярної будови, які впливають на збільшення активності сполук, та зменшення їх токсичності.

Результати та їх обговорення

Синтез. Похідні (7-хлорохінолін-4-ілтіо) карбонових кислот були отримані раніше [19–20] і наведені на схемі 1.

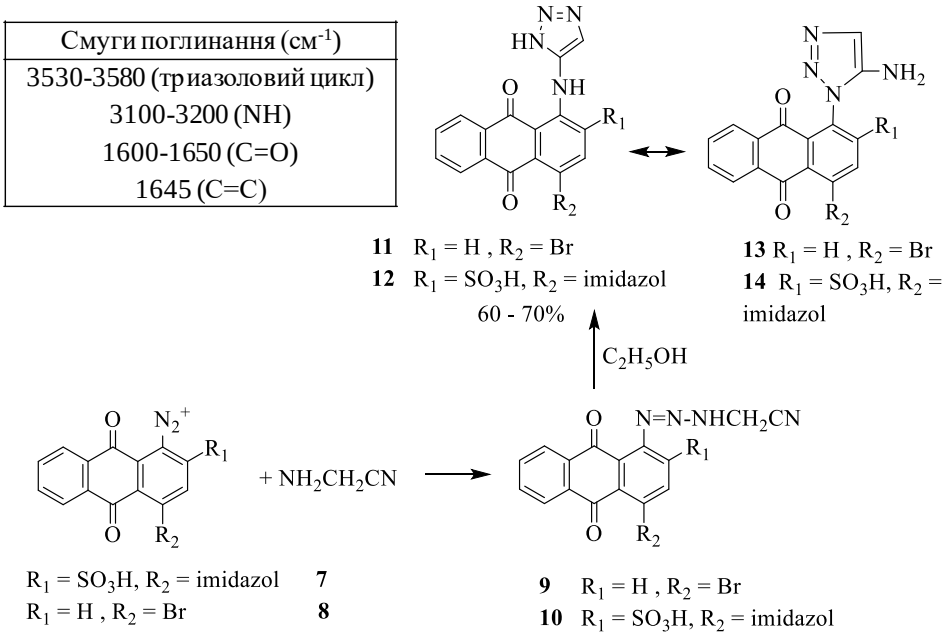


R = CH_2COOH (**1**), CH_2CH_2COOH (**2**), $CH(COOHCH_2COOH)$ (**3**), $CH_2CH(NH_2)COOH$ (**5**)

Scheme 1. The studied compounds were synthesized earlier [19-20]
Схема 1. Досліджувані сполуки синтезовані раніше [19-20]

Отримання нових похідних триазолу на основі антрацендіону проведено внутрішньою циклізацією ціанометилантрацендіонових триазенів в присутності етанолу. З цією метою ціанометилтриазени **9** і **10** отримували діазосполученням катіонів антрацендіондіазонію **7** та **8** з 1-аміноацетонітрилом у водному середовищі в присутності натрій ацетату і буфера (оцтова кислота). Перетворення триазенів до триазолів **11** і **12** було досягнуто за перемішування триазенів в абсолютному етанолі протягом 1–2 годин до зникнення слідів ізомерних триазолів **13** та **14** (схема 2).

Смуги поглинання ($см^{-1}$)
3530-3580 (триазоловий цикл)
3100-3200 (NH)
1600-1650 (C=O)
1645 (C=C)



Scheme 2. Synthesis of triazoles
Схема 2. Синтез триазолів

Стійкість триазолів **11** і **12** можна обґрунтувати наявністю в молекулі водневого зв'язку. ІЧ-спектри ізомерів є діагностично різними в області поглинання NH. Загалом, триазол **11** містить три смуги поглинання NH на 3410, 3320 і 3180–3240 $см^{-1}$, тоді як смуги NH триазолу **13** прогнозовано з'являються на 3360–3310, 3240–3180 і 3200–3100 $см^{-1}$. У випадку 2-аміноантранцендіону ситуація буде протележною через відсутність стабілізуючого фактору. Крім того, ІЧ-спектри утворених триазолів мають смугу середньої інтенсивності приблизно 1645 $см^{-1}$, ймовірно, викликану коливанням зв'язку C=C в триазольному кільці. Присутність кристалізаційної води в триазолах **11** і **12** діагностували через наявність смуги в ІЧ-спектрах вище 3500 $см^{-1}$. За допомогою ^1H ЯМР-спектрів визначено наявність екзоциклічного протону NH, у триазолах [21], він виражений широким синглетом в діапазоні 9.30–9.70 м.ч., в той час як NH протон у кільці спостерігається в слабшій області за 14.50–14.80 м.ч.

In silico дослідження. Для розрахунку фізико-хімічних характеристик сполук застосували ряд програмних засобів: JSDraw, OpenBabel, PaDEL-Descriptor, McQSAR, Pandoc, ACD-I-Labs [1]. Були розраховані такі молекулярні дескриптори будови: брутто-формула, елементний склад, молекулярна маса, коефіцієнт молекулярної рефракції, Log P, Log D, ClogP (Table 1). З отриманих даних можна зробити висновок, що введення у положення 7 хлору у структурі (7-хлорохінолін-4-ілтіо)карбонових кислот призводить до підвищення молярної рефракції, а у синтезованих триазолах такого підвищення не спостерігається. Ця тенденція легко пояснюється тим, що за такої зміни структури молекули збільшуються ефективні радіуси молекул, молярна маса, а відтак збільшується і молярна рефракція.

Table 1

Physicochemical constants of the studied compounds

Таблиця 1

Фізико-хімічні константи досліджених сполук

Сполуки	M_r, г/моль	log P (нейтральна форма)	log D (pH = 7)	C_{logP}	MR, $см^3$/моль
1	253.27	2.38± 1.04	–1.01	2.73	63.41
2	267.73	2.67± 1.01	0.02	3.06	70.34
3	267.73	2.87± 1.02	0.01	3.04	71.68
4	311.74	2.09± 1.02	-2.14	2.03	76.92
5	282.75	1.64± 1.02	–0.06	0.47	74.12
6	324.78	1.57± 1.01	-1.46	2.21	83.75
11	448.70	2.02± 1.01	-0.07	2.12	73.01
12	436.58	2.11± 1.01	0.05	2.03	70.12

Ліпофільність (log D) є важливою характеристикою для оцінки здатності проникнення крізь біологічні мембрани клітин та стимулювати коренеутворення. Виявлено, що значення log D для досліджених сполук значно менші, ніж значення log P, і це пов'язано з врахуванням у другому випадку кислотно-основної рівноваги, в якій знаходяться в розчині досліджувані речовини. Усі досліджувані сполуки (**1**–**6**, **11**–**12**) згідно з «правилом п'яти» можуть проявити високу біологічну активність.

Токсичність. Дослідження токсичності проведено як віртуально, так і експериментально. За допомогою програм TEST (USA) і GUSAR (ФРН) проведено комп'ютерні розрахунки, які показали, що сполуки малотоксичні (Table 2). Експериментальні дослідження токсичності сполук за методикою визначення загальної кількості сперматозоїдів з прогресивною рухливістю корелюють із віртуальними дослідженнями. Загальна кількість сперматозоїдів з прогресивною рухливістю є важливим показником токсичної дії сполук, величина якої прямо пропорційно корелює з величиною токсичної дії речовини.

Серед (7-хлорохінолін-4-ілтіо)карбонових кислот за хемометричними розрахунками та експериментальними дослідженнями найбільш токсичні сполуки мали в положенні 4 залишки оцтової та пропанової кислот, а серед триазолів – сполука, яка містила бром в положенні 4 антрацендіонового кільця. Це пов'язано зі збільшенням біодоступності більш ліпофільних сполук.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 20-27

Table 2

Indicators of toxicity of the studied compounds

Таблиця 2

Показники токсичності досліджених сполук

Сполуки	Розрахунки в комп'ютерній програмі TEST (USA)	Розрахунки в комп'ютерній програмі GUSAR (Germany)	Прогресивна рухливість сперматозоїдів, %
	LD_{50}, mg/kg	LD_{50}, mg/kg	
1	352.90	715.00	29.2
2	452.69	976.41	26.5
3	610.12	758.55	21.4
4	879.47	866.04	36.0
5	386.76	308.41	39.1
6	402.42	608.21	41.4
11	1015.30	1407.00	20.0
12	421.67	707.90	30.0
Intact	–	–	37.0

Також сполуки **1–3** та **11** знижували показник прогресивної рухливості на 20–25 % порівняно з інтактом (Табл. 3). (7-Хлорохінолін-4-ілтіо) карбонові кислоти, які містять в 4-му положенні залишок L-цистеїну (5) та N-ацетил-L-цистеїну (6), проявляли значно меншу токсичність і мали показник прогресивної рухливості на рівні інтакту.

Оцінка впливу на різогенезу в умовах in vitro. Найбільш відповідальним моментом клонального мікророзмноження будь-якої культури є висадка рослин у субстрат, саме на цьому етапі існує небезпека загибелі рослин-регенерантів, тому важливо отримати оптимальну кореневу систему, яка забезпечить живлення і ріст регенерантів. На живильному середовищі без гормонів $МС_0$ експлантати троянди рожевої (*Rosa damascena Mill*) за 28 днів не утворює коренів. За умови висаджування рози без коренів у субстрат приживлення становило 34 % рослин, що робить виробництво нерентабельним, на відміну від випадку застосування живильних середовищ, що містили синтезовані сполуки (табл. 3). Всі досліджені сполуки впливали на ризогенез і сприяли подовженню коренів і подальшому приживленню експлантатів рослин.

Так, на живильному середовищі похідних **1–2** троянди утворює 3.7 ± 0.7 та 4.8 ± 0.6 коренів ($p < 0.001$), але середовище **2** максимально сприяло утворенню 7–8 коренів і частота ризогенезу склала 86 %. Достовірно довші корені спостерігали на середовищі **1** ($p < 0.001$), **2** ($p < 0.001$) та **12** ($p < 0.001$). Приживлення рослин на субстраті торф універсальний : пісок : вермікуліт у співвідношенні 2 : 1 : 1 складало 82 %.

Table 3

Indicators of plant root formation on the 28th day of cultivation

Таблиця 3

Показники коренеутворення рослин на 28 добу культивування

Варіанти середовищ	Павловния			Роза		
	Кількість коренів, шт.	Довжина коренів, мм	Частота ризогенезу, %	Кількість коренів, шт.	Довжина коренів, мм	Частота ризогенезу, %
$МС_0$ (контроль)	0.91±0.63	2.23±0.44	68	0	0	0
1	3.50±0.21**	5.72±0.40**	86	3.81±0.62**	1.50±0.50**	82
2	4.22±0.31**	5.90±0.42**	92	4.11±0.12**	1.83±0.31**	84
3	2.30±0.71**	2.13±0.74*	73	1.95±0.70*	1.20±0.62*	66
4	3.15±0.31**	4.34±0.44**	82	3.70±0.40**	1.66±0.34**	76
5	2.33±0,54	2.61±0.81	71	2.83±0.64*	1.37±0.72*	54
6	2.58±0.80**	2.51±0.22*	76	2.93±0,60**	1.25±0.53*	56
11	2.23±0,64	2.33±0,40	70	2.00±0,50	1.03±0,40	51
12	2.43±0,57	2.53±0,50	80	2.50±0,60	1.35±0,50	60
NAA (референс-препарат)	2.75±0.41**	2.87±0.41**	77	3,8±0,6**	1.45±0,71**	74

*** –** Різниця статистично достовірна ($p < 0.05$), ** – ($p < 0.001$) у порівнянні з контролем (живильне середовище $МС_0$)**.**

Павловнія клон 112 на живильному середовищі без гормонів ініціює мінімальну кількість та довжину коренів з усіх досліджуваних варіантів середовищ. Натомість середовища, що містили сполуки **1**–**2** та **4**, викликали достовірно більшу кількість коренів ($p < 0.001$), а середовища зі сполуками **1**–**2** мали максимальну кількість ($p < 0.001$) коренів у порівнянні з контролем (рис. 1).

Fig. 1. Pavlovnia plants clone 112 for 28 days: K– control on nutrient medium without growth regulators; with the addition of 1 and 2
Рис. 1. Рослини Павловнія клон 112 на 28 добу: К– контроль на живильному середовищі без регуляторів росту; з додаванням 1 і 2

Таким чином, сполука **2**, додана у живильне середовище для ризогенезу, в обох культур сприяла достовірному збільшенню кількості та довжині коренів ($p < 0.001$) з максимальним відсотком частоти ризогенезу (рис 2).

Таким чином, сполука **2**, додана у живильне середовище для ризогенезу, у обох культур сприяла достовірному збільшенню кількості та довжині коренів ($p < 0.001$) з максимальним відсотком частоти ризогенезу (рис 2).

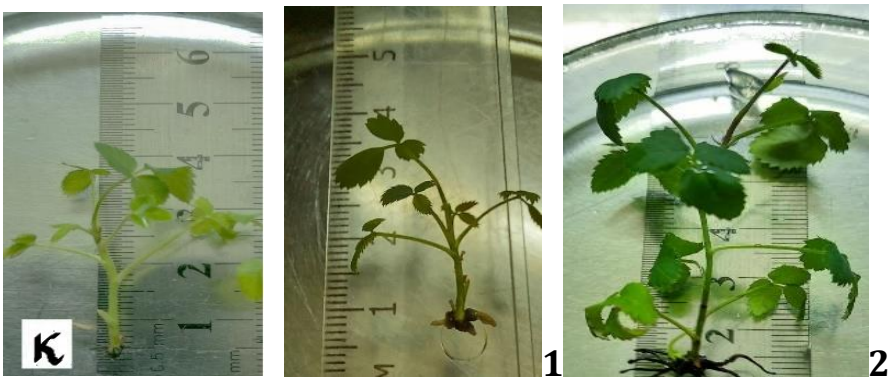


Fig. 2. *Rosa damascena plants* (28 days) on nutrient medium: K – control on nutrient medium without growth regulators; with the addition of 1 and 2
Рис. 2. Рослини *Rosa damascena* (28 доба) на живильному середовищі: К– контроль на живильному середовищі без регуляторів росту; з додаванням 1 і 2

Експериментальна частина

Для контролю перебігу реакцій та чистоти синтезованих речовин використовували метод ТШХ на пластинках (DC-Fertigfolien ALUGRAM Xtra SIL G/UV254, Germany) із застосуванням елюентів різного складу. Спектри ^{1}H ЯМР синтезованих сполук отримані на спектрометрі Varian Mercury-400 (400 МГц) у розчинах ДМСО-d6 та суміші ДМСО-d6 + CCl_4, внутрішній стандарт ТМС. Дані хромато-мас-спектрометрії отримано на високоефективному рідинному хроматографі Agilent 1100 Series, обладнаному діодною матрицею з мас-селективним детектором Agilent LC\MSD SL, метод іонізації – хімічна іонізація за атмосферного тиску (APCI).

Синтез триазенів. Похідне аміну (0.015 моль) розчиняли в воді, або спирті (20 мл) охолоджували до 0–5 °С у льодяній ванні. При перемішуванні додавали сіль діоксоантраценілдіазонію **7**–**8** протягом 10–15 хвилин, для підтримання pH 8.0–8.5 додавали CH_3COONa та буфер (оцтову кислоту). Температуру реакційної суміші піднімали до 60 °С протягом 1 години і фільтрували. Продукти виділяли з фільтрату хлоридною кислотою, за переходу pH від 9 до 4 триазени **9**-**10** випадали в осад.

1-[(1E)-метилацетонітрил)триаз-1-ен-1-ол]-4-бромантрцен-9,10-діон (9). Вихід – 44 %. $T_{пл.}$ 280 °С. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d6) δ, м.ч.: 4.10 д (2Н, CH_2), 7.70–8.20 м (6Н, $H_{ар.}$), 8.80 с (1Н, NH).

1-[(1E)-метилацетонітрил)триаз-1-ен-1-ол]-4-(1Н-імідазол-1-ол)-2-сульфо-9,10-діон (10). Вихід – 60 %. $T_{пл.}$ 290 °С. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d6) δ, м.ч.: 1.07 т (6Н, CH_3), 2.50–2.70 м (4Н, CH_2), 3.70 д (2Н, CH), 7.01–8.02 м (8Н, $H_{ар.}$). LC-MS: m/z 436 $[M + H]^+$

Синтез триазолів. Ціанометилтриазени **9** і **10** (0.005 моль) кип'ятили зі зворотним холодильником в абсолютному етанолі (50–100 мл) протягом 1–2 год. Розчин упарювали насухо у вакуумі і залишок очищали з одержанням триазолів **11** і **12** з виходом 60–70 %.

5-аміно(4-бромантрацендіон)-1,2,3-триазол (11). Вихід – 62%. $T_{пл.}$ > 300 °С. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d6) δ, м.ч.: 6.00 с (1Н, CH), 7.01–8.02 м (6Н, $H_{ар.}$), 9.30–9.70 ш.с. (1Н, NH), 14.50–14.80 ш.с. (1Н, NH). ІЧ-спектр (KBr, $см^{-1}$): 1600–1650 (C=O), 1650 (C=N), 3100–3200 (NH), 3530–3580 (триазольне кільце). LC-MS: m/z 448 $[M + H]^+$.

5-аміно(4-імідазолантрацендіон-2-сульфо)-1,2,3-триазол (12). Вихід – 67 %. $T_{пл.}$ > 300°С. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d6) δ, м.ч.: 6.50 с (1Н, CH), 7.30–8.20 м (8Н, $H_{ар.}$), 9.30–9.70 ш.с. (1Н, NH), 14.50–14.80 ш.с. (1Н, NH). ІЧ-спектр (KBr, $см^{-1}$): 1620–1650 (C=O), 1640 (C=N), 3150–3200 (NH), 3530–3580 (триазольне кільце). LC-MS: m/z 436 $[M + H]^+$.

Оцінка токсичної дії досліджених речовин за функціональним станом сперматозоїдів чоловіків in vitro.

Для проведення дослідження токсичної дії сполук використовують нативний матеріал – еякуляти фертильних чоловіків (нормозооспермія). Для цього попередньо проводять оцінку показників стандартної спермограми за загальноприйнятими методиками відповідно до критеріїв ВООЗ [22–23]. Вимірювання проводили на аналізаторі фертильності сперми «АФС-500-2» («НПФ Біола»). Обраний еякулят аліквотують по 100 мкл, аліквоти нумерують та окремо, по черзі, додають:

До першої – фізіологічний розчин – 10 мкл (інтакт);

До другої – *Acidum ascorbinicum* (АА) в концентрації 10^{-6} М – 10 мкл;

До третьої – АЦЦ в концентрації 10^{-6} М – 10 мкл;

До четвертої – досліджувану речовину (похідна хіноліну) в концентрації 10^{-6} М – 10 мкл;

До п'ятої – фізіологічний розчин – 10 мкл, потім перекис водню в концентрації 200 мкМ – 0.5 мкл (контроль);

До шостої – гідроген пероксид в концентрації 200 мкМ – 0.5 мкл, потім АА в концентрації 10^{-6} М – 10 мкл;

До сьомої – гідроген пероксид в концентрації 200 мкМ – 0.5 мкл, потім АЦЦ в концентрації 10^{-6} М;

До восьмої – гідроген пероксид в концентрації 200 мкМ – 0.5 мкл, потім досліджувану речовину в концентрації 10^{-6} М – 10 мкл;

Отримані зразки інкубували при 37 °С протягом 2 годин. Відразу після інкубації досліджували критерії якості сперматозоїдів: концентрацію, рух, життєдіяльність. Оцінюють токсичну дію сполук за прогресивною рухливість сперматозоїдів.

Дослідження ризогенезу. З отриманими сполуками проведено дослідження ризогенезу *in vitro*, з додаванням синтезованих сполук **1–6**, **11–12** у концентрації 1 мг/л у живильне середовище, для отримання концентрації сполук у живильному середовищі 0.0001 мг/мл. Для ризогенезу готували живильне середовище Мурасиге-Скуга [24], що містило половинну концентрацію макросолей і мікроелементів та 2 % цукрози. Сполуки додавалися перед стерилізацією живильного середовища. Контролем слугували живильні середовища без регуляторів росту ($МС_0$). Живильне середовище стерилізували під тиском 0.11 МПа протягом 30 хв. Експлантати культивували за температури повітря 22–24 °С з фотоперіодом 16 годин, відносній вологості повітря 65–70 % та освітленні 2.5 тис. лк. Результати фіксували на 28 добу і враховували кількість, довжину коренів, частоту ризогенезу.

Висновок

Одержано триазоли на основі похідних антрацендіону та обгрутовано стійкість їх ізомерних форм **11** і **12**. Проведено відбір сполук – лідерів для подальшого тестування потенційних стимуляторів різогенезу для мікроклонального розмноження декоративних рослин. Досліджені сполуки виявили високу стимулюючу дію щодо різогенезу в умовах *in vitro* у експлантатів у *Paulownia Clone* 112 та у *Rosa damascena* сорт Лада. Деякі досліджені сполуки перевищували препарат порівняння – 2-(нафтален-5-ол)ацетатну кислоту на величину від 10 до 20 %. Встановлено, що найбільшими

стимуляторами різогенезу є: **1** (2-((7-хлорохінолін-4-іл)тіо)оцтова кислота) та **2** (2-((7-хлорохінолін-4-іл)тіо)пропанова кислота). Наявність L-цистеїну, N-ацетилу в положенні 4 хінолінового циклу зменшувало активність. Введення замісників в антрацендіонове кільце суттєво не впливало на активність триазолів. Отримані результати мають високе практичне значення для отримання та подальшого впровадження нових ефективних, малотоксичних, менш коштовних речовин для розмноження рослин в умовах мікроклонального виробництва.

References

[1] Zavhorodnii, M.; Derevianko, N.; Shkopynska, T.; Kornet, M.; Brazhko O. (2022). Influence of derivatives of 2-((6-r-quinolin-4-yl)thio)acetic acid on rhizogenesis of Paulownia clones. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*, *13*(3), 213-218. https://doi: 10.15421/022227

[2] Malik, E.; Muller, C. (2016). Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs. *Medicinal research reviews. 36*(4), 705–748. https://doi.org/10.1002/med.21391

[3] Abu-Hashem, A. A., Abdelgawad, A. A. M., Hussein, H. A. R., Gouda, M. A. (2022). Synthetic and Reactions Routes to Tetrahydrothieno 3,2-b Quinoline Derivatives (Part IV). *Mini-Reviews in Organic Chemistry, 19*(1), 74–91. https://doi.org/10.2174/1570193x18666210218212719

[4] Hassan, M. M., Alzandi, A. R. A. (2020). Synthesis, structure elucidation and plants growth promoting effects of novel quinolinyl chalcones. *Arabian Journal of Chemistry, 13*(7), 6184-6190. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.024

[5] Metelytsia, L., Hodyna, D., Dobrodub, I., Semenyuta, I., Zavhorodnii, M., Blagodatny, V., Brazhko, O. (2020). Design of (quinolin-4-ylthio)carboxylic acids as new Escherichia coli DNA gyrase B inhibitors: machine learning studies, molecular docking, synthesis and biological testing. *Computational Biology and Chemistry*, *85*, 107224. https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2020.107224.

[6] Kang, S.K., Woo, J., Cho, S., Lee, S,E., Kim, Y.K., Yoon, S.S. (2019). Synthesis of Benzo[g]quinoline Derivatives and Their Electroluminescent Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 19*(8), 4543-8 https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16687

[7] Koprulu, T. K., Okten, S., Atalay, V. E., Tekin, S., & Cakmak, O. (2021). Biological activity and molecular docking studies of some new quinolines as potent anticancer agents. *Medical Oncology, 38*(7), 84. https://doi.org/10.1007/s12032-021-01530-w

[8] Namitha, R., Priyadarshini, G. S., & Selvi, G. (2021). Pharmacological Studies on Novel Triazino Quinolines. *Advances in Pharmacology and Pharmacy, 9*(4), 81–86. https://doi.org/10.13189/app.2021.090401

[9] Stasevich, M.V.; Zvarich, V.I.; Novikov, V.P.; Zagorodnya, S.D.; Povnitsa, O.Y.; Chaika, M.A.; Nesterkina, M.V.; Kravchenko, I.A.; Druzhilovskiy, D.S.; Poroikov, V.V. (2020). 9,10-Anthraquinone Dithiocarbamates as Potential Pharmaceutical Substances with Pleiotropic Actions: Computerized Prediction of Biological Activity and Experimental Validation. *Pharm. Chem. J., 53*, 905–913. https://doi.org/10.1007/s11094-020-02098-x

[10] Shupeniuk, V.I., Taras, T.N., Sabadakh, O.P., Luchkevich, E.R., Matkivsky, N.P. (2020). Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds based on 9,10-anthraquinone derivatives. *Journal of Chemistry and Technologies, 28*(2), 122–132. doi: 10.15421/082013

[11] Kornet, M.M., Brazhko, O.A., Zavhorodniy, M.P., Tkach, V.V., Kruglyak, O.S., de Oliveira, S.C. (2021). Electrochemical determination of antioxidant activity of new 4-thiosubstituted quinoline derivatives with potential radioprotecting properties. *Biointerface Research in Applied Chemistry. 11*(2), 9148–9156. https://doi.org/10.33263/BRIAC112.91489156

[12] Shupeniuk, V., Taras, T., Sabadakh, O., Luchkevich, E., Matkivsky, M. (2021). Methods of synthesis of hydroxyanthraquinone derivatives and their biological activity. *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(2). 219–231. doi: 10.15421/jchemtech.v29i2.225941

[13] Shupeniuk, V., Nepolraj A., Taras, T., Sabadakh, O., Matkivsky, M., Luchkevich, E. (2022). In-silico study of anthraquinone derivatives as probable inhibitors of COVID-19. *Journal of Chemistry and Technologies, 30*(2). 151–158. doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.244728

[14] Shupeniuk, V., Taras, T., Sabadakh, O., Luchkevich, E., Matkivskyi, M., Kutsyk R. (2022). Synthesis and antimicrobial activity of nitrogen-containing anthraquinone derivatives. *Iraqi Journal of Pharmaceutical Sciences 31*(2), P. 193–201. DOI: https://doi.org/10.31351/vol31iss2pp193-201.

[15] Komiyama, T., Takaguchi, Y., Tsuboi, S. (2006). Synthesis of anthraquinone derivatives: Tandem Diels-Alder-decarboxylation- oxidation reaction of 3-hydroxy-2-pyrone with 1,4-naphthoquinone. *Synlett, 1*, 124-126. doi: 10.1055/s-2005-922769

[16] Shupeniuk, V. I., Mamykin, S. V., Taras, T. N., Matkivskyi, M. P., Sabadakh, O. P., & Matkivskyi, O. M. (2020). Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate. *Physics and Chemistry of Solid State, 21*(1), 117–123. https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.117-123

[17] Sabadakh, O., Lozynskyi, A., Luchkevych, E., Taras, T., Vynnytska, R., Karpenko, O., Novikov, V., Lesyk R. (2018). The application of anthraquinone-based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with methylene active compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 193*, 409–414. https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452236

[18] Zeleke, D., Eswaramoorthy, R., Belay, Z., Melaku, Y. (2020). Synthesis and Antibacterial, Antioxidant, and Molecular Docking Analysis of Some Novel Quinoline Derivatives. *Journal of Chemistry*, 1–16, https://doi.org/10.1155/2020/1324096.

[19] Brazhko, O. A., Zavgorodniy, M. P., Dobrodub, I. V., Omelyanchik, L.O., Gencheva, V.I., Novosad, N.V., Brazhko, O.O., Stalemate. on utility model 60110 Ukraine, IPC (2011). Method of obtaining α-(heteryl-(thio))-succinic acid; declared u201013975, 23.1.

[20] Brazhko, O.A., Zavgorodniy, M.P., Kornet, M.M., Lagron, A.V., Dobrodub, I.V. (2018). Synthesis and biological activity of derivatives (2-methyl(phenyl)-6-r-quinolin-4-yl-sulphanyl)carboxylic acid. *Science Review. 7*(7), 8–10.

[21] Gilchrist, T. L., Gymer, G. E. (1974). 1,2,3-Triazoles. *Advances in Heterocyclic Chemistry. 16*, 33–85. https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60459-6

[22] Tiuzikov, I. A. (2013). Metabolic syndrome and male infertility (literature review). *Andrology and Genital Surgery. 2*, 5–10. doi: 10.17650/2070-9781-2013-2-7-10

[23] Stefanov, O.V., editor. (2001). Preclinical study of drugs (methodical recommendation). Kyiv, Avitsena. Ukrainian.

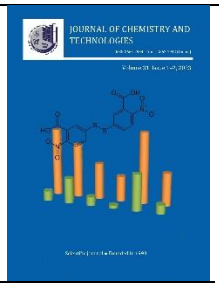
[24] Murashige T., Scoog F. (1962). A revised medium for rapid, growth and bioassays with tobacco tissue cultures. *Physiol. Plantarum, 15*(3), 473.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 28-36

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 547.288.15:54-45

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE HMTA – HCl – H_2O BUFFER SYSTEM

Ruslan E. Khoma[1,2*], Alexandr N. Chebotarev[1], Denys V. Snigur[1], Tetyana S. Bienkovska[1,2]

[1]*Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianskaya str., Odesa, 65082, Ukraine*

[2]*Physicochemical Institute of Environment and Human Protection, Ministry of Education and Science of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Preobrazhenskaya str., Odesa, 65082, Ukraine*

Received 31 January 2023; accepted 1 April 2023; available online 25 April 2023

Abstract

In the current study stability of hexamethylenetetramine (HMTA) aqueous solutions without acid additives (HCl, H_2SO_4, citrate-phosphate buffer systems, etc.) in the range of temperatures 1.0 ÷ 20.0 °C and concentrations of HMTA 0.10 ÷ 1.0 M (pH^0 = 7.05 ÷ 8.25) was investigated by the spectrophotometric and potentiometric (pH and redox) methods. The obtained data indicate the complexity of the mechanism of hydrolytic transformations and acid-base interactions in the studied HMTA solutions. It was noted that the mechanism of disproportionation of HMTA in water significantly depends on temperature and its concentration. The contents of ammonium ions and formaldehyde as the final products of HMTA hydrolysis was determinated. The molar concentration of ammonium ions is no more than 5.0 % of the total content of HMTA and is several times higher than the formaldehyde concentration. It is shown that the dynamics of ammonium ions and formaldehyde accumulation does not correlate with the potentiometric curves. It was established that hydrolytic stability of HMTA aqueous solutions increases with it concentration. Recommendations for the preparation of buffer solutions based on HMTA are formulated. It is noted that it is desirable to prepare aqueous HMTA solutions of high concentration (≥ 0.50 M) and store them at room temperature. An algebraic equation that describes the ratio of volumes of solutions of 1.00 M (2.50 M) HMTA and 0.10 M HCl, which are required for the preparation of buffer solutions with a certain pH in the range of 4.30 ÷ 7.40 (5.00 ÷ 7.50) was obtained. Mathematical model that describes the concentration dependence of the HMTA – HCl – H_2O buffer solutions capacity and the influence of dilution on the change in pH has been proposed. It is noted that the buffer capacity of the studied buffer system depends significantly on the concentration and ratio of the components in the solution.

Keywords: hexamethylenetetramine; stability; hydrolysis; buffer system; buffer capacity.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУФЕРНОЇ СИСТЕМИ НМТА – HCl – H_2O

Руслан Є. Хома[1,2*], Олександр М. Чеботарьов[1], Денис В. Снігур[1], Тетяна С. Бєньковська[1,2]

[1]*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082*

[2]*Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса*

Анотація

Досліджено стабільність водних розчинів гексаметилентетраміну (НМТА) без кислотних добавок (HCl, H_2SO_4, цитратно-фосфатні буферні системи тощо) в області температур 1.0 ÷ 20.0 °C та концентрацій НМТА 0.10 ÷ 1.0 М (pH^0 = 7.05 ÷ 8.25) методами спектрофотометрії, прямої pH- та редоксметрії. Оцінено вміст іонів амонію та формальдегіду – кінцевих продуктів гідролізу НМТА. Молярна концентрація іонів амонію складає не більше 5.0 % від загального вмісту НМТА та у кілька разів вища за концентрацію формальдегіду. Показано, що динаміка накопичення іонів амонію та формальдегіду не корелює із ходом потенціометричних кривих. Встановлено, що зі збільшенням концентрації водних розчинів НМТА (0.50 та 1.00 М) підвищується їх гідролітична стійкість. Отримано алгебраїчне рівняння, що описує співвідношення об'ємів розчинів 1.00 М (2.50 М) НМТА та 0.10 М HCl, які необхідні для приготування буферних розчинів із певним значенням pH в області 4.30 ÷ 7.40 (5.00 ÷ 7.50). Запропоновано математичну модель, яка в першому наближенні описує концентраційну залежність буферної ємності розчинів НМТА – HCl – H_2O. Показано, що розведення в тисячу разів розчинів, які приготовлені на основі 1.00 М НМТА та 0.10 М HCl (pH^0 5.45 та 6.35), а також 2.50 М НМТА та 0.10 М HCl (pH^0 5.90) практично не призводить до помітних змін значень pH.

Ключові слова: гексаметилентетрамін; стабільність; гідроліз; буферна система; буферна ємність.

**Corresponding author: e-mail address: rek@onu.edu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273194

Вступ

Гексаметилентетрамін (HMTA) використовується як інгібітор корозії, реагент для виробництва фенолформальдегідних і карбамід-формальгідних смол, вибухових речовин, як сухе паливо, для виробництва прискорювачів вулканізації та антикорозійних агентів, як компонент гумових і текстильних клеїв, фарб, а також як універсальний реагент в органічному синтезі [1; 2], хемосорбент кислих газів [3], сировина для отримання амінометансульфонової кислоти (сульфо-аналогу гліцину) [4] та антисептик [5]. В аналітичній практиці HMTA виступає компонентом буферних середовищ при спектрофотометричному визначенні Al(III) [6], Cr(III) [7], Th(IV) [8], Pb(II) [7; 9] та U(VI) [10]; потенціометричному визначенні тетрафторборної кислоти [11]; комплексонометричному визначенні Zn(II) [12], Cd (II) [13]; флуорометричному визначенні нуклеїнових кислот [14]. Водні розчини HMTA можна використовувати як дозиметри γ-випромінювання у технічній та медичній областях [15].

Відомо [2; 16–18], що HMTA у водних розчинах (у присутності HCl, H_2SO_4 [2]; у цитратно-фосфатних буферних системах [16] тощо) схильний до кислотного гідролізу з утворенням формальдегіду і солей амонію:

$$C_6H_{12}N_4 + 4H_3O^+ + 2H_2O \overset{\rightarrow}{\leftarrow} 4NH_4^+ + 6H_2C{=}O. \quad (1)$$

Однак, у літературі відсутні дані про гідролітичну стабільність HMTA без кислотних добавок; про співвідношення компонентів для приготування буферних розчинів на основі HMTA, а також дані щодо їх буферної ємності.

Виходячи з вищевикладеного, метою роботи є дослідження гідролітичної стабільності HMTA і встановлення концентраційних діапазонів компонентів, які визначають буферні властивості хімічної системи HMTA – HCl – H_2O та її характеристик.

Експериментальна частина

Використовували HMTA кваліфікації «фарм.» без додаткового очищення, хлоридну кислоту кваліфікації «ч.д.а.», а для приготування всіх розчинів використовували бідистильовану воду. В процесі роботи досліджено стабільність водних розчинів HMTA щодо гідролізу за їх зберігання протягом 10 днів у діапазоні температур 1.0 ÷ 20.0 °C та концентрацій HMTA 0.10 ÷ 1.0 М. З урахуванням реакції (1) контроль за стабільністю розчинів HMTA здійснювали за наявністю іонів амонію та формальдегіду. Визначення іонів амонію в досліджуваних розчинах HMTA проводили якісно [19] і кількісно за допомогою реактиву Несслера [20], а вміст формальдегіду – за утворенням забарвленого продукту при взаємодії з хромотроповою кислотою [21] на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр»).

Як методи дослідження стабільності HMTA у воді також використані методи pH- та редокс-метрії, які раніше нами [11, 22–24] успішно застосовувались при вивчені поведінки різних водних систем. Необхідно відмітити те, що метод редоксметрії дозволяє досліджувати не лише класичні окисно-відновні перетворення та реакції комплексоутворення, але і реакції гідролітичного перетворення аніонів BF_4^- [11], $HOSO_2^-$ [22; 23] або утворення іонних пар та молекулярних комплексів [24] та ін., які перебігають без зміни формального ступеня окиснення атомів, а лише їх валентного оточення. Зміна редокс-потенціалів відбувається за рахунок зміни довжин зв'язків між атомами та ефективних зарядів на них.

Потенціометричні вимірювання виконували на іономері И-130, попередньо налаштованому за стандартними буферними розчинами, в термостатованій комірці за постійного перемішування. Використовували скляний ЭСЛ-43-07 і платиновий ЕПВ-1 індикаторні електроди та хлоридсрібний ЭВЛ-1М3 електрод порівняння. Кожен потенціометричний вимір повторювався не менше 5 разів, а похибка іономіру становила ±0.05 од. pH та ± 1 мВ.

Стабільність водних розчинів HMTA досліджували pH- та редоксметричним методами, для чого в термостатовану комірку вносили досліджувані водні розчини HMTA, встановлювали і підтримували необхідну температуру, занурювали електродну систему і вимірювали pH. Залежність pH буферної системи $C_6H_{12}N_4$ – HCl – H_2O від співвідношення компонентів в ній встановлювали наступним чином. У мірну колбу ємністю 50.0 мл вносили аліквоту водного розчину HMTA (V_{HMTA}, мл), з концентрацією 1.00 або 2.50 М, доводили до

мітки 0.10 М розчином HCl та вимірювали pH отриманого розчину.

Результати і обговорення

Гідролітична стійкість HMTA. Зміни pH водних розчинів HMTA у процесі їх зберігання представлені в залежності від часу, температури та концентрації на рис. 1 та 2, відповідно. Згідно з даними, наведеними на рис. 1, з підвищенням концентрації свіжоприготовлених розчинів HMTA pH збільшується (від ~7.05 для 0.10 М до ~8.25 для 1.00 М розчину), що може бути пов'язано як з процесом (1), так і з протонуванням HMTA, згідно з реакцією (2):

$$C_6H_{12}N_4 + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}N_4H^+ + OH^- \quad (2)$$

Як видно із рис. 1, форми кривих помітно різняться між собою. Криві на рис.1*a* мають чітко виражені екстремуми. Перший максимум, що відбиває збільшення pH у системі, формується протягом приблизно 2 діб з подальшим зниженням pH протягом наступних 2 діб. Причому максимуми зміни pH за температури 1.0 °C для концентрацій HMTA 0.10 і 0.25 М (pH ~9.15) значно відрізняється від їх 0.50 і 1.00 М розчинів (pH ~10.5). Подальше зберігання розчинів хвилеподібно повторює описану картину, і через 10 діб усі розчини повертаються до вихідного значення pH. Такий вид кривої можна пояснити деструктивним гідролізом HMTA, що сприяє підвищенню pH внаслідок утворення амоніаку. Необхідно відзначити, що підвищення температури (рис. 1*b*, *c*) згладжує утворення чітких максимумів.

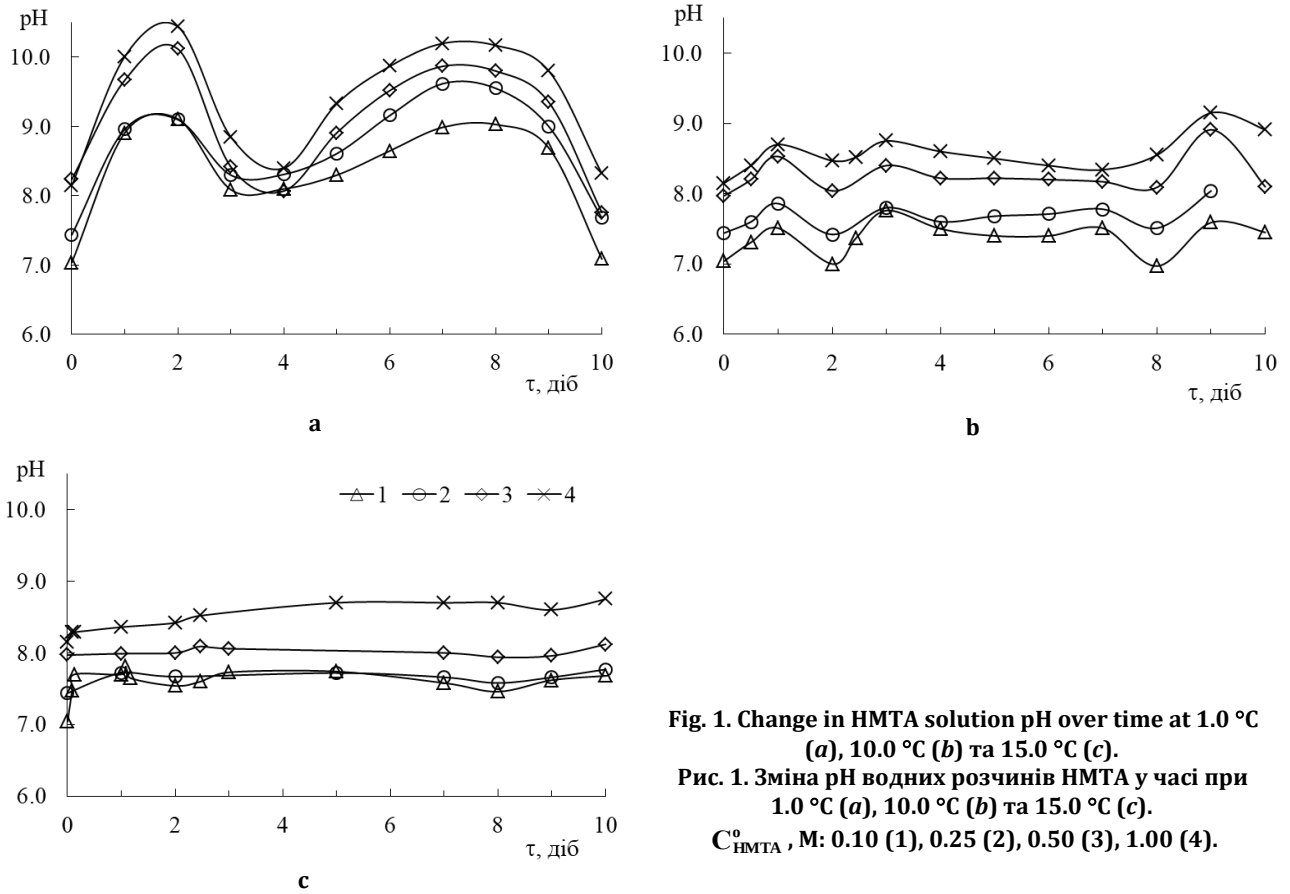


Fig. 1. Change in HMTA solution pH over time at 1.0 °C (*a*), 10.0 °C (*b*) та 15.0 °C (*c*).
Рис. 1. Зміна pH водних розчинів HMTA у часі при 1.0 °C (*a*), 10.0 °C (*b*) та 15.0 °C (*c*).
C^o_{HMTA}, M: 0.10 (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 1.00 (4).

Додатковим підтвердженням сказаному вище є дані, які представлені на рис. 2. Найбільших змін pH 0.10 М розчини HMTA зазнають під час зберігання при 1.0 °C (до 2.50 одиниць). Підвищення температури до 20.0 °C призводить до стабілізації pH зазначеного розчину. За підвищених температур зміна pH у часі вирівнюється.

Кінцеві продукти гідролізу HMTA – амоніак та формальдегід – були зафіксовані лише у відносно розведених розчинах (0.10 та 0.25 М) у всьому діапазоні досліджуваних температур (табл. 1).

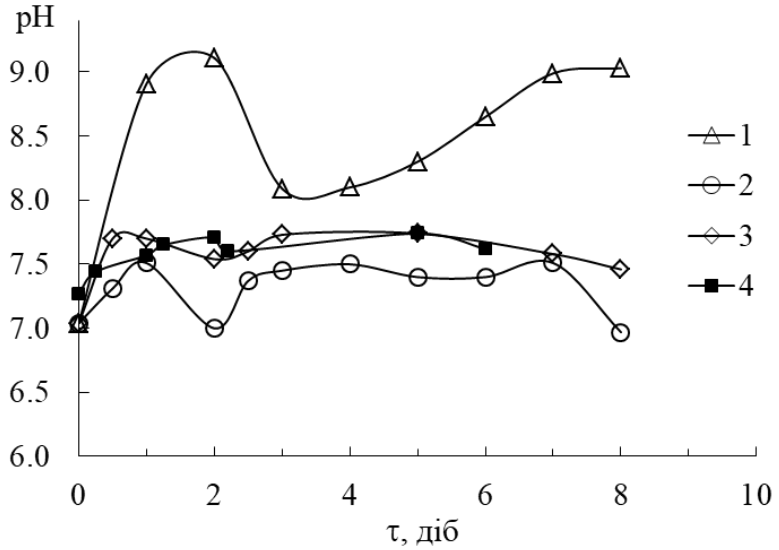


Fig. 2. Change in 0.10 M HMTA solution pH over time.
Рис. 2. Зміна pH 0.10 M розчину HMTA в часі.
t, ℃: 1 – 1.0; 2 – 10.0; 3 – 15.0; 4 – 20.0.

Таблиця 1

Вміст іонів амонію та формальдегіду під час зберігання водних розчинів HMTA

Table 1

Ammonium ions and formaldehyde content during HMTA aqueous solutions storage

τ, діб	**0.04**	**0.08**	**0.1**	**1**	**2**	**3**	**5**	**7**	**8**	**9**	**10**	**13**	**14**	**15**	**16**
C^o_{HMTA} = 0.10 M; t = 1.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	0	0	0	0	16	19	37				
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2				
C^o_{HMTA} = 0.10 M; t = 10.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	18	18	31	40	31	31	48	35	37	29	42
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C^o_{HMTA} = 0.10 M; t = 15.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	3	21	41	34	30	33	38	34	45	39	46	60	67
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C^o_{HMTA} = 0.25 M; t = 1.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7	0.4				
C^o_{HMTA} = 0.25 M; t = 10.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	0	3.1	42	43	49	26	43				
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5				
C^o_{HMTA} = 0.25 M; t = 15.0 ℃															
$C_{NH_4^+}\cdot10^3$, M	0	0	0	0	0	12	29	42	50	35	45				
$C_{H_2CO}\cdot10^3$, M	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.6				

Подані на рис. 3 залежності підтверджують результати pH-метричних досліджень та вказують на складність механізму гідролітичних та кислотно-основних взаємодій, а також перетворень, що супроводжуються зміною редокс-потенціалу у водних розчинах HMTA. Потрібно відмітити, що нами в даній роботі фіксувались лише кінцеві продукти гідролітичного розкладу HMTA. Судячи із даних [25] про багатостадійність процесу утворення HMTA із NH_3 та CH_2O, можна припустити присутність різних інтермедіатів (NH_2CH_2OH, $NH{=}CH_2$, HCOOH, триметилентриамін та ін.) в дослідженій системі HMTA – H_2O. Тому для більш детального пояснення спостережуваної pH- та редокс-метричної поведінки вказаної системи необхідно проведення додаткових експериментів із залученням інших фізико-хімічних та квантово-хімічних методів, що буде предметом майбутніх досліджень.

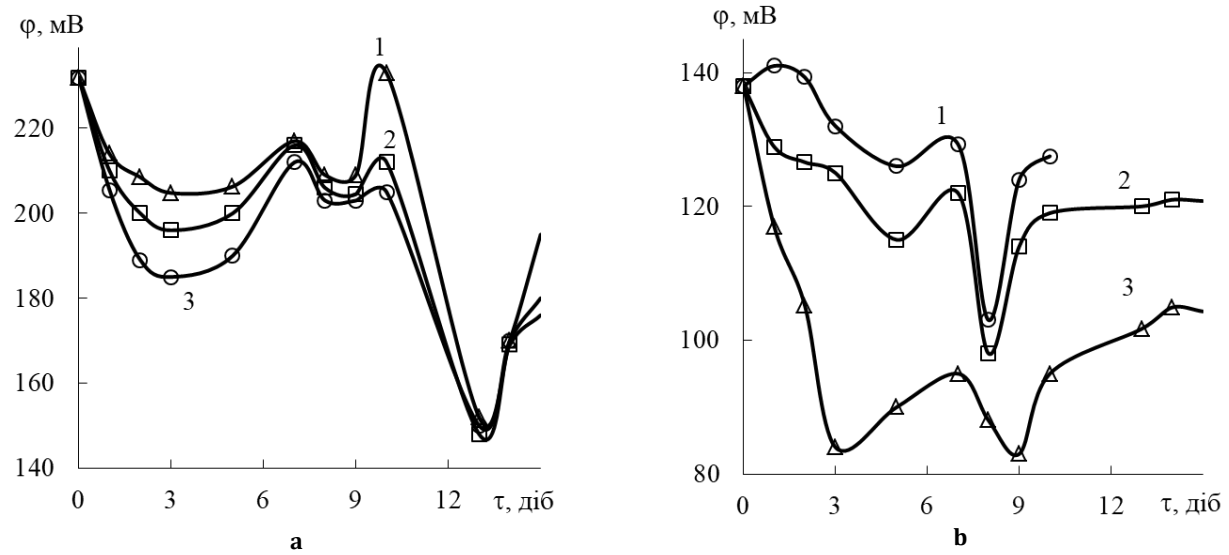


Fig. 3. Change in the potential of the platinum electrode relative to the silver chloride electrode of aqueous 0.10 (*a*) and 1.00 (*b*) M HMTA solutions over time at temperature 1.0 (1), 10.0 (2) and 15.0 (3) °C.
Рис. 3. Зміна потенціалу платинового електрода відносно хлоридносрібного електрода водних 0.10 (*a*) та 1.00 (*b*) М розчинів HMTA у часі за температури 1.0 (1), 10.0 (2) та 15.0 (3), °C.

Буферні системи HMTA – HCl – H_2O та їх буферна ємність. Аналіз даних, які наведені на рис. 4, свідчить, що систему HMTA – HCl – H_2O можна використовувати в якості буферної для підтримування pH в області 4.30 ÷ 7.50, а величина pH залежить від співвідношення та концентрації компонентів у системі.

Для приготування буферних розчинів об'ємом 50 мл з певним значенням pH рекомендується використовувати рівняння виду (3):

$$V_{HMTA} = A_i + B_i \cdot pH + D_i \cdot pH^2 + F_i \cdot pH^3, \quad (3)$$

де A_i, B_i, D_i, F_i – константи, що залежать від вихідних концентрацій HMTA (C^o_{HMTA}) та HCl (C^o_{HCl}), значення яких наведено у табл. 2; V_{HMTA} – об'єм розчину HMTA, мл; об'єм розчину HCl (V_{HCl}, мл) визначається за формулою:

$$V_{HCl} = 50.0 - V_{HMTA}, \quad (4)$$

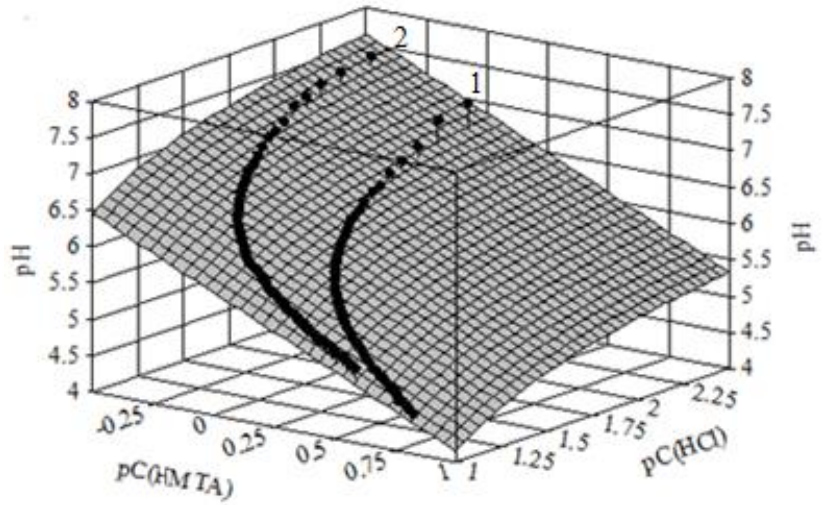


Рис. 4. pH буферних розчинів 1.00 М HMTA – 0.10 М HCl (1) та 2.50 М HMTA – 0.10 М HCl (2).
Fig. 4. pH of the buffer solutions HMTA – 0.10 M HCl (1) and 2.50 M HMTA – 0.10 M HCl (2).

З іншого боку, знаючи концентрації HMTA та хлоридної кислоти в отриманому розчині, можна визначити його pH за формулою (5), значення констант для якої наведено в табл. 3.

$$pH = A_i + B_i \cdot pC_{HMTA} + D_i/pC_{HCl}, \quad (5)$$

де pC_{HMTA} та pC_{HCl} – негативні десяткові логарифми молярних концентрацій HMTA та HCl відповідно.

Таблиця 2

Параметри рівняння (3)

Table 2

Equation (3) parameters

i	C^o_{HMTA}, M	C^o_{HCl}, M	pH	A_i	B_i	D_i	F_i	R^2
1	1.00	0.10	4.30 ÷ 7.40	584.43	-331.98	61.284	-3.5428	0.997
2	2.50	0.10	5.00 ÷ 7.50	4.4307	0.1317	-0.0036	$5\cdot10^{-5}$	0.999

Таблиця 3

Параметри рівняння (5)

Table 3

Equation (5) parameters

i	C^o_{HMTA}, M	C^o_{HCl}, M	pH	A_i	$-B_i$	$-D_i$	R^2
1	1.00	0.10	4.30-7.40	8.26±0.06	1.10±0.06	2.98±0.10	0.997
2	2.50	0.10	5.00-7.50	8.39±0.06	0.87±0.04	2.88±0.78	0.997

Якщо припустити, що гідрохлорид гексаметилентетраміну ($[C_6H_{12}N_4H]Cl$) у водних розчинах HMTA веде себе як типовий сильний електроліт, то, згідно з [26], буферна ємність системи HMTA – HCl – H_2O повинна визначатися за таким алгоритмом. Кількісною характеристикою опору буферного розчину до добавок сильної кислоти або сильної основи є буферна ємність, що визначається кількістю еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати, щоб змінити pH на одиницю [26]. Таким чином, буферна ємність виражається рівнянням:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \qquad (6)$$

де dC – число молей доданої основи, що викликало чисельне рівне збільшення концентрації основи, яке входить до складу буфера, за рахунок присутній у розчині сполученої кислоти. Добавка такого числа молей сильної кислоти викликає ефект, рівний за величиною, але зворотний у напрямку.

Аналогічно [26] буферна ємність системи HMTA – HCl – H_2O повинна описуватись рівнянням (7) при відсутності побічних процесів:

$$\beta = 2.303\cdot\left(\frac{K_W}{[OH^-]}\right)+[OH^-]+\frac{[OH^-]\cdot C_{C_6H_{12}N_4}\cdot K_W/K_a}{\left([OH^-]+K_W/K_a\right)^2}, \qquad (7)$$

де загальна концентрація HMTA у розчині дорівнює:

$$C_{C_6H_{12}N_4} = [C_6H_{12}N_4H^+] + [C_6H_{12}N_4]; \qquad (8)$$

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-]; \qquad (9)$$

константа протонування HMTA визначатиметься як:

$$K_p = \frac{[C_6H_{12}N_4H^+]}{[C_6H_{12}N_4][H^+]} = \frac{[C_6H_{12}N_4H^+][OH^-]}{K_W[C_6H_{12}N_4]}, \qquad (10)$$

$$K_p = \frac{K_w}{K_a}. \qquad (11)$$

Для перевірки викладеного вище було проведено pH-метричне титрування буферних розчинів HCl – HMTA – H_2O за допомогою стандартного розчину хлоридної кислоти (рис. 5).

Аналіз даних, наведених на рис. 5, вказує, що експериментальна крива $\lg\beta = f(C_{HCl}/C_{HMTA})$ описується рівнянням (7) лише після стрибка титрування. Причому стрибок титрування не відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів, а становить 0.57 і 1.10. Це, ймовірно, обумовлено специфікою структури водних розчинів HMTA і гідратації в них іонів [27; 28]; до того ж HMTA здатний до самоасоціювання у водних розчинах, причому між молекулою HMTA і його протонованою формою молекула води може виступати в якості місткової [29]. Слід зазначити, що стрибок титрування на розрахунковій кривій відповідає максимуму на експериментальній, що є достатньою умовою того, що експериментальна крива буде описуватися рівнянням (7) після стрибка титрування. Очевидно, для побудови математичної моделі, яка більш адекватно описувала б концентраційну залежність буферної ємності дослідженої системи необхідно додатково враховувати вищезазначені процеси. Для цього даних лише pH-метричного експерименту недостатньо; слід застосовувати інші фізико-хімічні методи дослідження (наприклад pCl-метрію тощо).

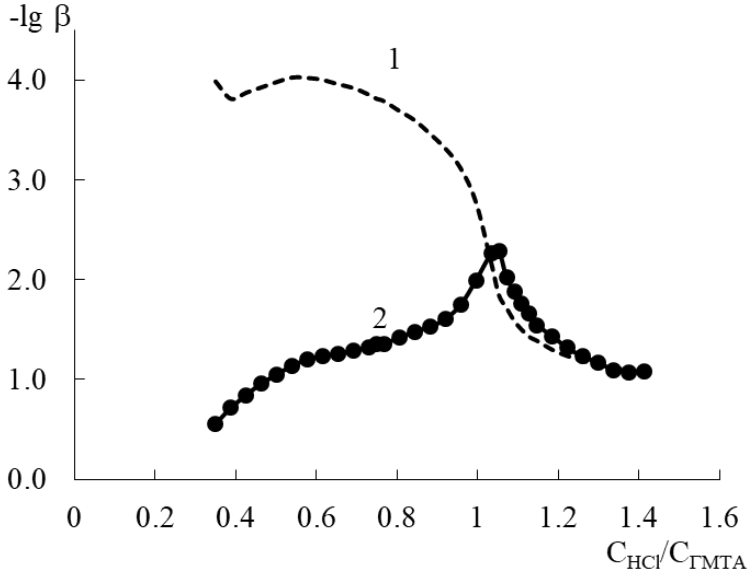


Fig. 5. Change in the buffer capacity of the solution 1.00 M HMTA – 0.10 M HCl. pH⁰ = 5.00. Estimated data (1); experimental data (2).
Рис. 5. Зміна буферної ємності розчину 1.00 М НМТА – 0.10 М HCl. pH⁰ = 5.00. Розрахункові дані (1); експериментальні дані (2).

Слід зазначити, що буферна ємність системи НМТА – HCl – H_2O істотно залежить від концентрації та співвідношення компонентів у розчині, а вплив розведення на зміну кислотності буферних розчинів представлений на рис. 6.

З отриманих даних видно (рис. 6, криві 1*a*, 1*b*, 2*a*), що розведення в тисячу разів розчинів, які приготовлені на основі 1.00 М НМТА та 0.10 М HCl (pH⁰ 5.45 та 6.35), а також 2.50 М НМТА та 0.10 М HCl (pH⁰ 5.90), практично не призводить до помітних змін значень pH. Подальше розбавлення вказаних систем очевидно призводить до кислотно каталізованого гідролітичного розкладу НМТА [16], що знайшло відображення на кривих pH = f(S). Розведення буферного розчину 2.50 М НМТА – 0.10 М HCl (pH 6.85; рис. 6, крива 2*b*) навіть в десять раз призводить до помітних змін значень pH, на відміну від вищезазначеного.

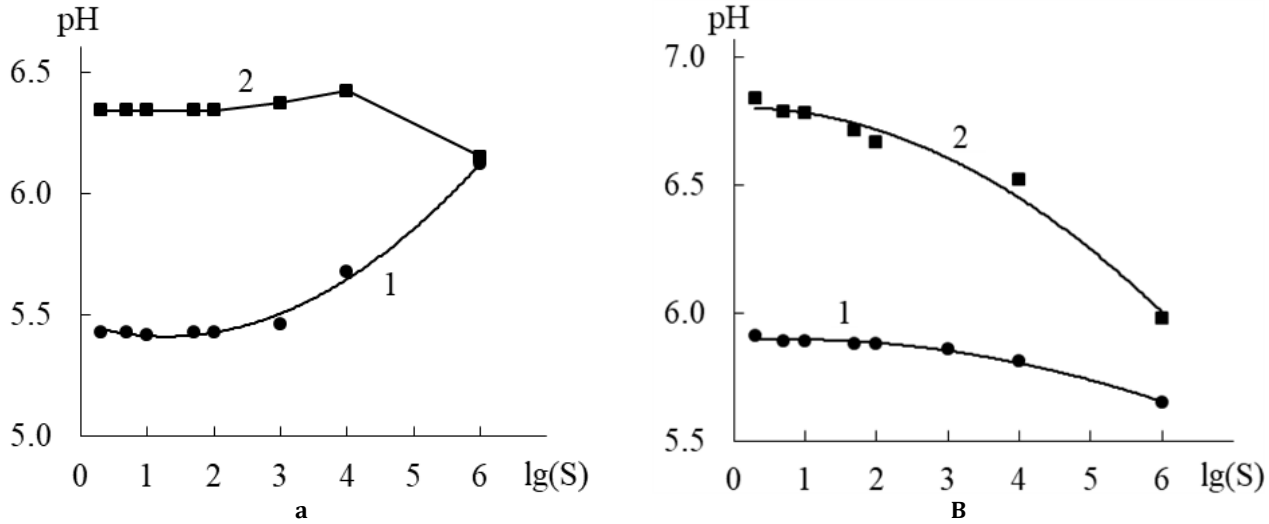


Fig. 6. Relation buffer solutions to dilution.
Рис. 6. Відношення до розведення буферних розчинів.
***a*) 1.00 М НМТА – 0.10 М HCl; *b*) 2.50 М НМТА – 0.10 М HCl.**
pH⁰: 5.45 (1*a*); 5.90 (1*b*); 6.35 (2*a*); 6.85 (2*b*).

Висновки

Таким чином, в даній роботі досліджено гідроліз НМТА (t = 1.0 ÷ 20.0 °C; $C^{o}_{НМТА}$ = 0.10 ÷ 1.0 М; pH⁰ = 7.05 ÷8.25) і буферну ємність системи 1.00 М НМТА – 0.10 М HCl. Показано, що водні розчини НМТА бажано готувати підвищеної концентрації (≥ 0.50 М) та

зберігати їх за кімнатної температури. Запропоновані математичні вирази, із використанням яких можна приготувати буферні розчини із заданим значенням pH (4.30 ÷ 7.50). Запропонована математична модель, яка в першому наближенні описує концентраційну залежність буферної ємності дослідженої системи. Встановлено, що розведення в тисячу раз буферних систем (1.00 M HMTA – 0.10 M HCl, pH^0 5.45 та 6.35; 2.50 M HMTA – 0.10 M HCl, pH^0 5.90) практично не призводить до помітних змін значень pH. У подальшому планується більш детальне дослідження гідролізу HMTA у воді та рівноважних процесів в системі HMTA – HCl – H_2O із залучення додаткових фізико-хімічних методів дослідження.

References

[1] Eller, K., Henkes, E., Rossbacher, R., Höke, H. (2005). Amines, Aliphatic. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_001

[2] Kaur, N., Kishore, D. (2013) An insight into hexamethylenetetramine: a versatile reagent in organic synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* 10, 1193–1228. http://dx.doi.org/10.1007/s13738-013-0260-2

[3] Ennan, A. A.-A., Khoma, R. E., Dlubovskii, R. M., Zukharenko, Yu. S., Bienkovska, T.S., Knysh, I. M. (2022) Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him*. *27*(1), 6–36. (in Ukrainian). http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297

[4] Khoma, R. E., Shestaka, A. A., Shishkin, O. V., Baumer, V. N., Brusilovskii, Yu. E., Koroeva, L. V., Ennan, A. A., Gelmboldt, V. O. (2011). Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem*., *81*(3), 620–621. http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352

[5] Altinoz, M. A., Ozpinar, A., Ozpinar, A., Perez, J. L., Elmaci, İ. (2019). Methenamine's journey of 160 years: Repurposal of an old urinary antiseptic for treatment and hypoxic radiosensitization of cancers and glioblastoma. *Clin. Exp. Pharm. Physiol*., *46*(5), 407–412. http://dx.doi.org/10.1111/1440-1681.13070

[6] Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Niband, M. S., Rajabi, H. R. (2008). Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion. *J. Hazard. Mater*. 151(2–3), 642–648. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.037

[7] Kumar, S., Goswami, A. K., Purohit, D. N. (2003). A Review of Hydroxytriazenes. *Rev. Anal. Chem*. 22(1), 73-80. http://dx.doi.org/10.1515/REVAC.2003.22.1.73

[8] Amin, A. S., Kassem, M. A., Mohammed, T. Y. (2015). Utilization of cloud-point extraction for colorimetric determination of trace amounts of thorium(IV) in real samples. *RSC Adv. 5*(64), 52095–52100. http://dx.doi.org/10.1039/C5RA08806B

[9] Liu, Q., Yang, Y. C., Chen, N. H., Li, Y. M. (2018). Determination of Lead (II) in environmental water samples by resonance light scattering technology. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 392, 062099. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/392/6/062099

[10] Madrakian, T., Afkhami, A., Mousavi, A. (2007). Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta*. *71*(2), 610–614. http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.002

[11] Chebotarev, A. N. (2013). Composition and relative stability of ion-molecular forms that are realized in the system water – tetrafluoroboric acid – hexamethylenetetramine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, *18*(3) 79–88. http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31177 (in Russian)

[12] Ombaka, O. (2020). Complexometric determination of zinc using hydroxytriazene as a metallochromic indicator. *Res. J. Life Sci. Bioinf. Pharm. Chem. Sci*. *6*(5), 77–88. http://dx.doi.org/10.26479/2020.0605.07

[13] Ruxiang, S., Li, Z., Shulian, C. (2017) Determination of high content cadmium in tin-lead solder by EDTA titration. *Metallurg. Anal. 37*(10), 79–83. http://dx.doi.org/10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.010134

[14] Chen, X., Cai, C., Luo, H., Zhang, G. (2005). Study on the resonance light-scattering spec-trum of anionic dye xylenol orange-cetyltrimethylammonium-nucleic acids system and determination of nucleic acids at nanogram levels. *Spectrochim. Acta Part A*. 61(9), 2215–2220. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.08.023

[15] Sife-Eldeen, Kh. A. (2013). Tracing of γ-radiation-induced electrical conductivity and pH change of hexamethylenetetramine aqueous solutions and its applications. *Appl. Radiat. Isotop.*, 74, 152–156. http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.12.004

[16] Strom Jr., J. G., Won Jun, H. (1980). Kinetics of hydrolysis of methenamine. *Pharm. Bull. 69*(11), 1261–1263. http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600691107

[17] Hutnan, M., Drtil, M., Derco, J., Mrafkova, L. (2005). Biodegradation of Hexamethylenetetramine in Anaerobic Baffled Reactor. *Pol. J. Environ. Stud*. 14(5), 585–591.

[18] Takayanagi, T., Shimakami, N., Kurashina, M., Mizuguchi, H., Yabutani, T. (2016) Determination of the Acid-Base Dissociation Constant of Acid-Degradable Hexamethylenetetramine by Capillary Zone Electrophoresis. *Anal. Sci*. *32*(12), 1327–1332. http://dx.doi.org/10.2116/analsci.32.1327

[19] Novikov, Ju. V., Lastochkina, K. O., Boldina, Z. N. (1990). Metody issledovanija kachestva vody vodoemov. Moscow, Medicina. (in Russian)

[20] Sasongko, A., Nugroho, R. W., Mulyani, D. (2018). Ammonia determination in bottled water using spectrophotometer: comparison between Nessler and Berthelot methods. *J. Sains Teknol. 7*(1), 126–134. http://dx.doi.org/10.23887/jstundiksha.v7i1.13009

[21] Gigante, A. C., Gotardo, M. A., Tognolli, J. O., Pezza, L., Pezza, H. R. (2004). Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchem. J. 77*(1), 47–51. http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2003.12.002

[22] Khoma, R.E., Gavrilenko, M.I. (2010). Anionic complexes as products of reactions in SO_2 – carbamide(acetamide) – H_2O system. *Russ. J. Gen. Chem*. *10*(5), 899–904. https://doi.org/10.1134/s1070363210050051

[23] Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gelmboldt V.O. (2011). Complexing of Sulfur(IV) Oxide with Hexamethylenetetramine and Hexamethylenediamine in Aqueous Solutions. Russ. *J. Appl. Chem*., 84(1), 17–24. https://doi.org/10.1134/s1070427211010034

[24] Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhlitskaya E.M. (2021). Equilibrium Processes in $AlkNHCH_2SO_3H–NH_2CH_2CH_2OH–H_2O$ Solutions. *Russ. J. Gen. Chem*. *91*(4), 583–592. https://doi.org/10.1134/s1070363221040010

[25] Vinogradoff V., Rimola A., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Chiavassa T. (2012). The mechanism of hexamethylenetetramine (HMT) formation in the solid state at low temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(35), 12309–12320. https://doi.org/10.1039/c2cp41963g

[26] Urbansky, E. T., Schock, M. R. (2000). Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity. *J. Chem. Educ.* *77*(12), 1640–1644. http://dx.doi.org/10.1021/ed077p1640

[27] Carlsson, A.-C. C., Veiga, A. X., Erdélyi, M. (2014). Halogen Bonding in Solution. In: Metrangolo, P., Resnati, G. (Eds), *Halogen Bonding II. Topics in Current Chemistry*, 359, 49–67. https://doi.org/10.1007/128_2014_607

[28] Chettiyankandy, P., Chand, A., Ghosh, R., Sarkar, S. K., Das, P., Chowdhuri, S. (2019). Effects of hexamethylenetetramine (HMTA) on the aqueous solution structure, dynamics and ion solvation scenario: A concentration and temperature dependent study with potential HMTA models. *J. Mol. Liq. 296*, 111820. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111820

[29] Aladko, L. S., Komarov, V. Yu., Manakov, A. Yu., Ancharov A. I. (2007). Phase diagram of the hexamethylenetetramine: water system. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*. *59*(3-4), 389–391. http://dx.doi.org/10.1007/s10847-007-9342-z

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 37-43

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 543.442.5

ATOMIC ABSORPTION AND X-RAY FLUORESCENT DETECTION OF CHROMIUM AND COBALT IN PHARMACEUTICALS

Oleg I. Yurchenko, Tetyana V. Chernozhuk, Oleksii A. Kravchenko, Alexandr N. Baklanov

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Received 15 August 2022; accepted 1 April 2023; available online 25 April 2023

Abstract

An influence of SAS (Triton X-100) concentration and ultrasound treatment time on the value of analytical signal at atomic absorption detection of Chromium and Cobalt was studied. It was shown that maximal analytical signal is occurred at using Triton X-100 (ω = 5 %) solutions and ultrasound treatment within 15 minutes. Sensibility of Chromium detection was increased in 1.53 times and for Cobalt is in 1.41 times. By atomic absorption and X-ray fluorescent methods the composition of the analytes in substances of paracetamol, caffeine and analgin was determined. By variation of the sample mass and by "injected-found out" method we have proved that systematic error is not significant. A method for the determination of chromium and cobalt in pharmaceutical substances has been developed. The detection limit of cobalt is 0.4 μg / l, chromium 0.5 μg / l.

Key words: paracetamol; caffeine; analgin; sample preparation; ultrasound; Triton X-100; atomic absorption spectrometry; X-ray fluorescent analysis.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ ТА КОБАЛЬТУ В ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ

Олег І. Юрченко, Тетяна В. Черножук, Олексій А. Кравченко, Олександр М. Бакланов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Анотація

Досліджено вплив концентрацій поверхнево-активних речовин та часу обробки ультразвуком на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні хрому та кобальту. Показано, що максимальний аналітичний сигнал досягається при використанні водних розчинів Тритон Х-100 (ω = 5 %) та обробці ультразвуком 15 хв. Чутливість визначення кобальту підвищено у 1.53 рази, а хрому у 1.41 рази. Атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами визначено вміст аналітів в субстанціях парацетамолу, кофеїну та анальгіну. Методом «введено – знайдено» та шляхом варіювання маси наважки зразків показано, що систематична похибка методики є незначною. Розроблено методику визначення хрому та кобальту в субстанціях фармацевтичних препаратів. Межа виявлення кобальту – 0.4 мкг/л, хрому – 0.5 мкг/л.

Ключові слова: парацетамол; кофеїн; анальгін; пробопідготовка; ультразвук; тритон Х-100; атомно-абсорбційна спектрометрія; рентгенофлуоресцентний аналіз.

**Corresponding author: e-mail address: baklanov_oleksandr@meta.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.238921

Вступ

Контроль якості та стандартизація фармацевтичних препаратів є актуальною темою сьогодення. У зв'язку з пандемією COVID Всесвітня організація охорони здоров'я (WHO) радить застосовувати препарати на основі парацетамолу. До таких препаратів належать також ті, що містять у своєму складі анальгін та/або кофеїн. Розвиток виробництва фармацевтичних препаратів пов'язаний з дослідженнями у галузях хімії, токсикології, біохімії [1]. Аналіз фармацевтичних препаратів ускладнюється різноманіттям матриць, неоднорідністю фізико-хімічних властивостей. Для аналізу фармацевтичних препаратів широко використовуються хроматографічний рентгенофлуоресцентний, спектрофотомет-ричний та атомно-абсорбційний методи [2–5].

У виробництві ліків значну увагу приділяють проблемам безпеки (GMP), зокрема забрудненню ліків важкими металами. Важкі метали потрапляють до ліків з наступних джерел: металеві каталізатори та металеві реагенти, які використовуються під час синтезу активної фармацевтичної речовини, домішки з виробничого обладнання, вода та система закриття контейнерів, допоміжні речовини: стабілізатори, наповнювачі, зв'язуючи речовини, агенти вивільнення, ароматизатори [6]. Деякі метали використовують як активні інгредієнти фармацевтичних препаратів, щоб посилити сприятливий вплив на здоров'я людини [7]. Потрібні додаткові дослідження щоб зрозуміти складний характер проблем, пов'язаних з наявністю важких металів як забруднювачів [8]. Неорганічні домішки аналізують високочутливими інструментальними методами, які дозволяють здійснити швидкий, точний аналіз у широкому аналітичному робочому діапазоні [9–16]. Метрологічну оцінку результатів, отриманих вищеописаними методами, наведено в роботах [17–20].

Мета роботи – розробити конкурентоздатну (за метрологічними характеристиками) методику атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного визначення хрому та кобальту (прецизійність, точність, межа виявлення) в субстанціях фармацевтичних препаратів.

Експериментальна частина

У роботі використано атомно-абсорбційний спектрометр iCE3500 (полум'яний варіант, лампи з порожнистими катодами, полум'я ацетилен-повітря), 5 паралельних вимірювань, довжина хвилі, нм: Cr-357.9; умови вимірювань – C_2H_2 – N_2O стехіометричне, 4 л/хв C_2H_2; Co – 240.7; C_2H_2 – повітря, збіднене, 1 л/хв C_2H_2; рентгенофлуоресцентний спектрометр Elva X компанія «Елватех»; електронні ваги лабораторні OHAUS PA 64 (65/0.001); ультразвукова баня (Codyson) PS-20 Jeken; стандартні зразки водних розчинів кобальту та хрому виробництва Фізико-хімічного інституту ім. А. В. Богатського (м. Одеса); ацетилацетон, ацетилацетонати хрому та кобальту. Вихідна концентрація розчинів металів для приготування градуювальних розчинів – 0.1 г/л. Тритон X-100, $C_{12}H_{22}O(C_2H_{40})_n$, n = 9–10, Mr = 631 г/моль, ККМ = 2.9×10^{4} моль/л. Зразки фармацевтичних субстанцій парацетамолу, анальгіну та кофеїну відібрано для аналізу в ПАТ «Хімфармзавод Червона Зірка» м. Харків. Використана дистильована вода та хімічні реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а.

Пробопідготовка лікарських препаратів. Відбирали серію наважок. До них додавали по 5 мл концентрованої HNO_3. Розчини випаровували за нагрівання до вологого залишку. Після охолодження додавали 5 мл 0.1 моль/л концентрованої HNO_3, обробляли ультразвуком 5 хв. Розчини фільтрували в мірні колби місткістю 25 мл, додавали по 2 мл Тритон X-100 (ω = 5 %), 0.5 мл ацетилацетону, доводили до риски дистильованою водою та ретельно перемішували.

Метали в лікарських препаратах знаходяться у вигляді комплексів з органічними лігандами, склад неорганічних стандартних зразків складу суттєво відрізняється від складу розчинів, що аналізують. Це суттєво впливає на результати визначення аналітів. Тому необхідно замінити неорганічні стандартні зразки на комплекси іонів металів з органічними лігандами. Ультразвук використовували для інтенсифікації пробопідготовки. Подробиці використання ультразвуку для пробопідготовки описані у [21–23]. Тритон X-100 вводили для зменшення поверхневого натягу аналізованого розчину та збільшення дисперсності аерозолю, що призводило до більш повної атомізації. До цього розчину також додавали ацетилацетон для утворення ацетилацетонатів аналітів.

Градуювальні розчини готували із неорганічних розчинів іонів металів та з ацетилацетонатів аналітів. Будували залеж-

ність аналітичних сигналів при атомно-абсорбційному визначенні аналітів від їх концентрації та розраховували підвищення чутли-вості визначення металів за методикою [3].

Результати та їх обговорення

Було проведено дослідження впливу концентрації неіоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР) Тритон Х-100 на атомно-абсорбційне (ААС) визначення кобальту та хрому. Як відомо, ефективність розпилювання і диспергування розчинів, а звідси і концентрація атомів у полум'ї значно підвищується при використанні ПАР. Результати, отримані при ААС визначенні кобальту та хрому (Табл. 1, 2), свідчать про те, що максимальне значення аналітичного сигналу досягається при концентрації Тритон Х-100 5 % і далі вже не змінюється. Ця концентрація була надалі вибрана як оптимальна.

Table 1

Choice of Triton X-100 concentration for atomic absorption determination of cobalt (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 1

Вибір концентрації Тритон Х-100 для атомно-абсорбційного визначення кобальту (n = 5, P = 0.95)

w(Трітон Х-100),%	Парацетамол		Анальгін		Кофеїн	
	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r
3 %	8.85±0.02	0.03	7.49±0.03	0.03	7.05±0.03	0.03
4 %	9.24±0.04	0.03	8.18±0.02	0.03	7.39±0.02	0.03
5 %	10.18±0.03	0.03	8.77±0.03	0.03	7.61±0.03	0.03
6 %	10.18±0.02	0.03	8.77±0.03	0.03	7.60±0.03	0.03

Table 2

Choice of Triton X-100 concentration for atomic absorption determination of chromium (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 2

Вибір концентрації Тритон Х-100 для атомно-абсорбційного визначення хрому (n = 5, P = 0.95)

w(Трітон Х-100),%	Парацетамол		Анальгін		Кофеїн	
	C(Cr), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Cr), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Cr), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r
3 %	27.84±0.02	0.03	15.23±0.03	0.03	23.93±0.04	0.03
4 %	29.19±0.04	0.03	15.94±0.02	0.03	24.52±0.02	0.03
5 %	30.59±0.01	0.03	16.76±0.03	0.03	25.88±0.03	0.03
6 %	30.58±0.02	0.03	16.74±0.03	0.03	25.87±0.03	0.03

Раніше нами в багатьох роботах було показано високу ефективність ультразвуку під час розкладання органічної матриці зразків, які мають високий вміст органічних речовин [21–23]. Зв'язування іонів металів органічною матрицею змінює умови атомізації і впливає на визначення. Тому необхідною умовою ААС визначення лікарських препаратів є повне знищення органічної складової зразка. Окрім цього, для ААС визначення необхідним є кількісне переведення визначуваного елементу у розчин, що також зручно, швидко і ефективно досягається використанням ультразвукового випромінювання. Нарешті це дає можливість досягти концентрування аналіту за наступного випаровування чи екстракції. Оскільки інтенсивність ультразвукового випромінювання була фіксованою у використаному приладі, то єдиним шляхом досягнення повноти розкладення зразка лікарського препарату було варіювання часу обробки ультразвуком. Результати досліджень щодо вибору часу обробки ультразвуком (УЗ) наведені у таблцях 3 та 4.

Table 3

Selection of ultrasonic treatment time for atomic absorption determination of cobalt (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 3

Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення кобальту (n=5, P=0.95)

УЗ, хв.	Парацетамол		Анальгін		Кофеїн	
	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r	C(Co), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r
10	9.52±0.02	0.03	7.36±0.03	0.03	7.13±0.04	0.03
15	10.18±0.04	0.03	8.77±0.02	0.03	7.61±0.02	0.03
20	10.15±0.01	0.03	8.77±0.06	0.03	7.60±0.03	0.03
25	10.12±0.02	0.03	8.75±0.03	0.03	7.60±0.03	0.03

Table 4

Selection of ultrasonic treatment time for atomic absorption determination of chromium (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 4

Вибір часу обробки ультразвуком для атомно-абсорбційного визначення хрому (n=5, P=0.95)

Уз, хв.	Парацетамол		Анальгін		Кофеїн	
	C(Cr), мг/кг	S_r	C(Cr), мг/кг	S_r	C(Cr), мг/кг	S_r
10	28.94±0.02	0.03	16.35±0.03	0.03	24.68±0.04	0.03
15	30.59±0.04	0.03	16.76±0.02	0.03	25.88±0.02	0.03
20	30.58±0.01	0.03	16.73±0.03	0.03	25.88±0.03	0.03
25	30.56±0.02	0.03	16.73±0.03	0.03	25.87±0.03	0.03

Як свідчать отримані дані, повнота розкладення досягається витримуванням розчинів впродовж 15 хв. Надалі аналітичний сигнал залишається постійним. Цей час надалі використовувався як оптимальний.

Розроблена методика аналізу була використана для аналізу ряду лікарських препаратів. У таблиці 5 наведено результати атомно-абсорбційного визначення вмісту кобальту та хрому. Для перевірки і підтвердження результатів аналізів, повноти вилучення ультразвуковою обробкою було використано неруйнівний метод контролю. Також в таблиці 5 наведені результати рентгенофлуоресцентного визначення аналітів в субстанціях лікарських препаратів. Видно, що результати аналізу двома методами не відрізняються статистично значимо. Довірчі інтервали двох методів перекриваються. Суттєвою перевагою ААС методу є набагато краща відтворюваність результатів. Це не дивно, оскільки за таких малих вмістів РФ метод частіше за все є взагалі непридатним, оскільки його чутливість набагато менша, ніж у ААС метода. Також він потребує того, щоб склад зразка і тих зразків, які використовуються для побудови градуювального графіку, був якомога ближчим.

Table 5

The results of atomic absorption determination of cobalt using surfactant Triton X-100 (w = 5 %), stabilized by ultrasound (processing time 15 minutes) (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 5

Результати атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного визначення кобальту та хрому з використанням ПАР Тритон Х-100(w = 5%), стабілізованого ультразвуком (час обробки 15 хвилин) (n = 5, P = 0.95)

Назва проби	Вміст Co, мг/кг (S_r) Метод ААС	Вміст Co, мг/кг Метод РФ	Вміст Cr, мг/кг (S_r) Метод ААС	Вміст Cr, мг/кг Метод РФ
Парацетамол	10.18±0.04 (0.03)	10.20±0.05	30.59±0.04 (0.03)	30.60±0.06
Анальгін	8.77±0.03 (0.03)	8.75±0.06	16.76±0.04 (0.03)	16.70±0.03
Кофеїн	7.61±0.04 (0.03)	7.60±0.03	25.88±0.03 (0.02)	25.60±0.05

В таблицях 6 та 7 наведені результати перевірки правильності атомно-абсорбційного визначення металів методом «введено-знайдено», а в таблицях 8 і 9 – шляхом варіювання маси наважки зразків.

Table 6

Verification of the correctness of atomic absorption determination of cobalt by the "introduced-found" method, paracetamol substance, (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 6

Перевірка правильності атомно-абсорбційного визначення кобальту методом «введено-знайдено», субстанція парацетамолу, (n = 5, P = 0.95)

Вміст кобальту в пробі, г/л	Введено кобальту, г/л	Знайдено кобальту, г/л	S_r
$(10.18\pm0.03)\times10^{-4}$	6×10^{-4}	$(16.20\pm0.03)\times10^{-4}$	0.01
	1.5×10^{-4}	$(11.65\pm0.02)\times10^{-4}$	0.01

Table 7

Verification of the correctness of atomic absorption determination of chromium by the "introduced-found" method, paracetamol substance, (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 7

Перевірка правильності атомно-абсорбційного визначення хрому методом «введено-знайдено», субстанція парацетамолу, (n=5, P=0.95)

Вміст хрому в пробі, г/л	Введено кобальту, г/л	Знайдено кобальту, г/л	S_r
$(30.59\pm0.05)\times10^{-4}$	6×10^{-4}	$(36.05\pm0.02)\times10^{-4}$	0.01
	1.5×10^{-4}	$(32.03\pm0.03)\times10^{-4}$	0.01

Показано, що розроблена методика не містить значних систематичних похибок. Проведено співставлення результатів, отриманих двома незалежними методами за критеріями Фішера та Ст'юдента. Показано, що дисперсії є однорідними, а розбіжність середніх незначимою та виправдана тільки наявністю випадкової похибки (таблиця 12). Розраховані межі виявлення атомно-абсорбційного визначення є наступними: для кобальту C_{min} = 0.4 мкг/л, а для хрому – C_{min} = 0.5 мкг/л. Межі виявлення кобальту та хрому, вказані в літературі для стандартних умов є набагато вищими: $C_{літ}$ = 4 мкг/л для кобальту та $C_{літ}$ = 3 мкг/л для хрому.

Гранично допустимі вмісти кобальту і хрому складають 20 і 250 мг/кг відповідно. Для аналізованих зразків лікарських препаратів знайдений вміст кобальту і хрому нижче цих значень, але наближається до них. Це каже про важливість розробки методів контролю важких металів у лікарських засобах.

Table 8

Estimation of systematic error in atomic absorption determination of cobalt by variation of sample weight

Таблиця 8

Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні кобальту шляхом варіювання маси зразку

Лікарська речовина	Маса наважки, г	Аналітичний сигнал, відн.од.	Концентрація Co, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r
Парацетамол	m = 0.9970	13	10.18 ±0.05	0.02
	m = 1.2302	19	10.24±0.08	0.03
	m = 1.4586	26	10.12±0.06	0.03
Анальгін	m = 0.5707	11	8.69±0.04	0.03
	m = 0.8025	17	8.75±0.04	0.03
	m = 1.0309	22	8.77±0.04	0.03
Кофеїн	m = 0.5710	9	7.58 ±0.05	0.03
	m = 0.7787	13	7.61 ±0.03	0.03
	m = 0.9914	20	7.60 ±0.03	0.03

Table 9

Estimation of systematic error in atomic absorption determination of chromium by variation of sample weight

Таблиця 9

Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні хрому шляхом варіювання маси зразку (P = 0.95; n = 5)

Лікарська речовина	Маса нааважки, г	Аналітичний сигнал, від.од.	Концентрація Cr, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$	S_r
Парацетамол	m = 0.9970	27	30.59 ±0.05	0.03
	m = 1.2302	40	30.53±0.08	0.03
	m = 1.4586	53	30.57±0.06	0.03
Анальгін	m = 0.5707	13	16.70±0.06	0.03
	m = 0.8025	20	16.72±0.05	0.03
	m = 1.0309	25	16.78±0.04	0.03
Кофеїн	m = 0.5710	22	25.81±0.05	0.03
	m = 0.7787	32	25.94±0.07	0.03
	m = 0.9914	45	25.88±0.04	0.03

Table 10

Comparison of the results of determination of cobalt and chromium by atomic absorption and X-ray fluorescence methods in pharmaceutical substances according to Fisher's criteria

Таблиця 10

Співставлення результатів визначення кобальту та хрому атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами в фармацевтичних субстанціях за критеріями Фішера та Стьюдента (n = 5, P = 0.95)

Назва проби	F	$t_{1,2}$	F	$t_{1,2}$
	Co		Cr	
Парацетамол	1.29	1.04	1.25	1.17
Анальгін	1.15	1.13	1.27	1.15
Кофеїн	1.04	0.98	1.21	1.04
	$F_{табл.}$= 7.71	$t_{табл.}$= 2.132	$F_{табл.}$= 7.71	$t_{табл.}$= 2.132

Висновки

Досліджено вплив концентрацій ПАР та часу обробки ультразвуком на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні хрому та кобальту. Показано, що максимальний аналітичний сигнал досягається за використання водних розчинів Тритон Х-100 (ω = 5 %) та обробці ультразвуком протягом 15 хв. Чутливість визначення кобальту підвищується в 1.53 рази, а хрому в 1.41 рази. Розроблено методику атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного визначення хрому та кобальту в фармацевтичних препаратах з використанням ультразвуку на стадії пробопідготовки, Тритон Х-100 та стандартних зразків складу на основі ацетилацетонатів металів. Методика не потребує використання токсичних реагентів і відповідає принципам зеленої хімії. За метрологічними характеристиками є конкурентноздатною: прецизійність, точність, межа виявлення аналітів відповідають усім вимогам до методик аналізу лікарських препаратів.

References

[1] Siddiqui, M. R., AlOthman, Z. A., Rahman, N. (2017). Analytical techniques in pharmaceutical analysis. *Arabian J. Chem. 10*, 1409–1421. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.016

[2] Jwaili, M. (2019). Pharmaceutical applications of gas chromatography. *Open J. Appl. Sci. 9*, 683–690. https://doi.org/10.4236/ojapps.2019.99055

[3] Yurchenko, O. I., Gubskii, S. M., Chernozhuk, T. V., Baklanov, A. N., Kravchenko, O. A. (2020). [Monitoring of content of sodium, potassium, calcium and magnesium in whey processed products]. *J. Chem. Technologies, 28*(1), 27–33 (in Ukrainian). https://doi.org/10.15421/082004

[4] Vishnikin, A. B., Sklenařova, H., Solich, P., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P. (2018). 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

[5] 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

[6] Busacca, C. A., Fandrick, D. R., Song, J. J., Senanayake, C. H. (2012). Transition metal catalysis in the pharmaceutical industry, in: M. L. Crawley, B. M. Trost (Eds.). *Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective*, New York, USA: Wiley, 1–24. https://doi.org/10.1002/9781118309872.ch1

[7] Alcalà, M., Blanco, M., Moyano, D., Broad, N. W., O`Brien, N., Friedrich, D., Pfeifer, F., Siesler, H. W. (2013). Qualitative and quantitative pharmaceutical analysis with a novel hand-held miniature near infrared spectrometer. *J. Near Infrared Spectrosc. 21*, 445–457. https://doi.org/10.1255/jnirs.1084

[8] Kamala, C. T., Balaram, V., Satyanarayanan, M., Kumar, A. K., Subramanyam K. S. V. (2014). Biomonitoring of airborne platinum group elements in urban traffic police officers. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 68(3), 2015, 421–431. https://doi.org/10.1007/s00244-014-0114-7

[9] Yuan, X., Chapman, R. L., Wu, Z. (2011). Analytical methods for heavy metals in herbal medicines. *Phytochem. Anal. 22*, 189–198. https://doi.org/10.1002/pca.1287

[10] 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

[11] Lewen, N. (2011). The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. *J. Pharm. Biomed. Anal. 55*(4), 653–661. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.11.030

[12] Al-Taeb, S. A., Al-Tayeb, K. A. A., Al-Aseer, A. S., Khan, M. M. (2015). Atomic absorption analysis of toxic heavy metal impurities in various commercial Aspirin formulations. *Advances Biochem. 3*(1), 9–14. https://doi.org/10.11648/j.ab.20150301.13

[13] Balaram, V., Satyanarayanan, M., Murthy, P. K., Mohapatra C.,. Prasad, K.L. (2013). Quantitative multi-element analysis of cobalt crust from Afanasy-Nikitin seamount in the north central Indian Ocean by inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *J. Metrol. Soc. India 28*, 63–77. https://doi.org/10.1007/s12647-013-0047-z

[14] Kazantzi, V., Drosaki, E., Skok, A., Vishnikin, A.B., Anthemidis, A. (2019). Evaluation of polypropylene and polyethylene as sorbent packing materials in on-line preconcentration columns for trace Pb(II) and Cd(II) determination by FAAS. Microchem J. 148, 514–520. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.033

[15] Kaczala, S., Costa, A. B., Posselt, E. L., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Dressler, V. L. (2015). Element determination in pharmaceuticals using direct solid analysis electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc. 26*(3), 475–483. https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150300

[16] Derkach, T. M., Baula, O. P. (2017). Pharmacopoeia methods for elemental analysis of medicines: a comparative study. Bulletin of Dnipropetrovsk National University. Series Chemistry 25(2), 73–83. https://doi.org/10.15421/081711

[17] Vershinin, V. I., Kuleshova, M. P., Isachenko, N. A., Shiligin, P. V. (2013). Methodology of analysis of unseparated mixtures: Error limits in estimating the total analyte concentration recalculated to a standard substance. *J. Anal. Chem. 68*(6), 477–484. https://doi.org/10.1134/S1061934813060154

[18] Vershinin, V. I., Brilenok, N. S., Tsypko, T. G. (2012). Methodology of the spectrophotometric analysis of organic mixtures: Error of estimating total analyte concentrations taking into account their sensitivity coefficients. *J. Anal. Chem. 67*(7), 649–654. https://doi.org/10.1134/S1061934812070052

[19] Balaram, V. (2016). Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals – Status, challenges and moving frontiers. *Trends Anal. Chem. 80*, 83–95. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.001

[20] Bubnič, Z., Urleb, U., Kreft, K., Veber M. (2011). The application of atomic absorption spectrometry for the determination of residual active pharmaceutical ingredients in cleaning validation sample. *Drug Development and Industrial Pharmacy 37*(3), 281–289. https://doi.org/10.3109/03639045.2010.509726

[21] Chmilenko, F. A., Smityuk, N. M., Baklanov, A. N. (2002) Atomic absorption determination of metals in soils using ultrasonic sample preparation. *J. Anal. Chem. 57*(4), 372–376. https://doi.org/10.1023/A:1014946213773

[22] Chmilenko, F. A., Baklanov, A. N., Sidorova, L. P., Lebedeva, E. V., Lebedeva, A.V. (2001). Ultrasonic Intensification of Sample Preparation for the Spectrophotometric Determination of Arsenic in Foodstuffs. J. Anal. Chem. 56(1), 13–16. https://doi.org/10.1023/A:1026755025799

[23] Baklanov, A. N., Chmilenko, F. A. (2001). Use of ultrasound in sample preparation for the determination of mercury species by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem. 56*(7), 641–646. https://doi.org/10.1023/A:1016792205748

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 44-50

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 546.05 + 546.06

MODELING OF COMPLEXES OF LOW-BASIC ALUMINUM OXYCHLORIDE WITH ORTHOSILICATE ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

Artem H. Mandryka[1], Oleksandr O. Pasenko[1], Viktor H. Vereschak[1], Yevhen S. Osokin[2*]

[1]*Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipro 49000, Ukraine*

[2]*Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine*

Received 9 March 2023; accepted 31 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

In the article, it is theoretically shown and experimentally confirmed that aluminum oxychloride "Alumofloc" at pH 7.5 interacts better with the monomeric form of orthosilicate acid. Determination of orthosilicic acid was carried out by the method of molecular spectrophotometry. Sodium fluorosilicate was used as a source of orthosilicic acid. With the use of quantum-chemical methods of research, the energetics of the interaction of aluminum oxychloride with orthosilicate acids was shown. The peculiarities of the structure of the formed complexes of the general composition $[Al(H_2O)_5–L]^{2+}$ and $[Al(OH)(H_2O)_4–L]^{+}$, where L is a monomeric, dimeric, and trimerous forms of orthosilicate acid, were established, as well as the energetics of the bonds between the central atom and ligands in the studied complexes were shown. Mechanisms of the formation of such complexes as $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ and $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ were proposed, and their energy of formation was calculated. Furthermore, it was also noted that the nature of orthosilicate acid does not affect the binding energy of Aluminum with Oxygen in the complexes.

Keywords: orthosilicic acid, low-basic aluminum oxychloride; complexes; quantum chemical modeling; binding energy; Gibbs free energy; molecular spectrophotometry

МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСІВ НИЗЬКООСНОВНОГО ОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ З ОРТОСИЛІКАТНИМИ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Артем Г. Мандрика[1], Олександр О. Пасенко[1], Віктор Г. Верещак[1], Євген С. Осокін[2]

[1]*Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49000, Україна*

[2]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

Анотація

У роботі теоретично показано та експериментально підтверджено, що оксихлорид алюмінію марки «Алюмофлок» за pH 7.5 краще взаємодіє з мономерною формою ортосилікатної кислоти. Визначення ортосилікатної кислоти проводилось методом молекулярної спектрофотометрії з фторосилікату натрію. З використанням квантово-хімічних методів дослідження була показана енергетика взаємодії оксихлориду алюмінію з ортосилікатними кислотами та встановлено особливості будови утворюваних комплексів загального складу $[Al(H_2O)_5–L]^{2+}$ та $[Al(OH)(H_2O)_4–L]^{+}$, де L – мономерна, димерна (піросилікатна) та тримерна форма ортосилікатної кислоти, а також показана енергетика зв'язків між центральним атомом та лігандами у досліджуваних комплексах. Були запропоновані механізми утворення таких комплексів як $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ та розрахована їх енергетика утворення. Також було зазначено, що структура ОСК не впливає на міжатомну відстань Al–O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

Ключові слова: ортосилікатна кислота, низькоосновний оксихлорид алюмінію; комплекси; квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язування; вільна енергія Гіббса; молекулярна спектрофотометрія.

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

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271537

Вступ

Здатність ортосилікатної кислоти до полімеризації та деполімеризації в залежності від умов середовища робить її однією з найпоширеніших використовуваних неорганічних сполук як в розчинному, так і в полімеризованому вигляді [1–4]. Її унікальні можливості до полімеризації у водних розчинах можуть бути використані для утворення неорганічного флокулянта в процесах водопідготовки [5]. У науковій літературі відсутні дані по модифікації гідроксихлоридів алюмінію за допомогою саме мономерів ортосилікатної кислоти, їх структури, стабільності та ефективності процесів коагуляції.

Метою роботи було встановлення структури комплексів низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатними кислотами у водному розчині та розрахунки енергетики відповідних реакцій утворення.

Методологія обчислень та експериментальних досліджень

Квантово-хімічне моделювання виконували з використанням програмних пакетів Gaussian 09 [6] для оптимізації комплексів та лігандів, AIM2000 [7] для розрахунку розподілу електронної густини $\rho(r)$, з подальшим розрахунком критичних точок (3; –1) та енергій зв'язування.

Оптимізація комплексів та лігандів виконували з використанням гібридного DFT функціоналу B3LYP [8–10]. Всі атоми в системах описували за допомогою базисного набору 6-311++G(d, p) [11], який широко використовується для розрахунків комплексних та кластерних систем на основі Силіцію або Алюмінію [12–15]. Додатково враховувався вплив водного розчинника за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [16; 17]. Для розрахунків енергетичних ефектів утворення комплексів використовували такі енергії: повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до вільної енергії Гібса (E_G) та повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до нульових коливань (E_{zpe}).

Розрахунки розподілу електронної густини $\rho(r)$ проводили за допомогою методу QTAIM [18]. Потім визначали критичні точки типу (3; –1), для яких за допомогою рівняння Еспінози розраховували міжмолекулярну енергію зв'язування [19]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія зв'язування, $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3; –1). Цей метод часто використовують для розрахунків міжмолекулярних енергій зв'язування у комплексних сполуках [20–23].

Всі оптимізовані системи не мали негативних коливальних частот. Розрахунки виконували для стандартної температури. Описана вище методика успішно була використана для розрахунків систем з ортосилікатною кислотою в наших попередніх роботах [24; 25].

Коагуляційні дослідження виконували з використанням низькоосновного оксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок» ТОВ «Хімефект» з ортосилікатною кислотою. Визначення ортосилікатної кислоти проводили методом молекулярної спектрофотометрії з фторосилікату натрію та утворенням жовтого кремнемолібденового комплексу за методиками [26; 27] .

Результати та обговорення

Низькоосновний оксихлорид алюмінію (НОХА) $AlCl_2OH$ у водному розчині знаходиться у вигляді аквакомплексу $[Al(H_2O)_5)OH]Cl_2$, де іони Хлору знаходяться у зовнішній координаційній сфері (рис. 1) [28]. Саме ця початкова форма комплексу була обрана для квантово-хімічного моделювання комплексів НОХА з ортосилікатними кислотами (ОСК).

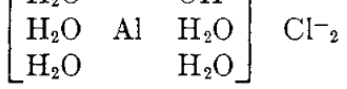


Fig. 1 Coordination sphere of low-basic aluminum oxychloride $[Al(H_2O)_5)OH]Cl_2$ [28]
Рис. 1 Координаційна сфера низькоосновного оксихлориду алюмінію $[Al(H_2O)_5)OH]Cl_2$ [28]

З літературних даних відомо, що за різного рівня pH утворюються різні аніонні форми ортосилікатної кислоти, зокрема у мономерному стані – рис. 2 [29; 30]. Тому рівень кислотності pH обирався за такими критеріями: по-перше, можливість протікання коагуляції НОХА з різними формами ортосилікатної кислоти; по-друге, можливість утворення ортосилікатних кислот у молекулярному вигляді. Наприклад, за pH більше 8 мономерна форма ОСК починає утворювати аніони $SiO(OH)_3^-$. З рис. 2 також видно, що мономерна форма ортосилікатної кислоти за pH = 7–7.5 знаходиться у формі $Si(OH)_4$. Тому для проведення наших досліджень була обрана саме pH = 7.5.

Під час змішування концентрованого розчину НОХА з ОСК відбувалося падіння

концентрації мономера ОСК за pH 7.5 (рис. 3).

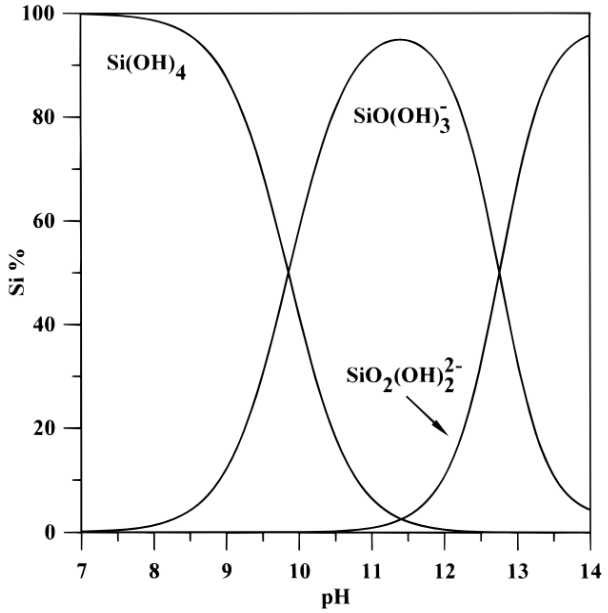


Fig. 2. Distribution of various forms of monomeric orthosilicate acid depending on the pH level, at 25 °C [29]

Рис. 2. Розподіл різних форм мономерної ОСК в залежності від рівня pH, при 25 °C [29]

До того ж поглинання димерної та тримерної форм майже не спостерігалось. Було показано, що за цих умов поглинається саме мономерна форма ОСК. В залежності від початкової концентрації в перші 40–60 секунд зменшення кількості мономерної форми ОСК відбувається швидко, потім ця залежність стає більш пологою (рис. 3). Чим вища початкова концентрація НОХА, тим швидше відбувалось поглинання мономерної форми ОСК. Тобто НОХА з мономерною формою ОСК вочевидь утворює комплексну сполуку. За цьому ж значення pH нами були проведені коагуляційні дослідження отриманого комплексу.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків були обчислені комплекси НОХА з ОСК у мономерній, димерній та тримерній формах. Параметри повних електронних енергій з корекційною поправкою до вільної енергії Гіббса, ефективні заряди на атомах Al та Si, а також енергії зв'язування Al з ОСК та ОН-групою наведені в табл.1.

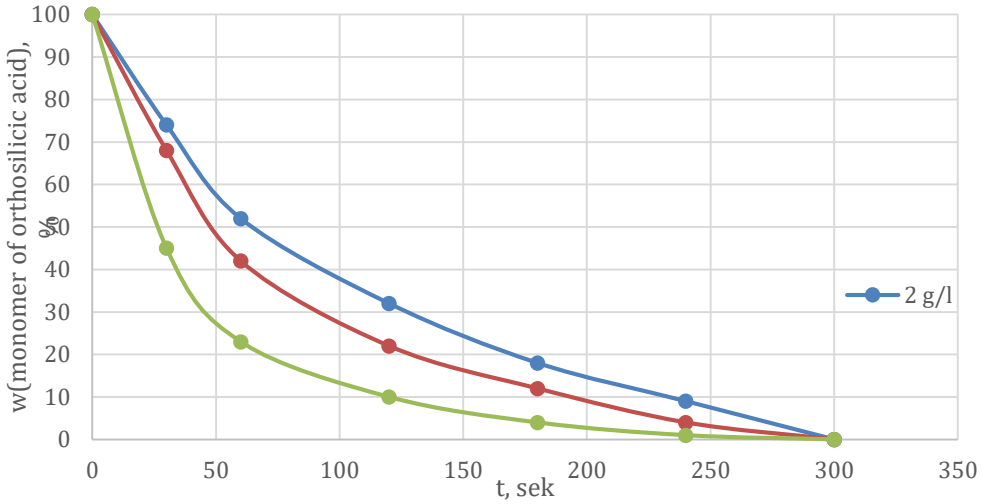


Fig. 3. Absorption of the monomeric form of orthosilicate acid with low-basic aluminum oxychloride at pH 7.5

Рис. 3. Поглинання мономерної форми ОСК низькоосновним оксихлоридом алюмінію при pH 7.5

Table 1

Energy parameters of ligands and complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids

Таблиця 1

Енергетичні параметри лігандів та комплексів ОСК з НОХА

Ligands and complexes	$-E_G$, kJ/mol	$q(Al^{3+})$	$q(Si)_1$	$q(Si)_2$	$q(Si)_3$	$-E_b(Al^{3+}-L)$ kJ/mol	$-E_b(Al^{3+}-OH)$ kJ/mol
monomer $Si(OH)_4$	593.1188	—	1.435	—	—	—	—
dimer $Si_2O(OH)_6$	1109.7817	—	1.463	1.551	—	—	—
trimer $Si_3O_2(OH)_8$	1626.4445	—	1.519	1.717	1.535	—	—
$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	700.4106	3.180	—	—	—	—	236.22
$[Al(H_2O)_5{-}OSi(OH)_3]^{2+}$	1217.0843	3.579	1.458	—	—	216.86	—
$[Al(H_2O)_5{-}OSi_2O(OH)_5]^{2+}$	1733.7412	2.584	1.463	1.338	—	219.75	—
$[Al(H_2O)_5{-}OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$	2250.4075	3.564	1.244	1.609	1.516	215.08	—

Продовження табл. 1

$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^+$	1216.6583	3.052	1.461	—	—	195.15	213.62
$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi_2O(OH)_5]^+$	1733.3231	2.997	1.518	1.565	—	196.45	217.24
$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi_3O_2(OH)_7]^+$	2249.9925	3.200	1.848	1.627	1.534	196.81	209.20

Були запропоновані декілька механізмів реакцій утворення НОХА з ОСК у водному розчині (на прикладі мономерної форми ОСК, рис. 4). За механізмом I відбувається відщеплення молекули води з утворенням комплексу $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, а за механізмом II – відщеплення гідроксонію з утворенням $[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^+$.

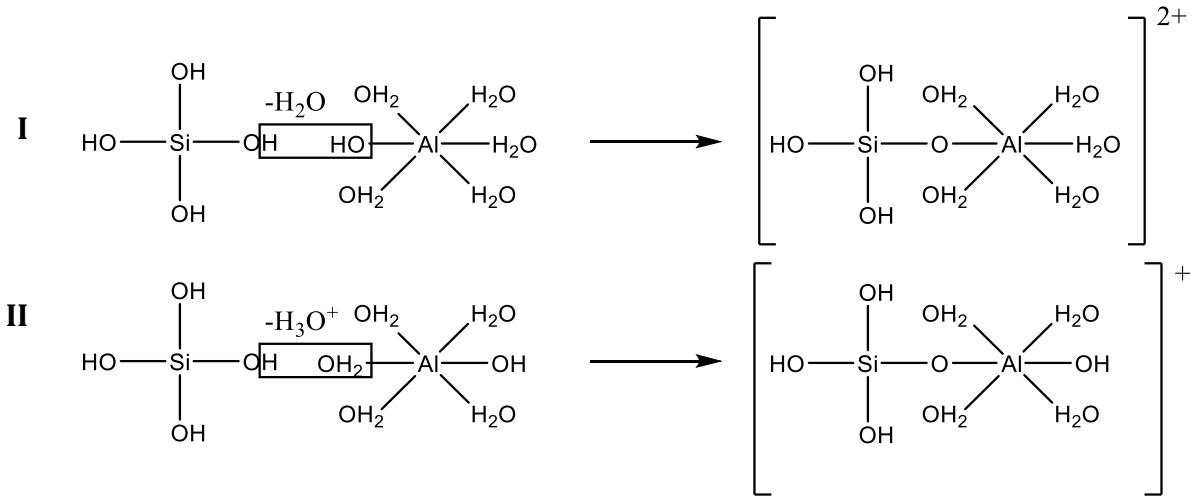


Fig. 4. Reactions of the formation of complexes by various mechanisms of orthosilicate acid with low-basic aluminum oxychloride: I – with splitting of water; II – with splitting of hydroxonium
Рис. 4. Реакції утворення комплексів за різними механізмами ОСК з НОХА: I – з відщепленням води; II – з відщепленням гідроксонію

За цими даними були розраховані енергії Гібса (ΔE_G) реакцій утворення комплексів НОХА (внутрішньої координаційної сфери) з ОСК у мономерній, димерній та тримерній формах, згідно з механізмами на рис. 4:

1) Для мономерної форми ОСК:

I.$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si(OH)_4 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+} + H_2O$ −48.38 кДж/моль (1)
II.$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si(OH)_4 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+} + H_3O^+$ 88.62 кДж/моль

2) Для димерної форми ОСК:

I.$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_2O(OH)_6 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+} + H_2O$ −32.94 кДж/моль (2)
II. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_2O(OH)_6 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4–OSi_2O(OH)_5]^{+} + H_3O^+$ 83.52 кДж/моль

3) Для тримерної форми ОСК:

I.$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_3O_2(OH)_8 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+} + H_2O$ −41.86 кДж/моль (3)
II.$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_3O_2(OH)_8 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4–OSi_3O_2(OH)_7]^{+} + H_3O^+$ 66.41 кДж/моль

За стандартних умов реакції за механізмом (II) не протікають самовільно, але добре протікають за механізмом (I). Видно, що з мономерною формою ОСК, тобто $Si(OH)_4$, реакція протікає енергетично вигідніше, ніж з димерною чи тримерною формами ОСК, оскільки має найнижче значення ΔE_G = −48.38 кДж/моль (1). Таким чином, у водному розчині $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ краще зв'язує саме мономерну форму кислоти з утворенням $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ (рис. 5, А), що співпадає з нашими даними експериментальних досліджень. Також існування комплексу у водному розчині $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ підтверджується в роботах [29; 31]. Були проведені розрахунки енергії утворення (ΔE_{zpe}) комплексів для реакцій (1), (2), (3), які склали −59.04, −48.39, −60.85 кДж/моль відповідно. Було встановлено, що у всіх досліджуваних комплексах утворюються внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (ВЗ). Комплекс $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ (рис. 5, А) утворює ВЗ з енергією зв'язування – 22.83 кДж/моль (1.666 Å). Комплекс – $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (рис. 5, В) утворює ВЗ з

енергією зв'язування –43.08 кДж/моль (1.777 Å), а $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ (рис. 5, C) утворює ВЗ з енергією зв'язування –62.85 кДж/моль (1.660 Å). Крім того, у останнього комплексу (рис. 5, C) також присутній ВЗ у ліганді між сусідніми ОН-групами кислоти (–21.35 Å). Слід зазначити, що близькість значень ΔE_G корелює зі значеннями енергій зв'язування ВЗ у досліджуваних комплексах. Цей факт можна спостерігати на прикладі комплексів $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ у яких енергії зв'язування ВЗ та ΔE_G мають близькі один до одного значення, а $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ відрізняється за енергетичними показниками від двох попередніх.

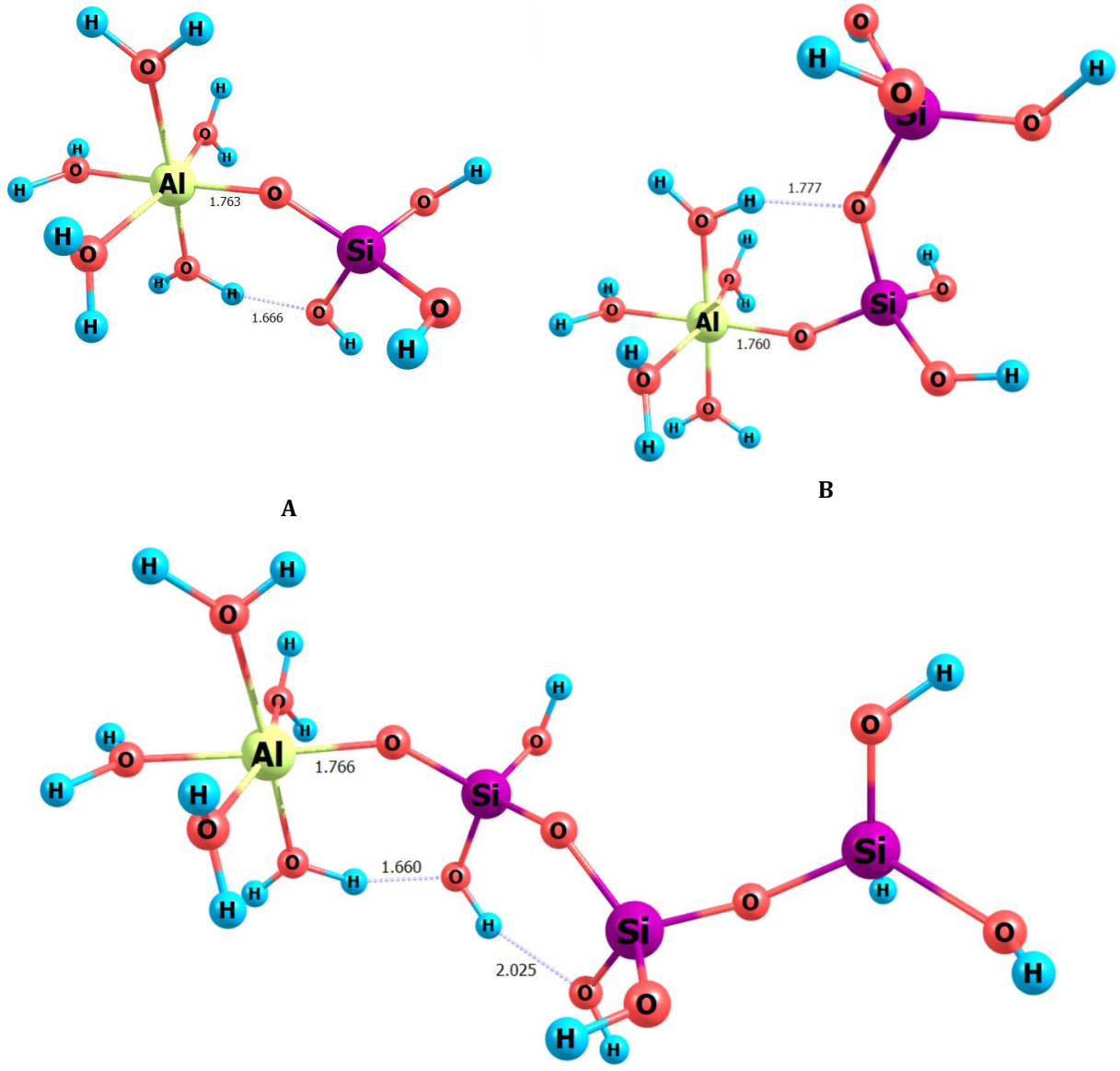


Fig. 5. Model structures of complexes: : A – $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$; B – $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$; C – $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$

Рис. 5. Модельні структури комплексів: A – $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$; B – $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$; C – $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$

Для комплексів НОХА-ОСК за реакціями (1), (2) та (3) енергетичний ефект утворення комплексів НОХА-ОСК складає –48.38, –32.94 та –41.86 кДж/моль, а ефективний заряд Алюмінію на цих комплексах складає 3.579, 2.584 та 3.564 відповідно. Слід відмітити, що структура ОСК не впливає на міжатомну відстань Al–O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

Висновки

За допомогою квантово-хімічних методів дослідження було встановлено структуру, електронну будову та енергетику зв'язків для комплексів загального складу $[Al(H_2O)_5–L]^{2+}$ та

$[Al(OH)(H_2O)_4–L]^+$, де L – мономерна, димерна або тримерна форми ортосилікатної кислоти. Були запропоновані механізми утворення таких комплексів як $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$, та розрахована їх енергетика утворення. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що комплекс $[Al(OH)(H_2O)_5]Cl_2$ за pH 7.5 краще взаємодіє з мономерною формою ортосилікатної кислоти. Структура ОСК не впливає на міжатомну відстань Al–O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

References

[1] Igarashi, M., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Yamashita, H., Ohhara, T., Hanashima, T., Nakao, F., Moyoshi, T., Sato, K., Shimada, S. (2017). Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers. *Nature communications, 8*(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41467-017-00168-5

[2] Potapov, V. V., Cerdan, A. A., Gorev, D. S. (2022). Silicic Acid Polymerization and SiO_2 Nanoparticle Growth in Hydrothermal Solution. *Polymers, 14*(19), 4044. https://doi.org/10.3390/polym14194044

[3] Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, *4*, 56–60. https://www.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-56-60

[4] Li, S., Kang, Y. (2022). Impacts of key preparation factors on polymerization and flocculation performance of polyferric silicate sulfate (PFSiS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *635*, 128109.https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128109

[5] Shestopalov, O. V., Getta, O. S., Rykusova, N. I. (2019). [Modern methods of wastewater treatment of the food industry]. *Scientific and practical journal, Environmental Sciences, 2*(25) 20–27. (In Ukrainian) https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-2-25-4

[6] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, A. D. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian. Inc., Wallingford.*

[7] 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.

[8] 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

[9] 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

[10] Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Terets, M. I., Portna, M. G., Lobanov, V. V. (2021). Quantum chemical study on the interaction of arginine with silica surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface, 12*(4), 358–364. https://doi.org/10.15407/hftp12.04.358

[11] Wiberg, K. B. (2004). Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry, 25*(11), 1342–1346. https://doi.org/10.1002/jcc.20058

[12] Demianenko, E., Ilchenko, M., Grebenyuk, A., Lobanov, V. (2011). A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chemical Physics Letters, 515*(4–6), 274–277. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.038

[13] Nimoth, J. P., Müller, T. (2021). The influence of ring strain on the formation of Si–H–Si stabilised oligosilanylsilyl cations. *Dalton Transactions, 50*(45), 16509–16513. https://doi.org/10.1039/D1DT03375A

[14] Afshari, T., Mohsennia, M. (2019). Effect of the Si, Al and B doping on the sensing behaviour of carbon nanotubes toward ethylene oxide: a computational study. *Molecular Simulation, 45*(16), 1384–1394. https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1635693

[15] Willcox, D. R., De Rosa, D. M., Howley, J., Levy, A., Steven, A., Nichol, G. S., Morrison, C. A., Cowley, M. J., Thomas, S. P. (2021). Aluminium-Catalyzed C(sp)−H Borylation of Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition, 60*(38), 20672–20677. https://doi.org/10.1002/anie.202106216

[16] 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

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

[18] Wick, C. R., Clark, T. (2018). On bond-critical points in QTAIM and weak interactions. *Journal of Molecular Modeling*, *24*(6), 1–9. https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x

[19] 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

[20] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A. (2020). Formation of the π-complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies, 28*(2), 153–116. http://dx.doi.org/10.15421/082016

[21] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of (dπ-pπ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, *27*(2), 148–157. https://doi.org/10.15421/081916

[22] Bine, F. K., Tasheh, S. N., Nkungli, N. K. (2020). Corrosion Inhibition of Aluminium in Gas and Acid Media by Some Chalcone-Based N-(3-Aminopropyl) Imidazoles: TD-DFT-Based FMO, Conceptual DFT, QTAIM and EDA Studies. *Computational Chemistry, 9*(1), 37–63. https://doi.org/10.4236/cc.2021.91003

[23] Álvarez-Miguel, L., Burgoa, J. D., Mosquera, M. E., Hamilton, A., Whiteoak, C. J. (2021). Catalytic Formation of Cyclic Carbonates using Gallium Aminotrisphenolate Compounds and Comparison to their Aluminium Congeners: A Combined Experimental and Computational Study. *ChemCatChem, 13*(19), 4099–4110. https://doi.org/10.1002/cctc.202100910

[24] Mandryka, A. G., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies, 30*(2), 159–165. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938

[25] Mandryka, A. G., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., Osokin, Y. S. (2022). Quantum-chemical modeling of reactions involving low-base aluminum oxychloride with orthosilicate acid. *Priority areas of research in scientific and educational activities: Problems and prospects,* 273–275. (in Ukrainian) https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/39056/1/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%202022.pdf#page=273

[26] Kambalina, M., Mazurova, I., Skvortsova, L., Guseva, N., An, V. (2014). Study of aqueous chemical forms of silicon in organic-rich waters. *Procedia Chemistry, 10*, 36–42. https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.008

[27] Strickland, J. D. H. (1952). The preparation and properties of silicomolybdic acid. *J. Amer. Chem. Soc., 74(*4), 862–867. https://doi.org/10.1021/ja01124a002

[28] Thomas, A. W., & Whitehead, T. H. (2002). Ion interchanges in aluminum oxychloride hydrosols. *The Journal of Physical Chemistry*, *35*(1), 27–47. https://doi.org/10.1021/j150319a002

[29] Gout, R., Pokrovski, G. S., Schott, J., Zwick, A. (2000). Raman spectroscopic study of aluminum silicate complexes at 20 C in basic solutions. *Journal of solution chemistry*, *29*(12), 1173–1186. https://doi.org/10.1023/A:1026428027101

[30] Applin, K. R. (1987). The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(*8), 2147–2151. https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90263-8

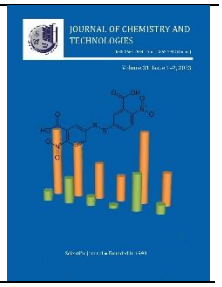
[31] Swaddle, T. W. (2001). Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 665–686. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00362-9

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 51-60

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 541.123.3

PHASE EQUILIBRIA IN THE La_2O_3- Lu_2O_3- Er_2O_3 SYSTEM AT 1500 AND 1600 °C

Olga V. Chudinovych[1, 2], Olexandr V. Shyrokov[1], Anatoly V. Samelyuk[1]

[1] Frantsevich Institute for Materials Science Problems NASU, Krzhizhanovsky, 3str., Kyiv, 03142, Ukraine

[2] National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 37 Pobedy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine

Received 9 January 2023; accepted 7 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The phase relations in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 ternary system at 1500 and 1600 °C were studied in the whole concentration range by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Oxides of La, Lu, and Er (99.99 %) were used as starting substances. The samples were prepared with a concentration step of 1-5 mol. %. The oxides were dissolved in HNO_3 (1:1) followed by evaporation of the solutions and decomposition of nitrates at 800 °C for 2 hours. The samples were heat treated at 1500 °C (for 70 h), and 1600 °C (for 10 h) in air. The phase composition of the test samples studied by X-ray diffraction (XRD, DRON-3), microstructural phase and electron microprobe X-ray (Superprobe-733, JEOL, Japan, Palo Alto, CA) analyses. Solid solutions based on various polymorphic forms of original oxides and ordered $LaLuO_3$ ($LaErO_3$) phases were detected in the system. No new phases were found in the system. The isothermal cross-sections of the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 phase diagram at 1500 and 1600 °C are characterized by the presence of three single-phase (A-La_2O_3, R, C-Lu_2O_3 (Er_2O_3)) and two two-phase (C+R, A + R) regions. The system forms continuous series of solid solutions based on the cubic modification of C-Lu_2O_3(Er_2O_3) and the ordered perovskite-type phase (R-phase). Solubility limits are determined and concentration dependences of periods also lattice parameters of the unit cell of phases formed in the system are constructed. The range of homogeneity of solid solutions based on the R-phase extends from 46 to 54 mol % La_2O_3 at 1500 °C and from ~48 to 54 mol % La_2O_3 at 1600 °C. Lutetium and erbium oxides form an continuous series of C-REE oxide solid solutions.

Keywords: phase equilibria; lanthana; Lutetia; erbia; lattice parameters.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ La_2O_3-Lu_2O_3-Er_2O_3 ЗА 1500 і 1600 °C

Ольга В. Чудінович[1,2], Олександр В. Широков[1], Анатолій В. Самелюк[1]

[1]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ

[2]Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м. Київ

Анотація

Фазові співвідношення в потрійній системі La_2O_3-Lu_2O_3-Er_2O_3 за 1500 і 1600 °C вивчали в усьому діапазоні концентрацій методами рентгенівської дифракції (РФА) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Як вихідні речовини використовували оксиди La, Lu та Er (99.99 %). Зразки готували з кроком концентрування 1–5 мол. %. Оксиди розчиняли в HNO_3 (1 : 1) з наступним випарюванням розчинів і розкладанням нітратів за 800 °C протягом 2 годин. Зразки піддавали термічній обробці за 1500 °C (протягом 70 годин) та 1600 °C (протягом 10 годин) на повітрі. Фазовий склад досліджуваних зразків вивчали за допомогою рентгенофазового (РФА, ДРОН-3), мікроструктурного та електронно-мікрозондового (Superprobe-733, JEOL, Японія, Пало-Альто, Каліфорнія) аналізів. У системі виявлено тверді розчини на основі різних поліморфних форм вихідних оксидів і впорядкованих фаз $LaLuO_3$ ($LaErO_3$). Нових фаз у системі не виявлено. Ізотермічні перерізи фазової діаграми стану La_2O_3-Lu_2O_3-Er_2O_3 при 1500 і 1600 °C характеризуються наявністю трьох однофазних (A-La_2O_3, R, C-Lu_2O_3 (Er_2O_3)) і двох двофазних (C+R, A+R) областей. Система утворює безперервні серії твердих розчинів на основі кубічної модифікації C-Lu_2O_3(Er_2O_3) та впорядкованої фази типу перовскіту (R-фаза). Визначено межі розчинності та побудовано концентраційні залежності періодів і параметрів гратки елементарної комірки фаз, що утворюються в системі. Діапазон гомогенності твердих розчинів на основі R-фази простягається від 46 до 54 мол. % La_2O_3 за 1500 °C і від ~48 до 54 мол. % La_2O_3 за 1600 °C. Оксиди лютецію та ербію утворюють неперервний ряд твердих розчинів оксидів C-REE.

Ключові слова: фазові рівноваги, лантан, лютецій, ербій, параметри гратки.

**Corresponding author: e-mail address: e-mail: chudinovych_olia@ukr.net*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271493

Introduction

The phosphors based on lanthanides oxides represent a perspective class of materials for photovoltaic devices [1–6]. Materials based on solid solutions of rare earth element (REE) oxides are used in radio electronics, optoelectronics, instrument engineering, nuclear and laser engineering, mechanical engineering, the chemical industry, metallurgy, medicine, etc. REE compounds are used to create laser and other optically active elements [6]. Doping lanthanum oxide with different REE allows for obtaining substances with special optical, luminescent, and dielectric properties, which makes it attractive as a material for photo converters. Lu_2O_3 has a high density, which is important for scintillation materials [7]. Lanthanum oxide is a part of high-tech glasses for special purpose, transmitting infrared and absorbing ultraviolet rays [8–10].

The phase equilibria in the La_2O_3–Lu_2O_3 system were examined by X-ray diffraction and thermal analysis at high temperatures [11]. The melt was crystallized at temperatures above 2000 °C to obtain perovskite-like $LaLuO_3$ single crystals. The orthorhombic cell parameters are *a* = 6.00 nm, *b* = 5.79 mn, *c* = 8.35 nm and space group is Pnam [11]. The paper [12] provides calculations of oxygen vacancies in La_2O_3, Lu_2O_3, and $LaLuO_3$ but there was no data on phase equilibria.

The La_2O_3–Lu_2O_3 system at 1500°C (and at 1600°C) is characterized by the hexagonal (A) modification of lanthanum oxide with the solubility of Lu_2O_3 9 mol.% (and 9 mol.% at 1600°C), cubic (C) modification of lutetium oxide with the solubility of A-La_2O_3 4 mol.% (and 7 mol. % at 1600°C), and ordered perovskite-type $LaLuO_3$ (R) phase in the range 48–56 mol.% Lu_2O_3 (and 48–55 mol.% Lu_2O_3 at 1600°C) [13].

The phase relations and structures of the phases formed in the La_2O_3–Er_2O_3 system are examined in [11, 14–21]. It should be noted that this system was studied experimentally [21] and assessed thermodynamically [18]. According to X-ray diffraction, an ordered $LaErO_3$ (R) perovskite-type phase with a narrow homogeneity range forms in the La_2O_3–Er_2O_3 system [11]. The lattice parameters of the unit cell in the ordered stoichiometric $LaErO_3$ phase are as follows: a = 0.5864 nm, b = 0.6082 nm, and c = 0.8466 nm. The compound remains stable up to 1800°C then transforms into a hexagonal H-La_2O_3 solid solution [17]. In the above system, there are solid solutions of cubic (C) and hexagonal (H) Er_2O_3 modifications and low-temperature hexagonal (A) and high-temperature hexagonal (H) and cubic (X) La_2O_3 modifications.

The La_2O_3–Er_2O_3 system at 1100°C (and at 1500°C) is characterized by the hexagonal (A) modification of lanthanum oxide with the solubility of Er_2O_3 5 mol.% (and 13 mol. % at 1500 °C), cubic (C) modification of erbium oxide with the solubility of A-La_2O_3 ~6 mol.% (and ~11 mol. % at 1500 °C), and ordered perovskite-type $LaErO_3$ (R) phase in the range 45–51 mol.% Er_2O_3 (and 45–51 mol.% Er_2O_3 at 1500 °C) [14].

The phase diagrams of the system consisted of oxides at the end of the lanthanide series feature infinite solid solutions based on A, B, C, H, and X modifications of REE oxides [18; 20, 22–25].

Phase equilibria in binary systems based on oxides of rare earth elements have been studied completely [11–25]. Information on phase equilibria in the ternary La_2O_3-Lu_2O_3-Er_2O_3 system is absent and requires further research. The purpose of this work is to study the interaction of lanthanum, lutetium and erbium oxides at 1500 and 1600 °C in the whole concentration range and to construct the corresponding isothermal cross-section of the phase diagram.

Experimental

The starting materials were Lu_2O_3, La_2O_3, and Er_2O_3 (produced by «Merck» Corp.) with 99.99 % of the main component. The samples were prepared with a concentration step of 1–5 mol. %. Weighed oxide portions were dissolved in HNO_3 (1 : 1) and then the solutions were evaporated and the nitrates decomposed into oxides by calcination at 800 °C for 2 h. The powders were pressed as pellets 5 mm in diameter and 4 mm in height at 10 MPa. The samples were heat treated in three stages: in a furnace with H23U5T (FeCrAl alloy) heating elements at 1100 °C and with molybdenum disilicide ($MoSi_2$) heating elements at 1500 °C (70 h) and 1600 °C (10 h) in air.

The samples were subjected to X-ray powder diffraction using a DRON-3 diffractometer at room temperature (Cu-Kα radiation). The scan angle was 0.05–0.1 ° in the range 2θ = 15–90 °. The lattice parameters were calculated with the least-square method employing the LATTIC software [26], with an error of less than 0.0002 nm for the cubic phase. The phase composition was determined of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS International Center for Diffraction Data, 1999).

The microstructures of the samples were studied by scanning electron microscopy with a

Superprobe-733 analyzer (JEOL, Japan) in back-scattered electrons (BSE) and secondary electrons (SE).

Results and Discussion

For the study samples were taken, the compositions of which lie on two beams Lu_2O_3–(50 mol % La_2O_3–50 mol % Er_2O_3) and La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3).

The chemical and phase composition of the samples annealed at 1500 and 1600°C and the lattice parameters of the phases in equilibrium at these temperatures are summarized in Tables 1 and 2, respectively.

Table 1

Phase composition and lattice parameters of the phases in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 samples, annealed at 1500 °C for 70 h

Chemical composition (mol %)			Phases by XRD	Lattice parameters of the phases $\sigma \pm 0.0002$ (nm)					
				R			<C>	<A>*	
Lu_2O_3	La_2O_3	Er_2O_3		*a*	*b*	*c*	*a*	*a*	*c*
Section Lu_2O_3—(50 mol % La_2O_3—50 mol % Er_2O_3)									
0	50	50	R	0.612	0.588	0.840			
1	49.5	49.5	R	0.609	0.585	0.842			
2	49	49	R+<C>tr.	0.586	0.583	0.851			
3	48.5	48.5	R+<C>	0.606	0.585	0.842	1.052		
4	48	48	R+ <C>	0.594	0.584	0.852	1.041		
5	47.5	47.5	R+ <C>				1.047		
10	45	45	R + <C>	0.583	0.583	0.857	1.045		
15	42.5	42.5	R + <C>	0.598	0.584	0.850	1.036		
20	40	40	R + <C>	0.609	0.581	0.833	1.049		
30	35	35	R + <C>	0.548	0.583	0.875	1.047		
70	15	15	R + <C>	0.603	0.582	0.836	1.042		
80	10	10	Rtr. + <C>				1.042		
85	7.5	7.5	Rtr.+ <C>				1.041		
90	5	5	Rtr. + <C>				1.040		
95	2.5	2.5	<C>	—	—	—	1.039		
100	0	0	<C>	—	—	—	1.039		
Section La_2O_3—(50 mol % Lu_2O_3—50 mol % Er_2O_3)									
50	0	50	<C>				1.044		
49	2	49	<C>				1.047		
48	4	48	<C>				1.047		
47.5	5	47.5	<C>				1.048		
45	10	45	Rtr. + <C>				1.049		
30	40	30	R + <C>	0.549	0.583	0.874	1.049		
29	42	29	R + <C>	0.605	0.583	0.838	1.049		
27.5	45	27.5	R + <C>	0.607	0.584	0.841			
26	48	26	R	0.594	0.582	0.846			
25	50	25	R	0.596	0.582	0.848			
23.5	53	23.5	R	0.603	0.582	0.857			
22.5	55	22.5	<A> + R	0.603	0.583	0.860		0.650	0.393
20	60	20	<A> + R	0.598	0.585	0.860		0.654	0.385
7.5	85	7.5	<A> + R	0.610	0.584	0.861		0.652	0.379
5	90	5	<A> + Rtr.	0.568	0.581	0.866		0.650	0.384
4	92	4	<A> + Rtr.					0.650	0.386
2.5	95	2.5	<A>					0.651	0.387

*) Note that the oxide of lanthanum is subject to hydration in air and, thus, instead of hexagonal A-La_2O_3 in the samples after heat treatment at 1500 °C we found the formation of hexagonal A-$La(OH)_3$. This arose in this work, however, proper storage and prompt investigation after annealing would have made it possible to obtain A-La_2O_3. Nevertheless, since this applies only to A-La_2O_3 in the investigated system, the results obtained for $La(OH)_3$ can be attributed to A-La_2O_3. Designation of phases: <A> - solid solutions based on hexagonal modifications of $La(OH)_3$; <C> - solid solutions based on cubic modification of Lu_2O_3(Er_2O_3); R – ordered phase of $LaLuO_3$($LaErO_3$) with perovskite-type structure with rhombic distortions.

Table 2

Phase composition and lattice parameters of the phases in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 samples, annealed at 1600 °C for 10 h

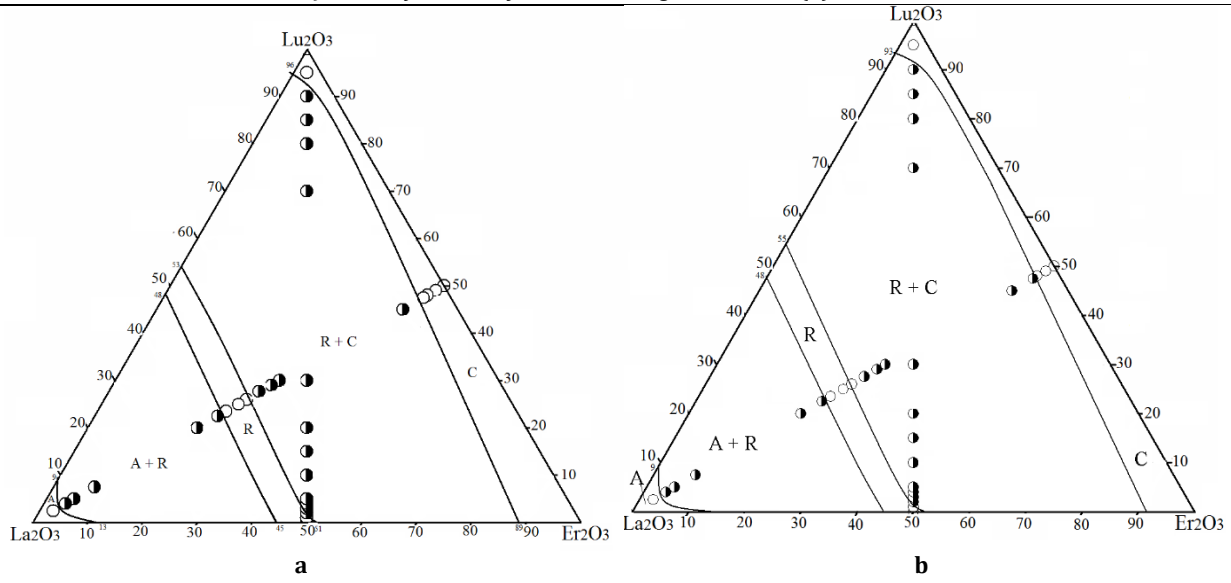
Chemical composition (mol %)			Phases by XRD	Lattice parameters of the phases $\sigma \pm 0.0002$ (nm)					
Lu_2O_3	La_2O_3	Er_2O_3		R			<C>	<A>*	
				a	*b*	*c*	*a*	*a*	*c*
Section Lu_2O_3—(50 mol % La_2O_3—50 mol % Er_2O_3)									
0	50	50	R						
1	49.5	49.5	R	0.6043	0.5842	0.8444			
2	49	49	R+<C>tr.	0.6039	0.5813	0.8419			
3	48.5	48.5	R+<C>						
4	48	48	R+ <C>	0.6045	0.5838	0.8435			
5	47.5	47.5	R+ <C>	0.6038	0.5843	0.8425	1.0466		
10	45	45	R + <C>						
15	42.5	42.5	R + <C>	0.6027	0.5837	0.8428			
20	40	40	R + <C>	0.6024	0.5828	0.8411	1.0534		
30	35	35	R + <C>	0.6002	0.5821	0.8407	1.0458		
70	15	15	R + <C>	0.5971	0.5828	0.8355	1.0419		
80	10	10	R+ <C>	0.6013	0.5790	0.8382	1.0415		
85	7.5	7.5	R tr+ <C>	0.607	0.583	0.8274	1.0421		
90	5	5	R tr. + <C>				1.040		
95	2.5	2.5	<C>	—	—	—	1.0389		
100	0	0	<C>	—	—	—	1.039		
Section La_2O_3—(50 mol % Lu_2O_3—50 mol % Er_2O_3)									
50	0	50	<C>				1.0453		
49	2	49	<C>				1.0466		
48	4	48	<C>				1.0483		
47.5	5	47.5	R tr. + <C>				1.0484		
45	10	45	R + <C>	0.6083	0.5837	0.8537	1.0484		
30	40	30	R + <C>	0.6023	0.5819	0.8395	1.0497		
29	42	29	R + <C>	0.6029	0.5820	0.8509	1.0464		
27.5	45	27.5	R + <C>	0.6006	0.5820	0.8388	1.0482		
26	48	26	R	0.6044	0.5821	0.8397			
25	50	25	R	0.6007	0.5830	0.8418			
23.5	53	23.5	R	0.6019	0.5842	0.8424			
22.5	55	22.5	<A> + R	0.6022	0.5843	0.8437			
20	60	20	<A> + R	0.6007	0.5844	0.8486		0.6479	0.3813
7.5	85	7.5	<A> + R	0.6030	0.5851	0.8333		0.6497	0.3816
5	90	5	<A> + R tr.					0.6507	0.3818
4	92	4	<A> + R tr.					0.6505	0.3821
2.5	95	2.5	<A>					0.6517	0.3830

*) Note that the oxide of lanthanum is subject to hydration in air and, thus, instead of hexagonal A-La_2O_3 in the samples after heat treatment at1600°C we found the formation of hexagonal A-$La(OH)_3$. This arose in this work, however, proper storage and prompt investigation after annealing would have made it possible to obtain A-La_2O_3. Nevertheless, since this applies only to A-La_2O_3 in the investigated system, the results obtained for $La(OH)_3$ can be attributed to A-La_2O_3. Designation of phases: <A> - solid solutions based on hexagonal modifications of $La(OH)_3$; <C> - solid solutions based on cubic modification of Lu_2O_3(Er_2O_3); R – ordered phase of $LaLuO_3$($LaErO_3$) with perovskite-type structure with rhombic distortions.

The results were used to construct the isothermal sections of the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 system at 1500 and 1600 °C (Fig. 1).

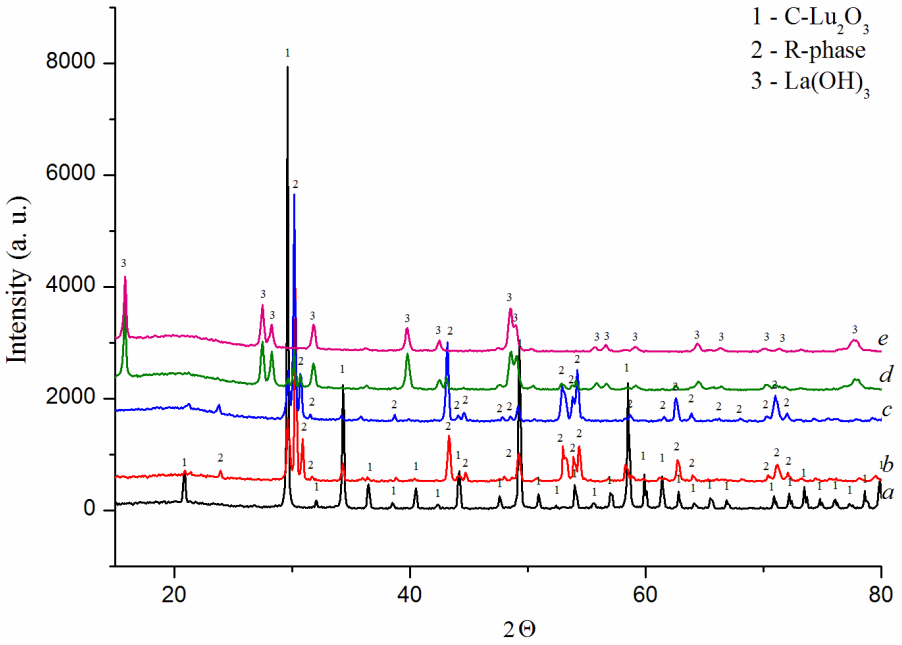
Fields of solid solutions based on cubic (C) modifications of Lu_2O_3(Er_2O_3), hexagonal (A) modification of La_2O_3, and ordered perovskite-type $LaLuO_3$ and $LaErO_3$(R) phases form in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 system at 1500 and 1600 °C. No new phases were found.

XRD patterns of samples characterizing the phase fields present in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 system at 1600 °C are presented in Fig. 2.



○ – single-phase and ◐- two-phase regions

Fig. 1 The isothermal section of the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 phase diagram at 1500 (a) and 1600 (b) °C

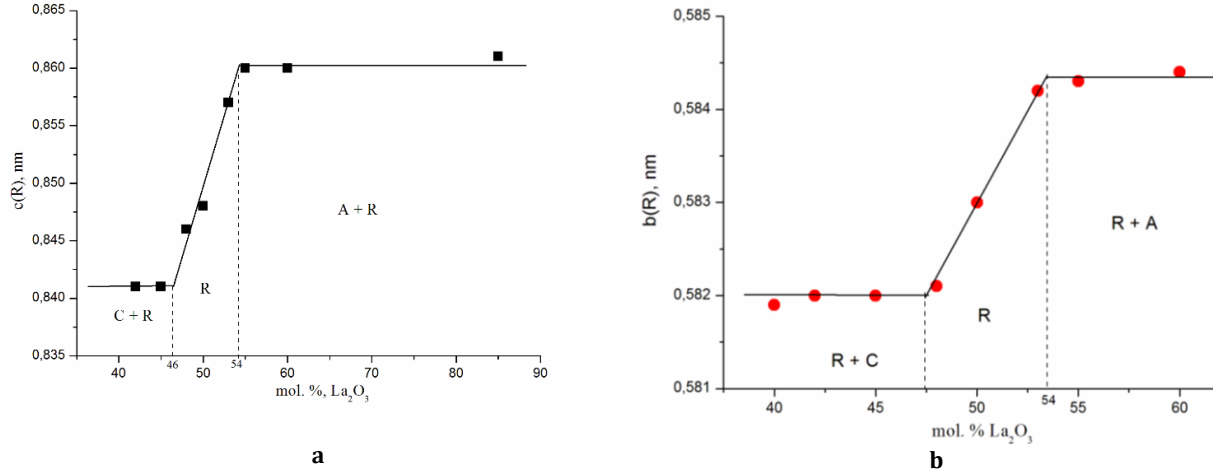


a **– 49 mol %. Lu_2O_3–2 mol % La_2O_3–49 mol % Er_2O_3 (C);**
b **– 29 mol %. Lu_2O_3–42 mol % La_2O_3–29 mol % Er_2O_3 (C + R);**
c **– 25 mol % Lu_2O_3–50 mol % La_2O_3–25 mol % Er_2O_3 (R);**
d **– 7,5 mol %. Lu_2O_3–85 mol % La_2O_3–7,5 mol % Er_2O_3 (R+ A^*- $La(OH)_3$);**
e **– 2,5 mol %. Lu_2O_3–95 mol % La_2O_3–2.5 mol % Er_2O_3 (A^*- $La(OH)_3$)**

Fig. 2. XRD patterns from the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 samples heat-treated at 1600 ºC

A infinite continuous serie area of solid solutions based on ordered perovskite-type phases forms in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 system. This indicates the mutual substitution of Lu^{3+}(r = 0.085 nm) ions by Er^{3+}(r = 0.881 nm), and vice versa. Using the concentration dependences of the unit cell parameters, it was established that the range of homogeneity of solid solutions based on the R-phase extends from 46 to 54 mol % La_2O_3 at 1500 °C and from ~48 to 54 mol % La_2O_3 at 1600 °C in the section La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3) (Fig. 3). The lattice parameters of the unit cell R phase vary from *a* = 0.609 nm, *b* = 0. 585 nm, *c* = 0.842 nm in the single-phase sample of the composition 1 mol % Lu_2O_3-49.5 mol % La_2O_3-49.5 mol % Er_2O_3 to *a* = 0.586 nm, *b* = 0.583 nm, *c* = 0.851 nm in the two-phase (R + C) sample of the composition 2 mol % Lu_2O_3-49 mol % La_2O_3-

49 mol % Er_2O in the section Lu_2O_3–(50 mol % La_2O_3-50 mol % Er_2O_3) (1500 ^{0}C).



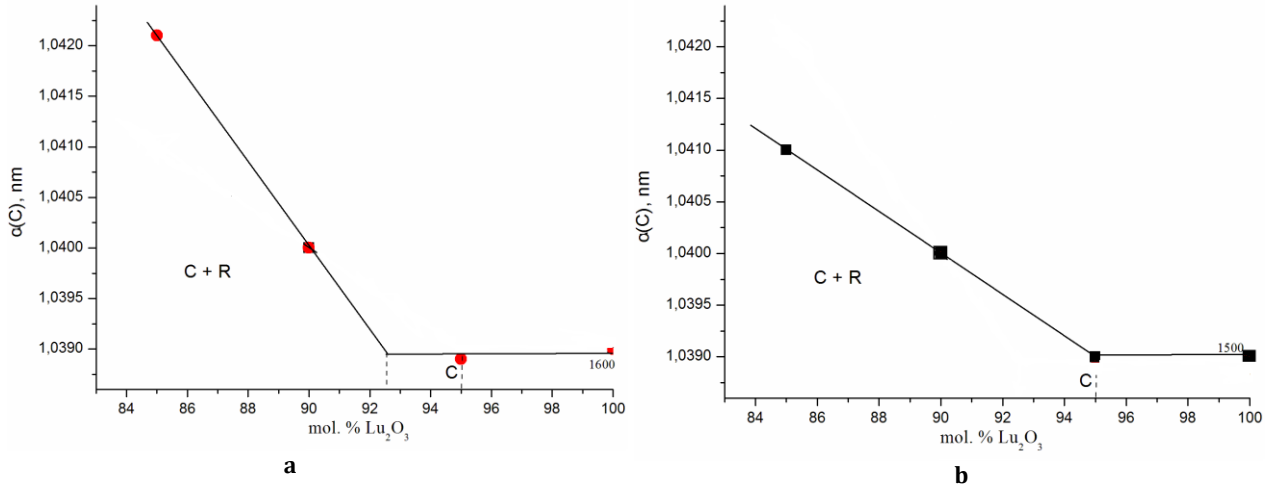
a b

Fig. 3 Concentration dependence of lattice parameters (c and *b*) for R -based solid solutions annealed at 1500 (a) and 1600 (b) °C along the section La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3) in the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3

Similar to this system, in the La_2O_3–Lu_2O_3–Yb_2O_3 [27] and La_2O_3–Y_2O_3–Er_2O_3 [28] systems at 1500 °C, continuous series of solid solutions based on an ordered phase with a perovskite-type structure are also formed. In contrast, in the La_2O_3-Y_2O_3-Nd_2O_3 system at 1500 °C, a region of solid solutions is formed based on an ordered phase with a perovskite-type structure. The maximum solubility of neodymium oxide in the R phase is ~ 7 mol % along section Nd_2O_3-(50 mol % La_2O_3-50 mol % Y_2O_3) [29].

Lutetium and erbium oxides form a continuous series of C-REE oxide solid solutions. This field ranges along the Lu_2O_3–Er_2O_3 side of the composition triangle. This direction of the homogeneity range of the C-phase indicates that Lu^{3+} ions are predominantly replaced by Er^{3+} ions and vice versa, without charge compensation. The composition dependence of the lattice parameters shows that the homogeneity range of the C-phase solid solutions extends from 95 to 100 (1500 °C) and ~93 до 100 (1600 °C) mol % Lu_2O_3 at section Lu_2O_3-(50 mol % La_2O_3–50 mol % Er_2O_3) (Fig. 4) and from 0 to 6 (1500 °C) and 0 до 5 (1600 °C) mol % La_2O_3 at section La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3-50 mol % Er_2O_3) (Fig. 5).

For comparison, in the La_2O_3–Lu_2O_3–Yb_2O_3 system at 1500 [27] and 1600 [30] °C, a continuous series of solid solutions based on the C-form of REE oxides is also formed.



a b

Fig. 4 Concentration dependence of lattice parameters (*a*) for C-based solid solutions annealed at 1500(a) and 1600(b) °C along the section Lu_2O_3–(50 mol % La_2O_3–50 mol % Er_2O_3) in the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3

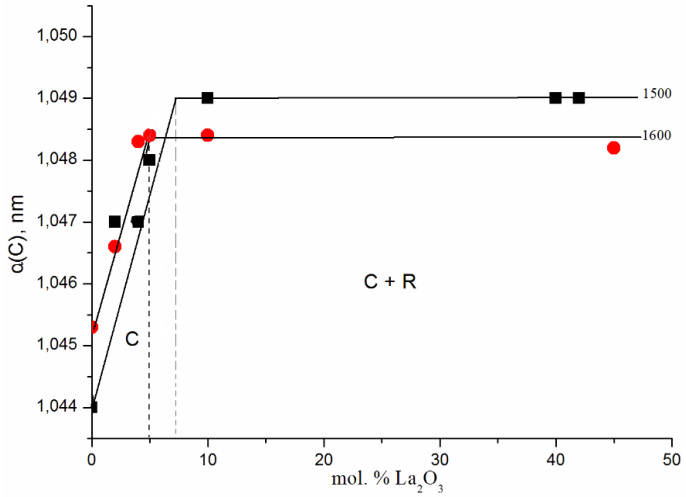
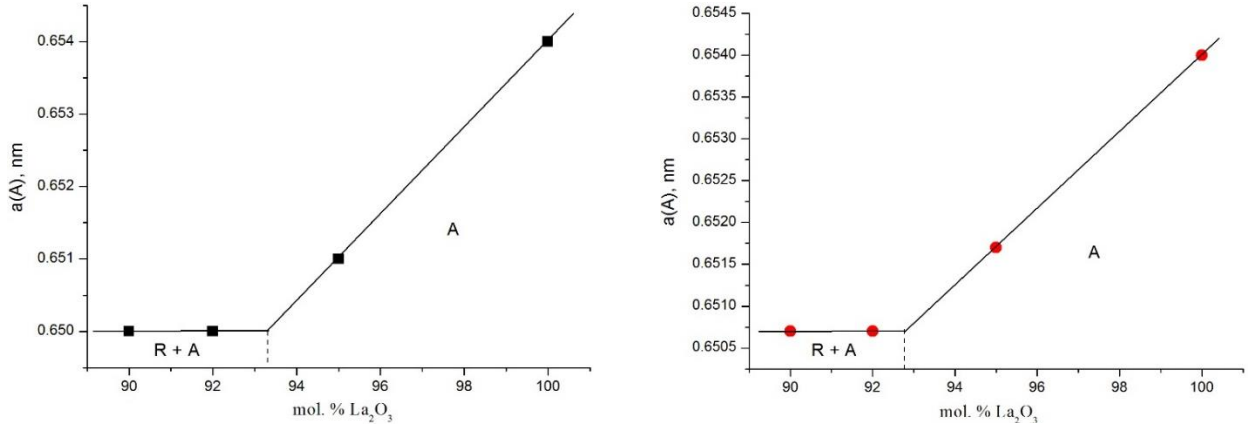


Fig. 5 Concentration dependence of lattice parameters (*a*) for C-based solid solutions annealed at 1500 and 1600 °C along the section of La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3) in the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3

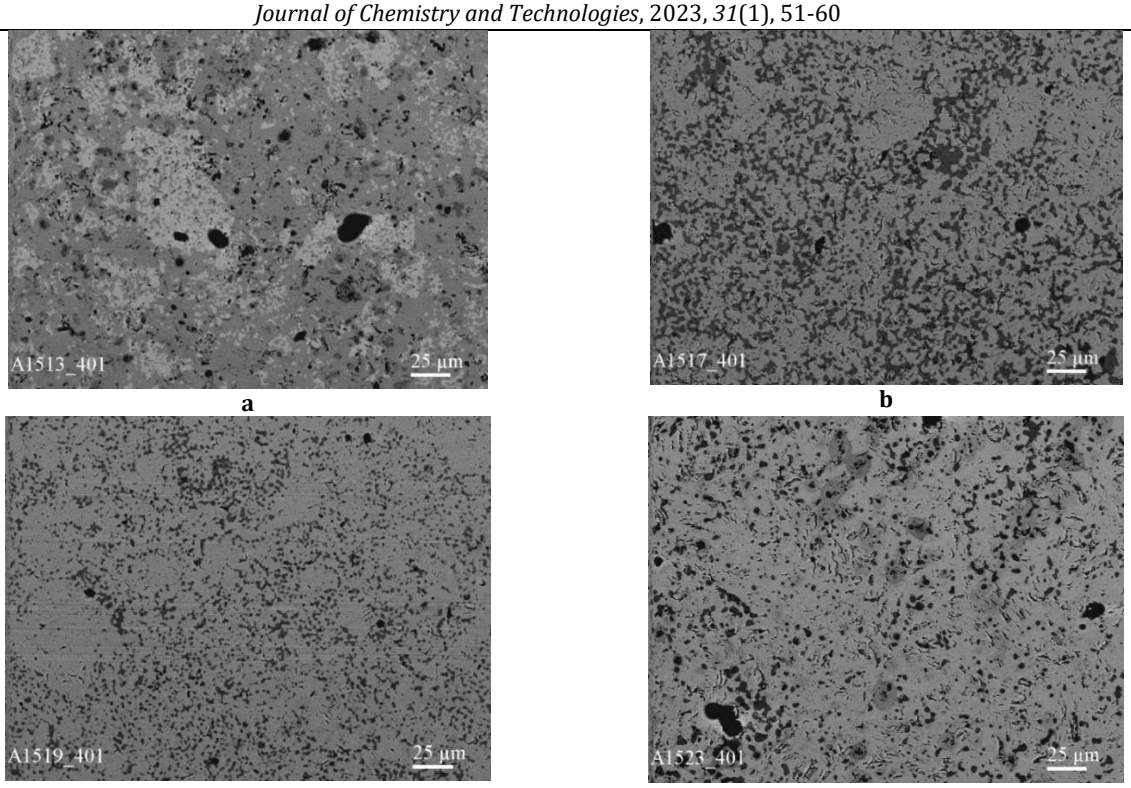
The homogeneity range of the solid solution based on the hexagonal (A) modification of lanthanum oxide is not extensive wide. Note that the oxide of lanthanum is subject to hydration in air and, thus, instead of hexagonal A-La_2O_3 in the samples after heat treatment at 1500 and 1600 °C we found the formation of hexagonal A-$La(OH)_3$ (Fig. 2 e, d). This arose in this work, however, proper storage and prompt investigation after annealing would have made it possible to obtain A-La_2O_3. Nevertheless, since this applies only to A-La_2O_3 in the investigated system, the results obtained for $La(OH)_3$ can be attributed to A-La_2O_3. The field of this homogeneity range is concave in the direction of decreasing the content of erbium oxide and extends in accordance with boundaries in the bounding La_2O_3–Lu_2O_3 and La_2O_3–Er_2O_3 binary systems. The composition dependence of the lattice parameters shows that the homogeneity range of the A-phase solid solutions extends from ~94 to 100 (1500 °C) and ~93 to 100 (1600 °C) mol % La_2O_3 at section La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3) (Fig. 6). At 1500 °C, the lattice parameters of the unit cell of A-$La(OH)_3$ vary from a = 0.651 nm, c = 0.387 nm in the sample of the composition 2.5 mol % Lu_2O_3-95 mol % La_2O_3-2.5 mol % Er_2O_3, to a = 0.654 nm, c = 0,385 nm for 1500 °C in the two-phase (A + R) sample of the composition 20 mol % Lu_2O_3-60 mol % La_2O_3-20 mol % Er_2O_3. A similar correlation is at 1600 °C.



a b

Fig. 6 Concentration dependence of lattice parameters (*a*) for solid solutions based on A- $La(OH)_3$ heat-treated at 1500(a) and 1600(b) °C along the section of La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3–50 mol % Er_2O_3) in the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3

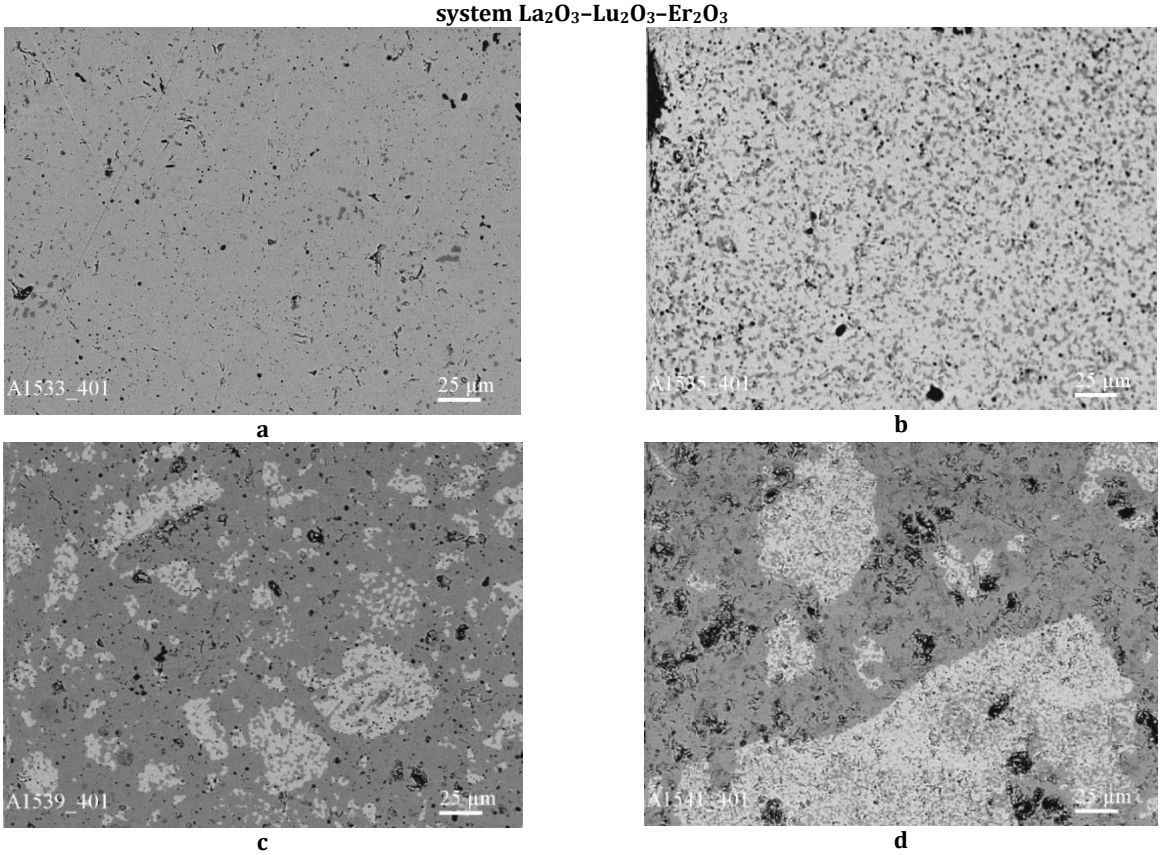
Depending on the lutetium oxide content, microstructural changes in the two-phase samples (C + R) can be followed in Fig. 7 and 8. In fig. 7 shows microstructures of the samples lying on the Lu_2O_3–(50 mol % La_2O_3 – 50 mol % Er_2O_3) section. In fig. 8 shows microstructures of samples lying on the La_2O_3–(50 mol % Lu_2O_3 – 50 mol % Er_2O_3) section. The C phase is light and the R phase is dark. With increasing lutetium oxide content, the amount of the perovskite-type phase decreases (Figs. 7, 8).



a **b** **c** **d**

a **– 15 mol % Lu_2O_3-42,5 mol %La_2O_3-42,5 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***b*** **– 70 mol % Lu_2O_3-15 mol % La_2O_3-15 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***c*** **– 80 mol % Lu_2O_3-10 mol %La_2O_3-10 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***d*** **– 90 mol % Lu_2O_3-5 mol %La_2O_3-5 mol % Er_2O_3, (R + C). Light phase - C, dark phase – R, black – pores.**

Fig. 7. SEM microstructures of the samples heat-treated at 1500 °C in the definite field of compositions of the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3



a **b** **c** **d**

a **– 47.5 mol % Lu_2O_3-5 mol % La_2O_3-47.5 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***b*** **– 45 mol % Lu_2O_3-10 mol % La_2O_3-45 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***c*** **– 29 mol % Lu_2O_3-42 mol % La_2O_3-29 mol % Er_2O_3 (R + C);** ***d*** **– 27,5 mol % Lu_2O_3-45 mol % La_2O_3-27,5 mol % Er_2O_3, (R + C). Light phase - C, dark phase – R, black – pores.**

Fig. 8. SEM microstructures of the samples heat-treated at 1600 °C in the definite field of compositions of the system La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3

Conclusions

Phase equilibria have been studied in the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 system at 1500 and 1600 °C. It has been established that solid state interactions between three oxides resulted in the formation of extended fields of solid solutions based on various crystal modifications of the initial components of rare-earth oxides, as well as the ordered phase of perovskite type. The isothermal section of the La_2O_3–Lu_2O_3–Er_2O_3 phase diagram at 1500 and 1600 °C has characterized the three one-phase fields (A-La_2O_3, R, C-Lu_2O_3(Er_2O_3)) corresponding to solid solutions based on starting components and two two-phase fields (C + R, A + R) between them.

Acknowledgment

The research effort was funded by NATO (Grant G 5769, Science for Peace and Security Program).

References

[1] Zatsepin, A., Kuznetsova, Y., Spallino, L., Pustovarov, V., Rychkov, V. (2016) Photosensitive defects in Gd_2O_3 – advanced material for solar energy conversion, *Energy Procedia*, 102, 144–151. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.11.329.

[2] Wang, S.F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L.B. (2013). Transparent ceramics: Processing, materialsand applications, *Prog. Solid State Chem*., 41, 20–54. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002

[3] Sanghera, J., Bayya, S., Villalobos, G., Kim, W., Frantz, J., Shaw, B., Sadowski, B., Miklos, R., Baker, C., Hunt, M., Aggarwal, I., Kung, F. (2011). Transparent ceramics for high-energy laser systems, *Opt. Mater*., 33, 511–518. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038

[4] Chen, B. S., Yiquan, W. (2013). New opportunities for transparent ceramics, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 2, 32–37.

[5] Akiyama, J., Sato, Y., Taira, T. (2010). Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials, *Optics Lett.*, 35, 3598–3600. https://doi.org/10.1364/OL.35.003598

[6] Taira T. (2011). Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics, *Opt. Mater. Express*., 1, 1040–1050. https://doi.org/10.1364/OME.1.001040

[7] Qiu-Hong Yang , Hong-Xu Zhou, Jun Xu, Liang-Bi Su. (2008). Synthesis and luminescence characterization of cerium doped Lu_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3 solid solution transparent ceramics, *Optics express.,* 16, 12295. doi:10.1364/oe.16.012290.

[8] Chen, Y., Lin, X., Lin, Y., Luo, Z. (2004). Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $La_2(WO_4)_3$ crystal, *Solid State Communications*, 132, 533–538.

[9] Gong, X., Xiong, F., Lin, Y. (2007). Crystal growth and spectral properties of Pr^{3+}: $La_2(WO_4)_3$, *Materials Research Bulletin*, 42 413–419.

[10] Lakshminarasimhan, N., Varadaraju, U. V. (2006). Luminescent host lattices, $LaInO_3$ and $LaGaO_3$—A reinvestigation of luminescence of d10 metal ions, *Materials Research Bulletin*, 41, 724–731.

[11] Muller-Buschbaum, Hk., Graebner, P. H. (1971). Zur Kristallstruktur von $LaErO_3$ und $LaLuO_3$, *Z. Anorg. Allg. Chem*., 386, 158–162 (in German).

[12] Xiong, K., Robertson, J. (2009). Electronic structure of oxygen vacancies in La_2O_3, Lu_2O_3 and $LaLuO_3$, *Microelectr. En.*, *86*(7-9), 1672–1675. https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.016

[13] Chudinovych, O. V., Zhdanyuk, N.V. (2020). Interaction of lanthanum oxides and lutetium at a temperature of 1500–1600 °C, *Ukrainian Chem. J.,* 86(3), 19–25. (in Ukrainian). https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.19-25

[14] Kornienko, O.A., Chudinovych, O.V., Bykov, A.I., Samelyuk, A.V., Andrievskaya, E.R. (2019). Phase equilibria in the La_2O_3–Er_2O_3 system in the temperature range1100–1500°C, *Powder Metall. Met. Ceram*., 58 (1–2), 89–98. https://doi.org/0.1007/s11106-019-00051-6.

[15] Schneider, S.I., Roth, R.S. (1960). Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part II: solid state reactions in trivalent rare-earth oxide systems, *J. of Res. National Bureau Standards. A: Physics and Chem.,* 64 (4), 317–332.

[16] Foex, M., Traverse, J.P. (1966). Étude du polymorphisme des sesquioxydes de terres rares àhaute température, *Bulletin de Minéralogie*., *89*(2), 184–205.

[17] Coutures, J., Rouanet, A., Verges, R., Foex, M. (1976). Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I: dia-grammes de phases (1400 °C < T < TLiquide), *J. Solid State Chem*., *17*(1–2), 172–182.

[18] Zinkevich, Matvei (2007). Thermodynamics of rare earth sesguioxides, *Prog. Mater. Sci*., 52, 597–647.

[19] Zhang, Y. (2016). Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides, McGill University, Montreal, QC, Canada), 151.

[20] Lopato, L.M., Shevchenko, A.V., Kushchevskii, A.V., Tresvyatskii, S.G. (1974). Polymorphictransformations of rare earth oxides at high temperatures, Izv. AN SSSR. *Neorg. Mater*., *10*(8), 1481–1487.

[21] Traverse, J.P.(1971). Etude du Polymorphisme des sesquioxydes de terres rares. *These. Grenoble*.

[22] Andrievskaya, E. R. (2010). [*Phase equilibria in thesystems of hafnium, zirconium and yttrium oxides ofrare earth elements*], Naukova dumka, Kiev. (in Russian).

[23] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr*. A., 32, 751–754.

[24] Zinkevich, M. (2007). Thermodynamic Database for Rare Earth Sesquioxides, https://materialsdata.nist.gov/handle/11256/965.

[25] Pavlik, A., Ushakov, S.V., Navrotsky, A., Benmore, C. J., Weber, R.J.K. (2017). Structure and thermal expansion of Lu_2O_3 and Yb_2O_3 up to the melting points, *J. Nucl. Mater*., 495, 385–391.

[26] Axelrud, L.G, Grin, Yu. N., Zavaliy, P. Yu. (1990). Software Package for Structural Analysis of Crystals, *CSD, General description, Lviv.*

[27] Chudinovych, O. V., Bykov, O. I., Sameliuk, A.V. (2021). Phase relation studies in the La_2O_3–Lu_2O_3–Yb_2O_3 system at 1500 °C, *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(4), 485–494.

[28] Chudinovych, O. V., Bykov, O. I. (2020). Interaction of yttrium, lanthanum and erbium oxides at the

temperature of 1500°C, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 194-200.

[29] Chudinovych, O. V., Andrievskaya, O. R., Bogatyryova, J. D., Kovylyaev, V. V., Bykov, O. I. (2021). Phase equilibria in the La_2O_3-Y_2O_3-Nd_2O_3 system at 1500 °C, *J. Eur. Ceram. Soc*., 41, 6606–6616. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.017

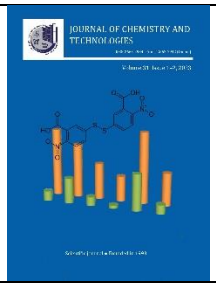
[30] Chudinovych, O. V., Bykov, O. I., Sameliuk, A.V. (2021). Interaction of lanthanum, lutetium, and ytterbium oxides at 1600 °C, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*., *60*(5-6), 337–346. https://doi.org/10.1007/s11106-021-00248-8

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 61-71

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 628.3: 628.169: 628.161.2: 504.45.058

LOW-WASTE TECHNOLOGIES OF ION-EXCHANGE EXTRACTION OF PHOSPHATES FROM SOLUTION

Inna M. Trus*, Yana P. Kryzhanovska, Mukola D. Gomelya

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Peremogy Avenu 37/4, Kyiv, 03056, Ukraine

Received 12 August 2022; accepted 4 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Excessive supply of biogenic substances with wastewater from industrial enterprises, in particular phosphorus, causes excessive eutrophication of natural water bodies, which leads to the qualitative depletion of water resources. The most promising method of water purification from phosphates is ion exchange. The process of sorption of phosphates on highly basic anionite in chloride and alkaline form is investigated in the present work. The processes of influence of competing anions on the efficiency of phosphate extraction were studied. It was established that the selectivity of the AV-17-8 anionite increases in the series of chlorides-phosphates-sulfates. It is shown that for regeneration of anionite in phosphate and phosphate-sulfate form it is advisable to use solutions of 10 % NH_4Cl, 15 % NaCl, 6 % Na_2CO_3, 7% KOH, 6 % $(NH_4)_2SO_4$. Methods for extracting phosphates from regeneration solutions have been developed making them suitable for reuse. To create waste-free processes, a method of extracting phosphates from water using AV-17-8 anionite and its regeneration has been proposed, which will allow extracting phosphates in the form of mineral fertilizers and repeatedly using regeneration solutions.

Keywords: anionite; phosphates; sorption; magnesium chloride; regeneration solutions; struvite.

МАЛОВІДХОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ ІОНООБМІННОГО ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗ РОЗЧИНУ

Інна М. Трус*, Яна П. Крижановська, Микола Д. Гомеля

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», проспект Перемоги 37/4, Київ, 03056, Україна

Анотація

Надмірне надходження зі стічними водами промислових підприємств біогенних речовин, зокрема фосфору, спричиняє надмірну евтрофікацію природних водойм, що призводить до якісного виснаження водних ресурсів. Найбільш перспективним методом очищення води від фосфатів є іонний обмін. У роботі досліджені процеси сорбції фосфатів на високоосновному аніоніті в хлоридній та лужній формах. Досліджено процеси впливу конкуруючих аніонів на ефективність вилучення фосфатів. Встановлено, що селективність аніоніту АВ-17-8 збільшується в ряду хлориди-фосфати-сульфати. Показано, що для регенерації аніоніту в фосфатній та фосфатно-сульфатній формах доцільно використовувати розчини 10 % NH_4Cl, 15 % NaCl, 6 % Na_2CO_3, 7 % KOH, 6 % $(NH_4)_2SO_4$. Розроблені методи вилучення фосфатів із регенераційних розчинів, що робить їх придатними для повторного використання. Для створення безвідходних процесів було запропоновано спосіб вилучення фосфатів із води на аніоніті АВ-17-8 та його регенерацію, що дозволить вилучати фосфати у вигляді мінеральних добрив та багаторазово використовувати регенераційні розчини.

Ключові слова: аніоніт, фосфати; сорбція; хлорид магнію; регенераційні розчини; струвіт.

**Corresponding author: e-mail address: inna.trus.m@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.262743

Introduction

Surface reservoirs are the main source of water supply in Ukraine. The development of industry and urbanization lead to an increase in water consumption, and finally this causes increasing the level of household wastewater discharge [1–3].

The increase in the level of phosphates in the environment occurs as a result of natural and anthropogenic factors [4–7].

Increasing anthropogenic load on ecosystems occurs as a result of the development of industry, agricultural industry and also the growth of the planet's population. Finally the discharge of wastewater from industrial enterprises and agricultural lands that use phosphate fertilizers, animal complexes and municipal sewage leads to an excessive influx of phosphates into surface and underground water bodies. In addition, the industrial production of fertilizers and detergents, as well as their improper use, also lead to the pollution of water bodies with phosphates [8, 9].

Weathering and dissolution of rocks containing orthophosphates (apatites and phosphorites) and their arrival on the catchment surface in the form of ortho-, meta-, pyro- and polyphosphate ions (fertilizers, surfactants, etc.), biological processing of animal and plant residues are the main natural factors of phosphorus level increase [10; 11].

The State Water Agency has prepared information about discharges of phosphates into surface water object as a part of return wastewater based on the data from the state water use accounting in 2019. So, in 2019, 5.708 tons of phosphates were dumped into water object of Ukraine. The largest polluter of water object is the housing and communal economy that makes up 5354 tons. The industry is significantly inferior in this respect, however, it is still the second in the anti rating with 319.5 tons. They are followed by: agriculture –10.1tons; trade and catering – 8.3 tons; transport – 5.1tons and health care – 4.1 tons [12].

Phosphorus compounds play a decisive part in the processes of photosynthesis and vital activity of living organisms, but their excess in the aquatic environment leads to eutrophication. As a result, a rapid development of certain types of microalgae takes place, which leads to a disturbance in the balance of aquatic ecosystems. Therefore, an important task is the creation of effective low-waste technologies for water purification from phosphates.

In water purification technologies from biogenic elements, physical, biological, chemical – reagent, membrane and ion exchange methods are most often used [13–15].

The use of reagent methods for further purification of water from phosphates allows removing phosphates in the form of poorly soluble compounds of iron, aluminum and other salts, which avoids forming the significant volumes of liquid waste. However, the development of methods for extracting these sediments not only complicates the technology of water purification, but also increases its cost [16; 17]. Separation of sediments in the process of further purification involves additional expenditures. Firstly, this needs the special reagents that would precipitate phosphates and, secondly, the technical component, as an additional line in the cleaning process. As a result, this means the necessity in additional technological equipment.

Electrocoagulation technology has some drawbacks that can limit its effectiveness. For example, the electrodes should be replaced periodically, since they dissolve in the solution due to the oxidation process, so, it is necessary to select the reactor designs and the operating parameters of the process [18].

The use of the biological method is impractical due to the complexity of the process, the insufficient efficiency of removing phosphates from water, and the length of time it takes to obtain the necessary biomass for the decomposition of phosphorus compounds [19–24].

In the case when biological indicators deteriorate due to changes in operating conditions, the adsorption method can be used in addition to the biological purification of water from phosphates. To reduce the concentration of phosphates in water, it is proposed to use phosphogypsum based on biochar? [25], synthetic zeolites obtained from fly ash and modified with lanthanum as sorbents [26].

It is rational to use adsorbents based on agricultural waste [27; 28]. They are potential adsorbents for the removal of phosphates from wastewater, but there is the need for improved practical application of these adsorbents on a commercial scale and the development of effective and environmentally safe modification methods [29].

Reverse osmosis filters are used in water purification technologies from biogenic elements. The process of reverse osmosis water purification is effective at initial concentrations of phosphates up to 350 mg/dm^3. However, the use of expensive semipermeable membranes does not allow this process to be widely implemented. To avoid deposits on the membranes, it is necessary to

develop methods of effective pre-treatment of water, since this leads to a decrease in the performance and selectivity of the membranes [30–32]. The formation of concentrates is one of the significant disadvantages of reverse osmosis, because it is quite difficult to dispose of them [33–35]. While removing phosphate ions in the form of an insoluble precipitate from concentrates, high concentrations of pollutants (ammonium, chlorides and other ions) remain in the solution, so the issue of processing these solutions before discharge into the sewer remains unresolved.

The ion exchange method is less energy-consuming, it does not require high-quality pre-treatment of water, and it does not lead to the formation of concentrates that must be disposed of. These are advantages in comparison to reverse osmosis methods. In addition, ion exchange installations are much cheaper compared to reverse osmosis [36–38]. While using the ion exchange method during purifying water from phosphates, these ions can be removed from the solution, and it is expedient to obtain liquid fertilizers or other useful products from regeneration solutions [39–42]. The reuse of purified eluates allows reducing water purification costs and switching to low-waste technologies.

The global food security is a priority for the future development agenda of the United Nations. It is imperative that any politics at the international, national and local levels aimed at achieving food security and protecting aquatic ecosystems include measures to address key sustainability issues for the global phosphorus fertilizer resource [43].

The present paper reviews the state-of-the-art of nutrient recovery, focusing on frontier technological advances and also economic and environmental innovation perspectives [44].

Although full-scale P recovery methods are technologically feasible, economic feasibility, legislation and national politics are the main reasons why these methods are not yet used worldwide [45].

Therefore, this work is aimed at creating low-waste phosphorus extraction technologies for its further use.

Thus, it should be noted that the rationality of the ion method is a novelty since this leads to minimal economic costs and waste-free production. After water purification all spent eluates do not need to be disposed of, wasting economic and energy resources, but they are sent to receive useful fertilizers.

Materials and methods

Model solutions were used to study the ion exchange removal of phosphates, the characteristics of which are presented in the Table 1.

Table 1

Characteristics of model solutions

Solution	Water type	$C(PO_4^{3-})$, mg/dm³	H, mg-eq/ dm³	$C(SO_4^{2-})$, mg/dm³	$C(Cl^-)$, mg/dm³	Form AV-17-8
1	Distilled water	95	–	–	–	Cl^-
2	Tap water	95	3.7	36.0	11.8	Cl^-
3	Tap water	105	3.7	60.0	28.0	Cl^-
4	Tap water	115	3.7	96.0	35.0	Cl^-
5	Distilled water	95	–	–	–	OH^-
6	Tap water	95	3.7	60.0	28.0	OH^-

Extraction of phosphates from water was carried out on AV-17-8 anionite in Cl^- (solutions 1 – 4) and OH^- form (solutions 5, 6).

During sorption, samples with a volume of 1000 cm³ were taken, while the consumption of working solutions was 10–15 cm³/min. The content of phosphates, nitrates, chlorides, sulfates, alkalinity and pH of the medium were determined in the samples.

During regeneration, samples with a volume of 20 cm³ were taken, while the flow rate of regeneration solutions was 5 cm³/min. 10 % ammonium chloride solution, 15 % sodium chloride solution, 6 % sodium and ammonium sulfate solutions, and 7 % potassium hydroxide solution were used to regenerate AV-17-8 anionite. While regenerating ionite with solutions of NH_4Cl, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, the content of phosphates, chlorides or sulfates was controlled, and while regenerating anionite with hydroxide and soda, the alkalinity of the solution, pH, and phosphate concentration were controlled.

The exchange dynamic capacity before leakage (DEC), the total exchange dynamic capacity (TDEC), and the degree of regeneration (A) of ionite were calculated.

Precipitation of phosphate ions with magnesium chloride was carried out in containers with a volume of 250 cm³ from the spent regeneration solutions based on ammonium

chloride. At the same time, phosphates were deposited in the form of struvite – magnesiumammonium phosphate. The initial concentration of phosphates was 30 g/dm^3, the content of ammonium chloride was 50–80 g/dm^3, then the pH of the solution was adjusted to values of 8÷9 with NaOH solution. Magnesium chloride was added to the obtained solutions in different ratios according to the phosphate content and left for 4 hours for the sediment to settle completely. After that, the sediment was separated on a "blue tape" paper filter, and the residual content of phosphates and magnesium was determined in the filtrate.

Results and Discussion

While using in the basic form, a certain increase in the total exchangeable dynamic capacity of the anionite for phosphates was noted, in comparison to the Cl^- form. While filtering through anionite in the OH^- form, the medium is alkalinized, that leads to an increase in pH. This ensures a more complete dissociation of phosphates in water. In the OH form an increase in the capacity of the AV-17-8 anionite for phosphates is noticed, what can be explained by the lower selectivity of the anionite for hydroxide ions compared to chloride ions. Since the concentration of chlorides reaches ~ 100 mg/dm^3 during desorption from anionite in the Cl^- form, chlorides can create a certain competition with phosphate ions.

While filtering solutions with an initial concentration of phosphates of 95 mg/dm^3 prepared in distilled water, the growth of the DEC of the anionite by phosphates before the breakthrough is particularly significant – from280 mg-eq/dm^3 for anionite in the Cl^- form to 1003 mg-eq/dm^3 for ionite in OH^- form. This dependence is typical for solutions which do not contain competing ions. However, chlorides and sulfates are usually present in natural and wastewater. At high concentrations of these anions, removal of phosphates from water is appropriate only in the context of complete demineralization of water. If the concentrations of sulfates and chlorides are relatively low, up to 50 mg/dm^3, as, for example, in the Dnipro or Desnian water, the use of the ion exchange method is appropriate.

Therefore, in subsequent studies, the efficiency of phosphate sorption in the presence of sulfate anions on the highly basic anionite AV-17-8 in Cl^- and OH^- form was investigated. In this case the capacity of anionite for phosphates decreased significantly, compared to distilled water due to the presence of sulfates in the solution.

Since sulfate anions are strong acid anions, and phosphate ions are medium acid anions, their charge depends on the pH of the medium. Phosphoric acid is of the medium strength one, its charge depends on the pH of the medium. At pH > 7.2, the phosphate group appears mainly in a dissociated state forming anions of the $HO\text{-}P(O)(O^-)_2$ type, the degree of its dissociation is lower than that of sulfates. Therefore, AV-17-8 has a higher selectivity for sulfate anions, which are completely removed regardless of the form of the ionite and the volume of water passed through.

For anionite in the Cl^- form, the TDEC was 1501, 1010, 715 mg-eq/dm^3, and the DEC reached only 702, 235, 97 mg-eq/dm^3 for solutions with the initial phosphate concentration of 95, 105 and 115 mg/dm^3, respectively.

For anionite in the OH^- form, the TDEC was 917 mg-eq/dm^3, and the DEC reached only 255 mg-eq/dm^3 for a solution with an initial phosphate concentration of 95 mg/dm^3.

Complete dissociation of the phosphate anion to form a three-charged anion of the type $(O)P(O^-)_3$ occurs at pH ≥ 11.9, in the process of ion exchange, while using anionite in the OH^- form, the pH increases only to 9.5–10.0. Therefore, the decrease in the phosphate capacity of AV-17-8 anionite in its basic form is caused by a higher concentration of sulfates in water, and not by the ionite form. So, in this case, the phosphate capacity of AV-17-8 was mainly determined by the concentration of competing sulfate anions.

Therefore, an increase in the concentration of sulfates in the solution leads to a decrease in the TDEC of the AV-17-8 anionite with respect to phosphates. During desalination of water containing sulfates and phosphates, these anions are initially removed simultaneously, but after displacement of the main mass of chlorides, sorbed phosphates are displaced by sulfates, since ionite has a higher selectivity for sulfates. Therefore, the concentration of phosphates in the last sample exceeds the concentration that was in the original solution.

Table 2

Permissible values of MPC for phosphates for different water sources (mg/dm^3)

drinkable water	water supply (tap water?)	flowing water	ponds and lakes	return water	wastewater entering biological treatment facilities
3.5	0.4	0.1	0.05	0.03	10.0

Therefore, the creation of a low-waste technology for extracting phosphates from water is expedient at low concentrations of sulfates in water. In the case while using highly basic anionite in chloride form, it is possible to purify water effectively from phosphates while reducing their concentrations to 0.1–10.0 mg/dm³. This method allows extracting a large amount of a valuable component from water. Since the average concentration of sulfates is ~ 50 mg/dm³ in the waste water of the Bortnitskaya aeration station, the ion exchange methods are suitable. Thus, with a concentration of phosphates of ~ 40–90 mg/dm³ (60 g/m³) during the discharge of wastewater at the Bortnitskaya aeration station with a consumption of ~ 1,100,000 m³/day, it will be possible to remove ~ 44–99 tons of phosphates, which is important in conditions of shortage and high prices of phosphorus fertilizers.

So, the Fig. 1 shows that the present method can be used for purifying to a certain limit, until phosphates begin to slip through the residual samples again saturating the ionite. The method is more suitable for low-concentration phosphate solutions.

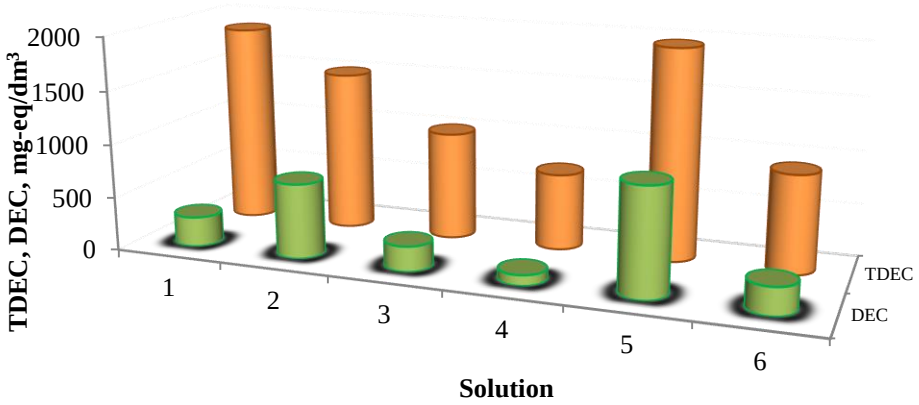


Fig. 1. The dependence of the exchange dynamic capacity of the anion exchange AV-17-8 before leakage (DEC) and its total dynamic exchange capacity (TDEC) for phosphates in Cl^- (1–4), OH^- (5, 6) form of ion exchanger on the composition of the solution

To create a low-waste technology of ion exchange water purification, it is necessary to develop effective methods of anionite regeneration and disposal of spent regeneration solutions. Solutions of NH_4Cl, NaCl, Na_2CO_3, KOH, $(NH_4)_2SO_4$ were used to regenerate AV-17-8 anionite (Fig.2).

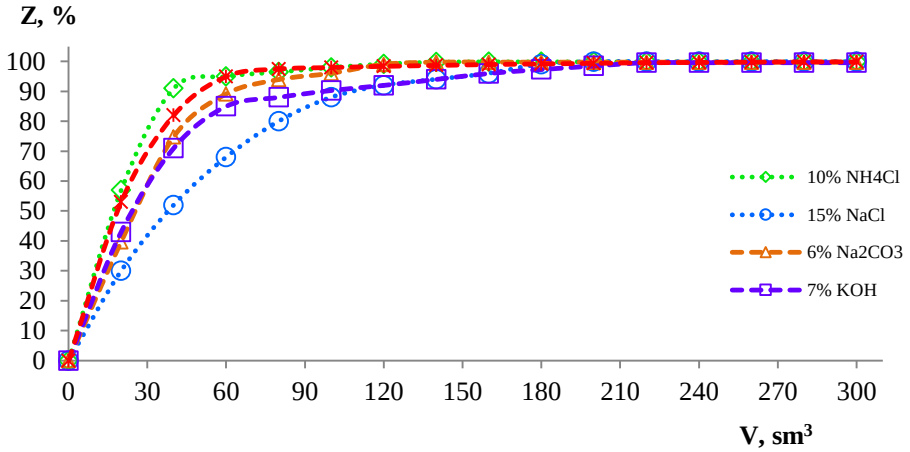


Fig. 2. Dependence of the degree of phosphate desorption from AV-17-8 anionite on the specific consumption of regeneration solutions

The increase in the cost of phosphorus fertilizers, the shortage of high-quality phosphate rocks, and the increase in surface water pollution make necessary accelerating the recovery and reuse of phosphorus from various waste sectors [46–48]. Crystallization of struvite is a potential method of phosphorus recovery through the production of slow-release fertilizers, since the availability of phosphorus resources is currently limited and, according to forecasts, phosphorus will soon be depleted [49, 50].

In the case of presence nitrates in the solution planting struvite is impractical. So, alkaline solutions were investigated for the regeneration

of ionite, since when the spent solutions are neutralized with nitric or phosphoric acid, they can be fully used in the production of liquid fertilizers – nitrogenand phosphorous.

Phosphates are desorbed quite effectively while using a 6% soda solution. At a specific consumption of regeneration solution of 4 cm^3 per 1 cm^3 of AV-17-8 anionite, the degree of desorption reaches 93.9%. Nearly complete removal of phosphates occurs when the specific loss increases to 7 cm^3/cm^3. Ionite in the phosphate form is effectively regenerated with a solution of potassium hydroxide. In terms of regeneration efficiency, these solutions are not inferior to ammonium chloride.

The use of ammonium sulfate solution ensures high efficiency of phosphate desorption. The regeneration solution containing phosphates, sulfates, ammonium, nitrates is suitable for the production of liquid fertilizers.

In the case of high concentrations of sulfates in the water its purification from phosphates is appropriate only in the context of complete water demineralization. In the presence of sulfates in water in relatively low concentrations up to 50 mg/dm^3 the use of the ion exchange method is quite acceptable. For the regeneration of anionite, it is advisable to use a 10% solution of sodium chloride. NaCl provides quite effective desorption of phosphates. The degree of phosphate desorption is 95.0%. At a specific consumption of the regeneration solution of 3 cm^3 per 1 cm^3 of anionite, it increases to 99.8-99.9 at a consumption of 6-7 cm^3/cm^3. To reuse the sodium chloride solution containing phosphates, it was treated with ammonium chloride and magnesium chloride while bringing the pH to 9 with alkali, which allows struvite to be precipitated from it and a NaCl solution to be obtained.

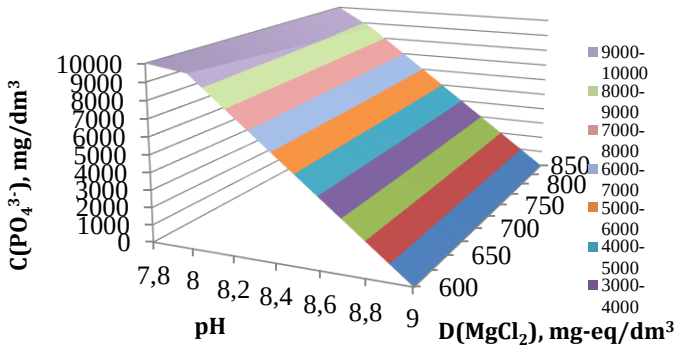
$$Na_3PO_4 + NH_4Cl + MgCl_2 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 3\ NaCl \quad (1)$$

However, this method makes possible to obtain a solution that will contain phosphates, as well as sulfates, since the latter desorb quite well from the AV-17-8 anionite [36]. Therefore, to restore the regeneration solution containing sulfates, it is better to use calcium chloride treatment that will allow planting gypsum from the solution, which is suitable for processing into building materials. While treating the solution with soda, the remaining calcium will be precipitated in the form of calcium carbonate. The regeneration solution, after clarification by settling and filtering, is suitable for repeated use in the regeneration of AV-17-8 anionite in sulfate-phosphate form.

Anionite in phosphate form is effectively regenerated by ammonium chloride solution. In the process of regeneration of anionite 10% NH_4Cl, ammonium phosphate is formed, which is a valuable mineral fertilizer, so it is important to achieve its complete desorption. At a specific consumption of the regeneration solution of 8 cm^3 per 1 cm^3 of anionite, phosphates are completely desorbed. The advantage of this method is the possibility of extracting water-insoluble magnesium ammonium phosphate (struvite ($MgNH_4PO_4$)) from the regeneration solution, as well as the reuse of the solution in the processes of desorption of phosphates from anionite (reaction 2).

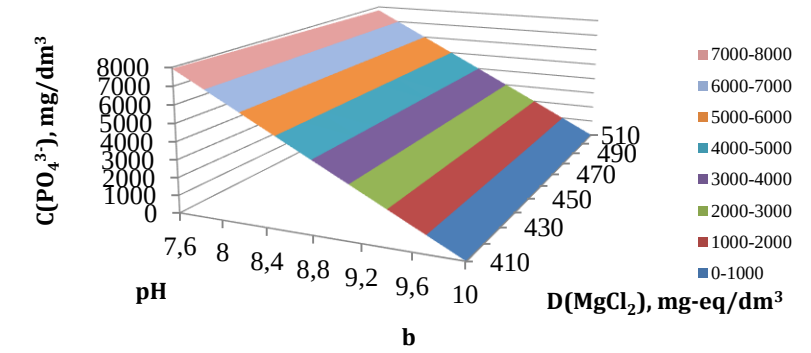
$$(NH_4)_3PO_4 + MgCl_2 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NH_4Cl \quad (2)$$

The efficiency of removing phosphates from the ammonium chloride solution largely depends on the pH and it increases with increasing pH up to 9.0. When the solution was adjusted to pH 9.0 with ammonia, almost complete removal of phosphate from the solution was achieved. Precipitation of struvite in the form of sediment occurred most effectively when magnesium chloride was added in a stoichiometric amount (Fig. 3, Fig. 4).

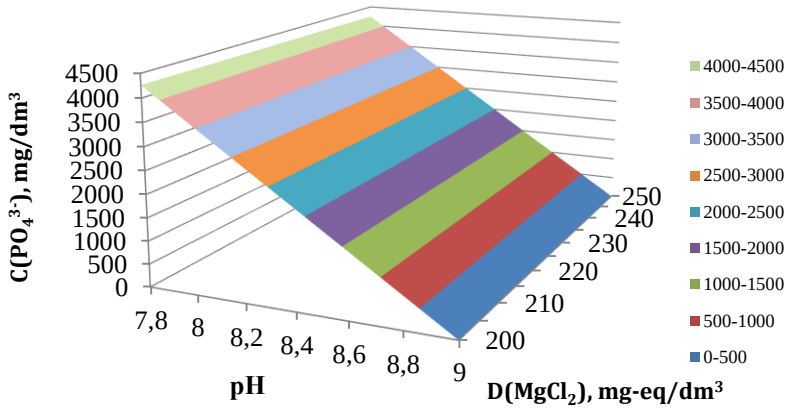


a

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 61-71

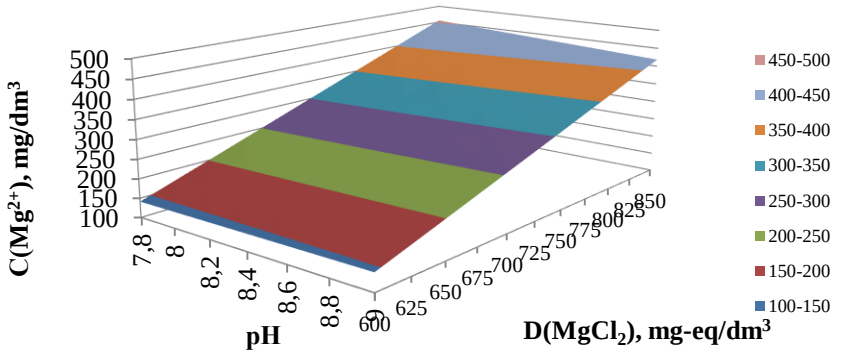


b

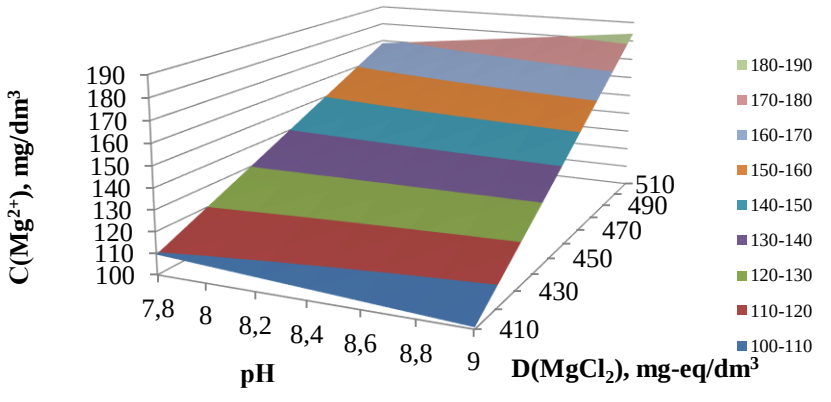


c

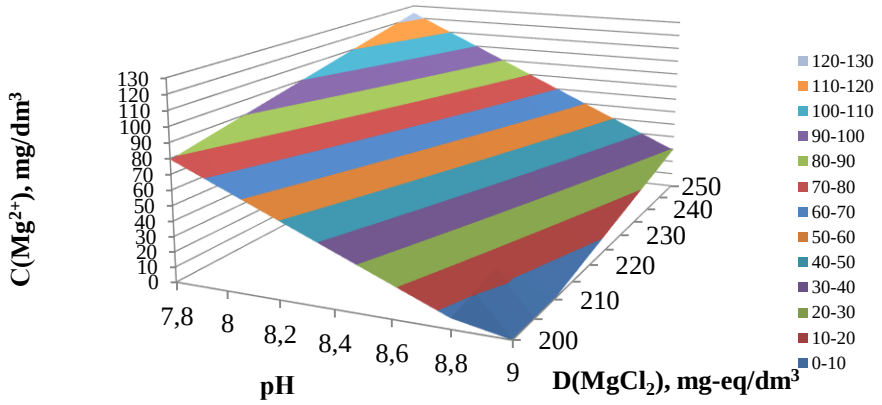
Fig. 3. The dependence of the residual concentration of phosphates on the consumption of magnesium chloride during the treatment of an ammonium phosphate solution containing 50 (a), 60 (b) and 80 (c) g/dm³ of ammonium chloride



a



b



c

Fig. 4. The dependence of the residual concentration of magnesium on the consumption of magnesium chloride during the treatment of an ammonium phosphate solution containing 50 (a), 60 (b) and 80 (c) g/dm³ of ammonium chloride

At a 1:1 molar ratio of $(NH_4)_3PO_4$ and $MgCl_2$, nearly total precipitation of struvite occurs. At the same time, almost no magnesium remains in the solution, so this solution should be used for repeated regeneration of anionite in phosphate form.

The efficiency of removing phosphates from the solution depends on the pH of the medium. Phosphates were planted inefficiently at pH 8. Increasing pH to 9 allows reducing residual phosphate concentrations to < 1 mg/dm³. While treating solutions with magnesium chloride at pH=9, with an increase in the concentration of ammonium phosphate in the regeneration solutions, an increase in the residual concentrations of magnesium ions is observed to fairly high values. This makes their reuse impossible, as it will lead to the formation of sediments in the anionite pores. Increasing the pH to 9÷10 allows simultaneous effective removing the both phosphates and magnesium ions from the solution.

Conclusions

To create waste-free processes, the method of extracting phosphates from water using AV-17-8 anionite and its regeneration was proposed, which will allow extracting phosphates in the form of mineral fertilizers and repeatedly using regeneration solutions.

While evaluating the efficiency of ion exchange extraction of phosphates on highly basic anionite, it was established that AV-17-8 sorbs phosphate anions quite effectively while using in both Cl^- and OH^- forms.

It was established that highly basic anionite in chloride and basic form is suitable for removing phosphates from water. It is shown that the capacity of the anionite practically does not depend on the form of the ionite. It strongly depends on the presence of competing ions, in particular sulfates, therefore, the method is appropriate only for concentrations of sulfates < 50 mg/dm³.

It was established that complete desorption of phosphates from anionite can be achieved using solutions of 10 % NH_4Cl, 15 % NaCl, 6 % Na_2CO_3, 7 % KOH, 6 % $(NH_4)_2SO_4$. The spent regeneration solutions are promising for the production of liquid fertilizers.

Treatment of the ammonium chloride solution with a stoichiometric amount of magnesium chloride makes it possible to restore and reuse the regeneration solution and obtain struvite. Increasing the pH of the solution from 8 to 9÷10 makes it possible to increase the efficiency of phosphate precipitation from the solution in the form of struvite. Increasing the consumption of magnesium practically does not affect the process, so, the efficiency of phosphate precipitation improves, but not significantly.

References

[1] Mitchenko, T., Kosogina, I., Kyrii, S. (2019). The local solutions for water security in Ukraine. *Physical and Cyber Safety in Critical Water Infrastructure*, 99–105. doi: 10.3233/NICSP190044

[2] Trus, I., Gomelya, N., Halysh, V., Radovenchyk, I., Stepova, O., Levytska, O. (2020). Technology of the comprehensive desalination of wastewater from mines. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3/6 (105), 21–27. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206443

[3] Remeshevska, I., Trokhymenko, G., Gurets, N., Stepova, O., Trus,I., Akhmedova, V. (2021). Study of the Ways and

Methods of Searching Water Leaks in Water Supply Networks of the Settlements of Ukraine.*Ecol. Eng. Environ. Technol.*, *22*(4), 14–21. https://doi.org/10.12912/27197050/137874

[4] Zhang, X., Yi, Y., Yang, Z. (2020). Nitrogen and phosphorus retention budgets of a semiarid plain basin under different human activity intensity. *Science of The Total Environment*, *703*, 134813. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134813

[5] Zhao, Z., Qin, W., Bai, Z., & Ma, L. (2019). Agricultural nitrogen and phosphorus emissions to water and their mitigation options in the Haihe Basin, China. *Agricultural Water Management*, *212*, 262–272.https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.09.002

[6] Wang, M., Wang, Y., Li, Y., Liu, X., Liu, J., & Wu, J. (2020). Natural and anthropogenic determinants of riverine phosphorus concentration and loading variability in subtropical agricultural catchments. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *287*, 106713. https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.106713

[7] Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8. https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008

[8] Azam, H. M., Alam, S. T., Hasan, M., Yameogo, D. D. S., Kannan, A. D., Rahman, A., & Kwon, M. J. (2019). Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(20), 20183-20207.https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y

[9] Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. (2018). Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study. *Water resources research*, *54*(1), 345-358.https://doi.org/10.1002/2017WR020448

[10] Wang, Y., Li, Y., Liu, X., Liu, F., Li, Y., Song, L., ... & Wu, J. (2014). Relating land use patterns to stream nutrient levels in red soil agricultural catchments in subtropical central China. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(17), 10481-10492.https://doi.org/10.1007/s11356-014-2921-9

[11] Clément, F., Ruiz, J., Rodríguez, M. A., Blais, D., & Campeau, S. (2017). Landscape diversity and forest edge density regulate stream water quality in agricultural catchments. *Ecological indicators*, *72*, 627-639.https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.09.001

[12] https://www.davr.gov.ua/news/pro-skidi-v-poverhnevi-vodni-obyekti-fosfativ-u-skladi-zvorotnih-stichnih-vod-na-osnovi-danih-derzhavnogo-obliku-vodokoristuvannya-u-2019-roci

[13] Bacelo, H., Pintor, A. M., Santos, S. C., Boaventura, R. A., & Botelho, C. M. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, *381*, 122566.https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566

[14] Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, *197*, 768–781. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098

[15] Li, K., Liu, Q., Fang, F., Luo, R., Lu, Q., Zhou, W., ... &Ruan, R. (2019). Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: A review. *Bioresource technology*, *291*, 121934. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121934

[16] Cichy, B., Kużdżał, E., &Krztoń, H. (2019). Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. *Journal of environmental management*, *232*, 421–427. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.072

[17] Shewa, W. A., &Dagnew, M. (2020). Revisiting chemically enhanced primary treatment of wastewater: a review. Sustainability, *12*(15), 5928. https://doi.org/10.3390/su12155928

[18] Hashim, K. S., Idowu, I. A., Jasim, N., Al Khaddar, R., Shaw, A., Phipps, D., Aljefery, M. H. (2018). Removal of phosphate from River water using a new baffle plates electrochemical reactor. *Methods X*, *5*, 1413–1418. https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.10.024

[19] Yu, S., Liu, S., Yao, X., & Ning, P. (2022). Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by current stimulation coupled with anaerobic digestion. *Chemosphere*, 133661. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133661

[20] Chan, C., Guisasola, A., Baeza, J. A. (2020). Living on the edge: Prospects for enhanced biological phosphorus removal at low sludge retention time under different temperature scenarios. *Chemosphere*, 258, 127230. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127230

[21] Gebremariam, S. Y., Beutel, M. W., Christian, D., Hess, T. F. (2011). Research advances and challenges in the microbiology of enhanced biological phosphorus removal—a critical review. *Water Environment Research*, *83*(3), 195–219. https://doi.org/10.2175/106143010X12780288628534

[22] Guisasola, A., Chan, C., Larriba, O., Lippo, D., Suárez-Ojeda, M. E., &Baeza, J. A. (2019). Long-term stability of an enhanced biological phosphorus removal system in a phosphorus recovery scenario. *Journal of Cleaner Production*, *214*, 308–318. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.220

[23] Izadi, P., Izadi, P., Eldyasti, A. (2020). Design, operation and technology configurations for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *19*(3), 561–593.https://doi.org/10.1007/s11157-020-09538-w

[24] Zou, H., Wang, Y. (2016). Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled

with crystallization. *Bioresource technology*, *211*, 87–92. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.073

[25] Wang, B., Lian, G., Lee, X., Gao, B., Li, L., Liu, T., Zheng, Y. (2020). Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water. *Chemosphere*, *238*, 124684. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124684

[26] Goscianska, J., Ptaszkowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R., Franus, W. (2018). Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of colloid and interface science*, *513*, 72–81. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.003

[27] Halysh, V., Trus, I., Nikolaichuk, A., Skiba, M., Radovenchyk, I., Deykun, I., Vorobyova, V., Vasylenko, I., Sirenko, L. (2020). Spent Biosorbents as Additives in Cement Production. *Journal of Ecological Engineering*, *21*(2), 131–138. https://doi.org/10.12911/22998993/116328

[28] Halysh, V., Trus, I., Gomelya, M., Trembus, I., Pasalskiy, B., Chykun, N., Trokhymenko, G., Remeshevska I. (2020). Utilization of Modified Biosorbents Based on Walnut Shells in the Processes of Wastewater Treatment from Heavy Metal Ions. *Journal of Ecological Engineering*, 21(4), 128–133.10.12911/22998993/119809

[29] Pokhrel, M. R., Poudel, B. R., Aryal, R. L., Paudyal, H., Ghimire, K. N. (2019). Removal and recovery of phosphate from water and wastewater using metal-loaded agricultural waste-based adsorbents: a review. *Journal of Institute of Science and Technology*, *24*(1), 77–89. https://doi.org/10.3126/jist.v24i1.24640

[30] Trus, I., Gomelya, M., Levytska, O., Pylypenko, T. (2022). Development of Scaling Reagent for Waters of Different Mineralization. *Ecol. Eng. Environ. Technol.*, 4, 81–87. https://doi.org/10.12912/27197050/150201

[31] Trus, I., Gomelya, M., Skiba, M., Pylypenko, T., Krysenko, T. (2022). Development of Resource-Saving Technologies in the Use of Sedimentation Inhibitors for Reverse Osmosis Installations. *J. Ecol. Eng.*, *23*(1), 206–215. https://doi.org/10.12911/22998993/144075

[32] Trus, I., Radovenchyk, I., Halysh, V., Skiba, M., Vasylenko, I., Vorobyova, V., Hlushko, O., Sirenko, L. (2019). Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water. *Journal of Ecological Engineering*, *20*(8), 107–113. https://doi.org/10.12911/22998993/110767

[33] Wang, X. X., Wu, Y. H., Zhang, T. Y., Xu, X. Q., Dao, G. H., Hu, H. Y. (2016). Simultaneous nitrogen, phosphorous, and hardness removal from reverse osmosis concentrate by microalgae cultivation. *Water research*, 94, 215–224. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.062

[34] Luo, W., Hai, F. I., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., Yamamoto, K., Nghiem, L. D. (2016). Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor–reverse osmosis system. *Bioresource technology*, *200*, 297–304. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.029

[35] Li, X., Shen, S., Xu, Y., Guo, T., Dai, H., & Lu, X. (2021). Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review. *Science of The Total Environment*, *767*, 144346.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144346

[36] Trus, I., Gomelya, M., Skiba, M., Vorobyova, V. (2021). Promising method of ion exchange separation of anions before reverse osmosis. *Archives of Environmental Protection*, 47(4), 93–97. https://doi.org/10.24425/aep.2021.139505

[37] Trus I. (2022). Optimal conditions of ion exchange separation of anions in low-waste technologies of water desalination. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(3), 550–558. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2022-3/14_21-57_br_3_pp_550-558.pdf

[38] Trus I., Gomelya M. (2022). Low-waste technology of water purification from nitrates on highly basic anion exchange resin. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(4), 765–772. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2022-4/14_21-93_br4_2022_pp765-772.pdf

[39] Beaudry, J. W., Sengupta, S. (2021). Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid (Cu^{2+}). *Water Environment Research*, *93*(5), 774–786. https://doi.org/10.1002/wer.1469

[40] Guida, S., Rubertelli, G., Jefferson, B., Soares, A. (2021). Demonstration of ion exchange technology for phosphorus removal and recovery from municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *420*, 129913. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129913

[41] Pinelli, D., Bovina, S., Rubertelli, G., Martinelli, A., Guida, S., Soares, A., Frascari, D. (2022). Regeneration and modelling of a phosphorous removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater. *Chemosphere*, *286*, 131581. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131581

[42] Williams, A. T., Zitomer, D. H., Mayer, B. K. (2015). Ion exchange-precipitation for nutrient recovery from dilute wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *1*(6), 832–838. https://doi.org/10.1039/C5EW00142K

[43] Chowdhury, R. B., Moore, G. A., Weatherley, A. J., & Arora, M. (2017). Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. *Journal of Cleaner Production*, *140*, 945–963. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.012

[44] Robles, Á., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Giménez, J. B., Seco, A. (2020). New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy. *Bioresource technology*, *300*, 122673. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122673

[45] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., ... &Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-

recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *45*(4), 336–384. https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531

[46] Sarvajayakesavalu, S., Lu, Y., Withers, P. J., Pavinato, P. S., Pan, G., Chareonsudjai, P. (2018). Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. *Ecosystem health and sustainability*, *4*(2), 48–57. https://doi.org/10.1080/20964129.2018.1460122

[47] Amann, A., Zoboli, O., Krampe, J., Rechberger, H., Zessner, M., &Egle, L. (2018). Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, *130*, 127–139. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.002

[48] Kataki, S.; West, H.; Clarke, M.; Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources Conservation and Recycling, 107*, 142–156. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009

[49] Li, B., Huang, H. M., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, Y. F., Wang, G. Q., Young, B. R. (2019). Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors. *Journal of environmental management*, *248*, 109254. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009

[50] Corre, K. S. Le, Valsami-Jones, E., Hobbs,P. & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review.*Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *39*(6), 433–477.https://doi.org/10.1080/10643380701640573

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 72-81

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 664:631:577: [635.655:664.696.3]

INFLUENCE OF EXTRACTION PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF SUBCRITICAL WATER EXTRACTS OF SOYBEAN MEAL

Valerii O. Sukmanov[1], Olena V. Kovalchuk*[2]

[1]Poltava State Agrarian University, st. Frying pans 1/3, Poltava, 36003, Ukraine

[2]State Biotechnological University, st. Alchevskikh, 44, Kharkiv, 63000, Ukraine

Received 23 February 2023; accepted 2 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The work is devoted to the study of the process of subcritical water extraction of soybean meal and the influence of extraction parameters on the properties of liquid and dry extracts. The aim of the study is to establish the influence of the parameters of the process of subcritical water extraction (temperature: 120–160 °C, duration of extraction: 5...15 min, hydromodulus: 1 : 15...25) on the properties of liquid and dry extracts of soybean meal and their optimal values. An empirical method was used to establish the nature of the dependence of the indicators of extracts on the parameters of the extraction process. It is assumed that in the studied ranges of extraction parameters, the dependence of the extract indicators corresponds to a quadratic model. To determine the coefficients of the interpolation model, it was planned to conduct a fractional-factorial experiment 3^{3-1} on an orthogonal compositional plan of the 2nd order. Liquid extracts were obtained in a laboratory facility based on a high pressure reactor. Dry extracts were obtained by evaporation. For liquid extracts, the pH and solids content were determined. For dry extracts, the content of minerals, residual water, protein, and isoflavones was determined. Extracts were analyzed by instrumental methods in accordance with the requirements of the State Pharmacopoeia of Ukraine using modern equipment. On the basis of the results obtained, the coefficients of quadratic interpolation models were established, the analysis of which made it possible to establish the optimal extraction parameters that ensure the maximum values of the extracts. It was found that in the studied ranges of duration and temperature of extraction, the content of solids in liquid extracts and protein in dry extracts have maxima, however, their value increased monotonously with an increase in the proportion of water in the extraction mixture. The content of mineral substances had a maximum only in temperature, and isoflavones in the duration of extraction. The results obtained can be used to improve the technology for obtaining protein soy concentrates and isolates using the method of subcritical water extraction. Due to the environmental friendliness of this extraction technology, the obtained extracts can be directly used to increase the nutritional value of various food products.

Keywords: extraction; subcritical water; biologically active substances; extract; soybean meal.

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ЕКСТРАГУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ СУБКРИТИЧНИХ ВОДНИХ ЕКСТРАКТІВ СОЄВОГО ШРОТУ

Валерій О. Сукманов[1], Олена В. Ковальчук*[2]

[1]Полтавський державний аграрний університет, вул. Сковороди 1/3, м. Полтава, 36003, Україна

[2]Державний біотехнологічний університет, вул. Алчевських, 44, м. Харків, 63000, Україна

Анотація

Робота присвячена дослідженню процесу екстрагування субкритичною водою соєвого шроту та впливу параметрів екстрагування на властивості рідких та сухих екстрактів. Метою дослідження є встановлення впливу параметрів процесу субкритичного водного екстрагування (температура: 120–160 °C, тривалість екстрагування: 5...15 хв, гідромодуль: 1 : 15...25) на властивості рідких та сухих екстрактів соєвого шроту та їх оптимальних значень. Характер залежності показників екстрактів від параметрів процесу екстрагування встановлено емпірично. Для визначення коефіцієнтів інтерполяційної моделі було заплановано проведення дробнофакторного експерименту 3^{3-1} за ортогональним композиційним планом 2-го порядку. Рідкі екстракти отримано на лабораторній установці на базі реактора високого тиску. Сухі екстракти отримували методом випарювання. Для рідких екстрактів визначали pH та вміст сухих речовин. Для сухих екстрактів визначали вміст мінеральних речовин, залишкової води, білку та ізофлавонів. Аналіз екстрактів виконували за інструментальними методиками відповідно до вимог Державної фармакопеї України, із використанням сучасного обладнання. Встановлено коефіцієнти квадратичних інтерполяційних моделей, аналіз яких дозволив встановити оптимальні параметри екстрагування. Встановлено, що на досліджуваних діапазонах тривалості та температури екстрагування вміст сухих речовин у рідких екстрактах та вміст білка у сухих екстрактах мають максимуми, величина яких монотонно зростає зі збільшенням частки води в екстракційній суміші. Вміст мінеральних речовин мав максимум лише за температурою, а ізофлавонів – за тривалістю екстрагування. Отримані результати можуть бути використані при удосконаленні технології отримання соєвих білкових концентратів та ізолятів із застосуванням методу субкритичного водного екстрагування.

Ключові слова: екстрагування; субкритична вода; біологічно активні речовини; екстракт; соєвий шрот.

**Corresponding author: e-mail address: olena.vs.kovalchuk@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi 10.15421/jchemtech.v31i1.274376

Вступ

Соєвий шрот (СШ) є побічним продуктом виробництва соєвої олії і містить велику кількість поживних та цінних біологічно активних речовин (БАР): білки, вуглеводи, ізофлавони, стерини, сапоніни, харчові волокна тощо. Виділення таких речовин, зокрема білку й ізофлавонів, та збагачення ними продуктів харчування має важливе значення в процесі створення позбавлених тваринних білків повноцінних дієтичних продуктів [1], що знижують ризик розвитку ряду хвороб [2]. Зважаючи на те, що Україна є одним із значних виробників соєвої олії, зазначене використання СШ потенційно може мати більший за звичне використання СШ як концентрованого корму економічний ефект.

Одним із перспективних сучасних видів екстрагування широкого кола харчових речовин із рослинної сировини є субкритична водна (СКВ) екстракція. Вона передбачає проведення екстрагування за підвищеної (100…374 °C) температури та надлишкового тиску (до 22.4 МПа). У субкритичному стані знижується в'язкість та зростає коефіцієнт дифузії води разом зі збереженням її високої розчинюючої здатності [3]. Зниження діелектричної константи та полярності приводить до більшої розчинності неполярних речовин, збільшення масопередачі та посилення властивостей води як розчинника [4]. За таких властивостей вода в субкритичному стані є відмінним екстрагентом, що поєднує у собі екологічність та низьку вартість [5].

Високу ефективність СКВ екстракції для вилучення різних БАР з рослинної сировини засвідчують численні результати досліджень, узагальненню яких присвячено огляди [4–6]. У ряді робіт показана ефективність СКВ екстрагування поліфенолів із різної рослинної сировини: з яблучних вичавок [7], знежирених апельсинових шкірок [3], з лушпиння цибулі [8], виноградних вичавок [9], водоростей [10], соєвої окари [11–13].

СКВ екстрагування поліфенолів та вуглеводів із соєвої окари на діапазоні температур 160…230 °C за тривалості 10 *хв* досліджено у [11], де отримано ріст виходу поліфенолів до 220 °C із подальшим зниженням. Однак у сучасніших роботах [12; 13] у діапазоні 120…160 °C максимум виходу поліфенолів із соєвої окари отримано за суттєво нижчої температури – 146.23 °C, за тривалості ≈ 214 хв. Для діапазону температур 20…95 °C у [14] показано відсутність впливу температури на вихід поліфенолів в процесі екстрагуванні соєвої окари.

Значна температурна стійкість поліфенолів [15] дозволяє проводити процес СКВ екстрагування за високих температур. Однак білки за підвищених температур можуть деградувати через гідроліз та реакцію Майяра. Остання в процесі СКВ екстрагування є негативним явищем, натомість гідроліз білків може бути використаний для отримання амінокислот із відходів агарного виробництва [6], наприклад, з пір'я [16] та панцирів крабів [17]. Також СКВ обробка дозволяє покращити властивості білків, наприклад розчинність та піноутворення зеїнових білків [18] і біодоступність рослинного білку [19] через руйнування інгібіторів протеїназ.

У ряді робіт для різних видів сировини встановлено зростання виходу білку до екстракту за підвищених температур СКВ екстрагування. У роботі [20] для знежирених рисових висівок максимальний вміст білку в СКВ екстрактах отримано за 200 °C, а у роботі [21] для соєвої окари – за 260 °C. Для СШ у роботі [22] максимальний вихід білку в процесі СКВ екстрагування отримано за параметрів: 200 °C, 30 хв, 1 : 5, а в роботі [23] за – 225 °C, 5 хв. У [24] на діапазоні температур 66…234 °C отримано постійний ріст вмісту білку в екстракті. Однак у [25] для соєвої окари вже за 80 °C та у [26] для яєчних білків на діапазоні 90…120 °C виявлено погіршення розчинності через агрегацію білкових молекул. Також наведені у [23] фото показують, що за температури >175 °C екстракти СШ мають темно-коричневий колір в наслідок інтенсивного протікання реакції Майяра, що вказує на недоцільність екстрагування білку із СШ за вищих температур.

Наведене вище показує, що на даний час проводиться інтенсивна наукова розробка СКВ екстрагування як ефективного методу вилучення БАР з аграрної сировини різного походження. Однак недостатньо дослідженим залишається вплив параметрів СКВ екстрагування на властивості екстрактів СШ та їх оптимальні значення, що є важливим та актуальним для харчової промисловості.

Метою даного дослідження є встановлення впливу параметрів процесу екстрагування субкритичною водою (температура: 120…160 °C, тривалість екстрагування: 5…15

хв, гідромодуль: 1 : 15…25) на властивості рідких та сухих екстрактів соєвого шроту та їх оптимальні значення.

У роботах [27] та [28] авторами висвітлені результати першого повтору експериментальних досліджень залежностей вмісту ізофлавонів та білку в СКВ екстрактах СШ від температури, тривалості процесу екстрагування та гідромодуля екстракційної суміші. У цій роботі наведено результати повного циклу досліджень впливу параметрів екстрагування на властивості СКВ екстрактів СШ: pH, вміст сухих речовин, золи, залишкової води, білку та ізофлавонів.

Експериментальна частина

Матеріали та обладнання. У якості зразків для дослідження використовували СШ виробництва ООО Глобинський переробний завод (м. Глобино, Полтавська обл., Україна). Екстрагент – дистильована вода. Екстракти отримували на лабораторному реакторі високого тиску РВД-2-500 (НПП «УКРОРГСИНТЕЗ», м. Київ, Україна) з магнітною мішалкою з підігрівом платформи PIBA – 04.3 (НПО «Оргсінтез», Україна) та компресором високого тиску «PCP ELECTRIC AIR» (Китай), аналогічно [8]. Екстракт відділяли від твердого залишку методом вакуумної фільтрації із використанням насосу Камовського, колби Бунзена, фільтр-паперу марки Ф (чорна стрічка). Екстракти висушували із використанням сушильної шафи Memmert UF 30.

Для аналізу екстрактів використовували: pH-метр SevenCompact pH/Ion S220, аналітичні ваги XPE105 Mettler Toledo, електронні ваги XPR6002SDR/A, сушильну шафу Memmert UF 30, муфельну піч Nabertherm LT5/12, титратор автоматичний Excellence T5, аналізатор TOC-L CSH з приставкою TNM-L для визначення загального органічного вуглецю та азоту, аплікатор ТШХ Nanomat 4 та спектрофотометр UV-1800.

План експерименту. У якості досліджуваних параметрів процесу СКВ екстрагування СШ, що впливають на досліджувані властивості екстракту (pH, вміст сухих речовин, золи, білку та ізофлавонів) були обрані: температура процесу (T), тривалість екстрагування (t) та гідромодуль ($1{:}C_w$) екстракційної суміші. Зроблено припущення, що на досліджуваних діапазонах параметри екстрагування пов'язані із показниками екстракту (Y) у межах квадратичної інтерполяційної моделі:

$$Y = b_{n0} + b_{n1}T + b_{n2}t + b_{n3}C_w + b_{n4}T^2 + b_{n5}t^2 + b_{n6}{C_w}^2 + \left[b_{n7}Tt \vee b_{n7}TC_w \vee b_{n7}tC_w\right], \quad (1)$$

де $b_{n0},\ldots,b_{n7}$ – коефіцієнти моделі для натуральних значень факторів.

Модель (1) містить вісім незалежних коефіцієнтів, що враховують основні лінійні та квадратичні ефекти впливу факторів і один із парних ефектів їх взаємодії. Остаточний вигляд моделі для кожної характеристики екстракту було встановлено за результатами статистичної оцінки вагомості ефектів.

Для визначення невідомих коефіцієнтів рівнянь (1) було заплановано проведення дробнофакторного експерименту 3^{3-1} за ортогональним композиційним планом 2-го порядку (табл. 1).

Table 1

Experimental plan for factors in natural and normalized form

Таблиця 1

План експерименту для факторів у натуральному й нормованому вигляді

№ досл.	Фактори процесу					
	в натуральному вигляді			у кодованому та нормованому вигляді		
	T, °C	t, хв	C_w *	X_1	X_2	X_3
1	120	5	15	-1	-1	-1
2	120	10	25	-1	0	+1
3	120	15	20	-1	+1	0
4	140	5	25	0	-1	+1
5	140	10	20	0	0	0
6	140	15	15	0	+1	-1
7	160	5	20	+1	-1	0
8	160	10	15	+1	0	-1
9	120	5	15	+1	+1	+1

Згідно з прийнятим типу експерименту значення кодованих факторів пов'язані із натуральними значеннями факторів такими залежностями

$$X_1 = (T - T_m)/\Delta T,\ X_2 = (t - t_m)/\Delta t,\ X_3 = (C_w - C_{wm})/\Delta C_w, \quad (2)$$

де ΔT = 20 °C, Δt = 5 хв, ΔC_w = 5 – інтервали варіювання факторів у натуральному вигляді; T_m = 140 °C, t_m = 140 °C, ΔC_{mw} = 20 – середні значення факторів.

Підготовка зразків та методика проведення дослідження. Для СКВ екстрагування вихідну сировину (СШ) подрібнювали механічним методом і проводили розділення на фракції. Для проведення дослідів використовували фракцію 0.5…1 мм. Масу наважки відібраної фракції розраховували для кожного досліду з урахуванням визначеної вологості СШ для отримання необхідного гідромодуля.

Підготовлені для екстрагування наважки СШ заливали гарячою дистильованою водою (≈95 °C) у лабораторній тарі, перемішували до рівномірного змочування частинок і відразу встановлювали до камери реактору.

Екстрагування проводили за сталого надлишкового тиску (10±1 МПа) та постійного перемішування магнітною мішалкою (700 хв$^{-1}$). Вміст реактору нагрівався термоблоком до цільового значення температури T і після витримки протягом заданого часу t, вимикався. Суміш у реакторі охолоджувалась природнім чином до ≈95 °C, після чого її вилучали й відділяли рідкий екстракт від твердого залишку методом вакуумної фільтрації. Відділений рідкий екстракт природнім чином охолоджувався до кімнатної температури.

Отримані екстракти відрізнялись за кольором, який змінювався від кремового, для зразків отриманих за температури 120 °C, до темно-коричневого – за температури 160 °C. Насиченість кольору також зростала зі збільшенням тривалості процесу. Для зразків, отриманих за температури 160 °C, також відмічено запах горілого, що свідчить про накопичення продуктів реакції Майяра.

У роботі [23] СКВ екстрагування здійснювалось за вищих температур (до 250 °C), а інтенсивний коричневий колір екстрактів спостерігався лише за температур >175 °C. Таку відмінність інтенсивності реакції Майяра можна пояснити меншою тривалістю екстрагування та різким охолодженням реактору, про що окремо зазначено у роботі.

Водночас отримані у цьому дослідженні результати, як і результати в [23], вказують на існування гранично припустимої температури СКВ екстрагування з точки зору якості отримуваного екстракту й залежність такої температури від тривалості процесу.

Кожен дослід запланованого експерименту виконували у трьох повторах. Отримані рідкі екстракти зберігали у замороженому вигляді до моменту закінчення всього обсягу досліджень. У подальшому частину рідкого екстракту з кожного досліду відбирали для аналізу, решту висушували у шафі Memmert UF 30 (105 °C, 36 год), до отримання сухого залишку постійної маси.

Характеристики рідких і сухих СКВ екстрактів СШ та методики їх визначення. Для рідких екстрактів визначали показник pH та вміст сухих речовин (ВСР). Сухі екстракти аналізували на вміст золи (ВЗ), залишковий вміст води (ВВ), вміст білку (ВБ) та вміст суми ізофлавонів (ВІ). Вміст залишкової води визначався не як цільовий показник екстракту, а для подальшого визначення показників ВБ та ВІ.

Показники екстрактів визначали згідно вимог Державної фармакопеї України [29]. Застосовані методики та обладнання наведені у табл. 2.

Table 2

Methods and equipment for determining the indicators of extracts

Таблиця 2

Методи та обладнання для визначення показників екстрактів

Показник pH	[29] 2.2.3; pH-метр SevenCompact pH/Ion S220.
Вміст сухих речовин	[29] 2.8.16; аналітичні ваги XPE105 Mettler Toledo, суш. шафа Memmert UF 30.
Масова частка золи	[29] 2.4.16; XPE105 Mettler Toledo, Memmert UF 30, муф. піч Nabertherm LT5/12.
Вміст залишкової води	[29] 2.5.12 – метод кулонометричного титрування по Карлу Фішеру; XPE105 Mettler Toledo, титратор автоматичний Excellence T5
Вміст білку	[29] 2.5.33 – метод каталітичного окиснення з хемілюмінесцентним детектуванням; аналізатор TOC-L CSH з приставкою TNM-L.
Вміст ізофлавонів	[29] 2.2.25 – метод абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовому та видимому діапазоні; XPE105 Mettler Toledo, електронні ваги XPR6002SDR/A, аплікатор ТШХ Nanomat 4, спектрофотометр UV-1800.

Методика визначення вмісту сухих речовин. До попередньо зваженого (m_1) плоскодонного бюкса діаметром 50 мм і заввишки близько 30 мм поміщали наважку 2.0000 г рідкого екстракту, після чого бюкс із зразком зважували (m_2). Зразок випарювали до сухого стану на водяній бані й висушували за температури 100…105 °С протягом 3 год у сушильній шафі. Зразок охолоджували у ексикаторі над оксидом фосфору (V) або безводним силікагелем і зважували (m_3).

Вміст сухих речовин $C_{d,m}$ зразка рідкого екстракту визначали за формулою:

$$C_{d.m} = (m_3 - m_1)/(m_2 - m_1) \cdot 100, \%. \quad (3)$$

Методика визначення масової частки золи. Порцеляновий тигель прожарювали протягом 30 хв у муфельній печі, охолоджували у ексикаторі та зважували (m_1). До підготовленого тигля поміщали 1.0000 г порошку сухого екстракту і рівномірно розподіляли на дні тигля, після чого тигель зі зразком зважували (m_2). Далі тигель зі зразком висушували за температури 100…105 °С протягом 1 год, після чого декілька разів прожарювали у муфельній печі за температури 600±25 °С до сталої маси (m_3).

Після кожного прожарювання тигель охолоджували в ексикаторі. Під час прожарювання у тиглі не допускали появи полум'я. Якщо після тривалого спалювання зола містила темні частинки, вміст тигля переносили гарячою водою на беззольний фільтр і спалювали залишок на фільтрі разом з фільтрувальним папером. Фільтрат об'єднували з золою, випарювали до сухого залишку і відпалювали до сталої маси.

Вміст золи у зразку шроту визначали за формулою:

$$C_{a.e} = (m_3 - m_1)/(m_2 - m_1) \cdot 100, \%. \quad (4)$$

Методика визначення вмісту залишкової води. Наважку, 0. г здрібненого на тонкий порошок сухого екстракту, змішували із сумішшю розчинників: безводного метанолу та формаміду (50 : 50) з температурою 45±5 °С і суспензували протягом 5 хв. Далі вимірювали вміст води ($W_{d,e}$) із використанням автоматичного титратора.

Методика визначення вмісту білку. Для аналізу готували випробуваний розчин досліджуваного сухого екстракту СШ та три розчини порівняння.

Для приготування випробовуваного розчину наважку сухого екстракту масою m (≈100.0 мг) поміщали у термостійку мірну колбу місткістю 100 мл та обережно суспензували у 5.0 мл сульфатної кислоти (так, щоб часточки екстракту були покриті сульфатною кислотою та не прилипали до стінок колби вище рівня кислоти). Колбу разом із вмістом нагрівали на киплячій водяній бані протягом 15 хв, після чого до вмісту колби обережно, по краплям додавали концентрований розчин гідроген пероксиду до розчинення частинок екстракту та знебарвлення одержаного розчину. У подальшому розчин охолоджували і обережно змішували з 60 мл води, знову охолоджували і доводили об'єм розчину до позначки водою та перемішували.

У якості розчинів порівняння використовували розчини кофеїну різної концентрації із відомим вмістом азоту. Для їх приготування розраховану масу кофеїну (розчин 1 – 43.3 мг, розчин 2 – 86.7 мг, розчин 3 – 173,3 мг), висушеного за температури 105 °С протягом 1 год, поміщали у мірну колбу місткістю 500 мл і розчиняли у 300 мл води, доводили до позначки тим самим розчинником і перемішували. Концентрація азоту (C_N) у розчинах порівняння: C_N = 26.52, 51.65, 100.1 мг/л, відповідно.

Визначення вмісту загального азоту проводили на аналізаторі визначення загального органічного вуглецю з приставкою для визначення загального азоту з каталітичним окисненням і хемілюмінесцентним детектуванням.

У ході аналізу розчини порівняння та випробовуваний розчин по 50 мкл інжектувались однакову кількість разів (n = 8) до вимірювальної комірки аналізатора, де проходить вимірювання електропровідності вихідного розчину та розчину після окиснення під дією жорсткого ультрафіолету. Аналізатор у автоматичному режимі визначає площі піків графіків для кожної інжекції й розраховує їх середнє значення $S_{gr.m}$. Для кожної інжекції визначається відносне стандартне відхилення (RSD). Для кількості інжекцій n = 8 значення RSD (%) не має перевищувати 1.69.

На основі значень $S_{gr.m}$ та C_N для розчинів порівняння отримали рівняння стандартної кривої як лінійну регресію отриманих даних:

$$C_N = 0{,}1554352653 S_{gr.m} - 2{,}101182891. \quad (5)$$

Із використанням (5) на основі результатів аналізу випробуваних розчинів екстракту, за одержаними значеннями $S_{gr.m}$, отримували значення концентрації азоту C_N. За

значеннями C_N визначали вміст білку у зразках екстрактів:

$$C_{p.e} = k_p 1000 C_N / (100m - mW_{d.e}), \%, \quad (6)$$

де m – маса наважки сухого екстракту СШ, мг; $W_{d.e}$ – вміст води у наважці, %; k_p – коефіцієнт перерахунку вмісту азоту на білок (k_p = 6.25 згідно з ДСТУ 7169:2010).

Методика визначення вмісту ізофлавонів. Порошок сухого екстракту просіювали крізь сито номер 180 для видалення крупних частинок і з отриманої фракції формували наважки масою m (≈80.0 мг). Наважку екстракту засипали до круглодонної колби місткістю 100 мл, додавали 60 мл води і нагрівали протягом 30 хв на водяній бані. Після цього розчин охолоджували під проточною водою і переносили до мірної колби місткістю 100.0 мл. Круглодонну колбу ополіскували водою і промивні води переносили у мірну колбу й доводили об'єм розчину водою до позначки. Розчин перемішували й фільтрували крізь мембранний PTFE (політетрафторетилен) гідрофільний фільтр діаметром 25 мм з розміром пор 0.45 мм, відкидаючи перші 5 мл фільтрату.

Фільтрат у обсязі 2.0 мл заливали до мірної колби місткістю 25 мл і додавали 1.0 мл фосфорно-молібденово-вольфрамового реактиву та 10.0 мл води. Об'єм розчину доводили до позначки розчином натрію карбонату (290 г/л) та перемішували. Через 30 хв після приготування вимірювали оптичну густину (A) розчину за довжини хвилі світла 762 нм, використовуючи як компенсаційний розчин воду.

Як розчин порівняння використовували розчин галової кислоти. Для його приготування наважку галової кислоти масою m_0 (≈75.0 мг) поміщали у мірну колбу місткістю 100.0 мл і розчиняли у 70 мл води. Доводили об'єм до позначки, після чого 5.0 мл розчину поміщали у мірну колбу місткістю 100.0 мл. Розчин змішували з 60.0 мл води і доводили об'єм до позначки та перемішували.

Одержаний розчин в об'ємі 2.0 мл заливали до мірної колби місткістю 25.0 мл і додавали 1.0 мл фосфорно-молібденово-вольфрамового реактиву та 10.0 мл води. У подальшому об'єм розчину доводили до позначки розчином натрію карбонату (290 г/л) та перемішували. Через 30 хв після приготування розчину вимірювали його оптичну густину (A_0) за довжини хвилі 762 нм.

Суму ізофлавонів визначали у перерахунку на безводну галову кислоту:

$$C_{if.e} = \left(A_s m_0 C_{h.a} (100 - W_{h.a})\right) / \left(20 A_0 m (100 - W_{d.e})\right). \quad (7)$$

де A_s, A_0 – оптична густина випробовуваного розчину та розчину порівняння, відповідно; m_0 – маса наважки галової кислоти, мг; m – маса наважки екстракту, мг; $C_{h.a}$ – вміст основної речовини у галовій кислоті (99.71 %); $W_{h.a}$ – вміст води у галовій кислоті, %; $W_{d.e}$ – вміст води у наважці зразка, %.

Для кожного зразку екстракту всі типи аналізів виконували у двох повторах і як результат аналізу приймали середнє арифметичне значення отриманих величин показника. Середні, за повторами експерименту, значення отриманих показників екстрактів наведені у табл. 3.

Table 3

Analysis results of liquid and dry SCW extracts of soybean meal

Таблиця 3

Результати аналізу рідких та сухих СКВ екстрактів СШ

№ досл.	Параметри процесу			Характеристики екстракту					
				Рідкі екстракти		Сухі екстракти			
	T, °C	t, хв	C_w*	pH	ВСР	ВЗ	ВВ	ВБ	ВІ
				од.	$C_{d.m.j}$,%	$C_{a.e.j}$,%	$W_{d.e.j}$,%	$C_{p.e.j}$,%	$C_{if.e.j}$,%
1	120	5	15	6.36	3.69	8.01	0.73	40.60	1.61
2	120	10	25	6.40	2.47	7.42	0.73	43.05	1.35
3	120	15	20	6.35	2.76	9.39	0.66	39.37	1.22
4	140	5	25	6.31	2.69	7.47	0.85	48.59	1.65
5	140	10	20	6.29	3.51	8.90	1.25	46.86	1.61
6	140	15	15	6.00	4.40	9.22	0.98	39.91	2.15
7	160	5	20	5.58	3.59	8.35	1.13	43.03	2.84
8	160	10	15	5.45	4.40	8.79	1.07	42.40	3.50
9	120	5	15	5.29	2.93	9.49	1.20	40.76	3.12
	$\sum \sigma_i^2 \times 10^{-2}$			6.1400	8.8843	26.1318	–	864.3653	0.1335
	$\sigma^2 \times 10^{-2}$			0.6822	0.9871	2.9035	–	96.0406	0.0148
	$\sigma_{i\max}^2 \times 10^{-2}$			2.2800	3.5930	9.8857	–	179.8627	0.0380

Статистична оцінка отриманих результатів виконувалась із довірчим інтервалом p = 0.95. Оцінка відтворюваності повторних дослідів виконувалась перевіркою однорідності дисперсій за G-критерієм Кохрена. Придатність дослідних даних у паралельних дослідах перевірялась за відповідністю відхилень результатів нормальному розподілу за t-критерієм Стьюдента.

Результати та їх обговорення

Із використанням значень табл. 3 методом найменших квадратів були визначені коефіцієнти інтерполяційних моделей (1) залежностей досліджуваних показників рідких та сухих СКВ екстрактів СШ від параметрів процесу екстрагування. Коефіцієнти моделей визначали для трьох варіантів змішаних ефектів ($b_{n7}Tt \vee b_{n7}TC_w \vee b_{n7}tC_w$) і перевіряли значущість отриманих коефіцієнтів моделей за t-критерієм Стьюдента та відкидали малозначущі. Остаточний вигляд моделей, а також отримані шляхом їх математичного аналізу максимальні значення та відповідні параметри наведені у табл. 4. Адекватність моделей перевіряли за F-критерієм Фішера.

Table 4

Experimental empirical dependence of the SCW characteristics of soybean meal extracts on the parameters of the extraction process

Таблиця 4

Дослідні емпіричні залежності характеристик СКВ екстрактів СШ від параметрів процесу екстрагування

Показник pH	$-6{,}6233+1{,}8325\cdot10^{-1}T+3{,}1667\cdot10^{-2}t+0{,}1680C_w-$ $-7{,}3750\cdot10^{-4}T^2-2{,}60\cdot10^{-3}t^2-4{,}20\cdot10^{-2}C_w{}^2$
Максимальне значення	$pH_{\max}=6{,}54;\ T_0=124{,}24°C;\ t_0=6{,}09хв;\ C_{w0}=20{,}0$
ВСР $C_{d.m}$	$-5{,}2790+1{,}7726\cdot10^{-1}T+0{,}0928t-3{,}7763\cdot10^{-1}C_w-$ $-5{,}7375\cdot10^{-4}T^2-0{,}4640\cdot10^{-2}t^2+0{,}5780\cdot10^{-2}C_w{}^2$
Максимальні значення залежно від C_w	$C_{d.m.\max}(C_w)=8{,}8759-0{,}3776C_w+0{,}5780\cdot10^{-2}C_w{}^2;\ T_0=154{,}47°C;\ t_0=10{,}0хв$
Максимальне значення	$C_{d.m.\max}=4{,}51\%;\ T=154{,}47°C;\ t=10{,}0хв;\ C_w=15$
ВЗ $C_{a.e}$	$-12{,}3713+0{,}2312T-0{,}3713t+0{,}5710C_w-0{,}7717\cdot10^{-3}T^2+$ $+0{,}1143\cdot10^{-1}t^2-0{,}1919\cdot10^{-1}C_w{}^2+0{,}1425\cdot10^{-1}tC_w$
Максимальні значення залежно від t	$C_{a.e.\max}(t)=9{,}1935-0{,}1592t+0{,}1407\cdot10^{-1}t^2,$ $T_0=149{,}80°C;\ C_{w0}=14{,}8758+0{,}3713\,t$
Максимальне значення	$C_{a.e.\max}=9{,}97\%;\ T=149{,}81°C;\ t=15{,}0хв;\ C_w=18{,}58$
ВБ $C_{p.e}$	$-151{,}6020+2{,}5355T+1{,}2412t+1{,}1789C_w-$ $-8{,}9613\cdot10^{-3}T^2-8{,}2380\cdot10^{-2}t^2-2{,}1560\cdot10^{-2}C_w{}^2$
Максимальні значення залежно від C_w	$C_{p.e.\max}(C_w)=32{,}4188+1{,}1789C_w-2{,}1560\cdot10^{-2}C_w{}^2;$ $T_0=141{,}47°C;\ t_0=7{,}53хв$
Максимальне значення	$C_{p.e.\max}=48{,}42\%;\ T=141{,}47°C;\ t=7{,}53хв;\ C_w=25$
ВІ $C_{if.e}$	$24{,}2752-2{,}8457\cdot10^{-1}T+5{,}6500\cdot10^{-2}t-5{,}7907\cdot10^{-1}C_w+$ $+1{,}1733\cdot10^{-3}T^2-2{,}1667\cdot10^{-3}t^2+1{,}3533\cdot10^{-2}C_w{}^2$
Максимальні значення залежно від T, C_w	$C_{if.e.\max}(T,C_w)=24{,}6436-2{,}8457\cdot10^{-1}T-5{,}7907\cdot10^{-1}C_w+$ $+1{,}1733\cdot10^{-3}T^2+1{,}3533\cdot10^{-2}C_w{}^2;\ t_0=13{,}04хв$
Максимальне значення	$C_{if.e.\max}=2{,}96\%;\ T_0=160°C;\ t_0=13{,}04хв;\ C_w=21{,}39$

На рис. наведено поверхні залежностей ВСР, ВЗ, ВБ та ВІ в залежності від температури та тривалості процесу екстрагування для значень гідромодулів, яким відповідають їх максимуми. Наведені поверхні демонструють, що максимуми показників ВСР та ВБ знаходяться в межах досліджуваних діапазонів тривалості t та температури T екстрагування, однак залежать від частки води C_w у екстракційній суміші. Натомість значення показників ВЗ та ВІ показують монотонне зростання зі збільшенням t та T. Однак, якщо показник ВЗ показав більш інтенсивне зростання зі збільшенням t екстрагування, то ВІ мало змінювався зі зростанням цього параметру, але значно зростав зі збільшенням T.

Важливо відмітити зниження ВБ як зі збільшенням тривалості процесу екстрагування так і за збільшення температури понад ті, що відповідають отриманому максимуму. Таке явище очевидно пов'язано з погіршенням розчинності білків через денатурацію та застосований спосіб фільтрації екстракту.

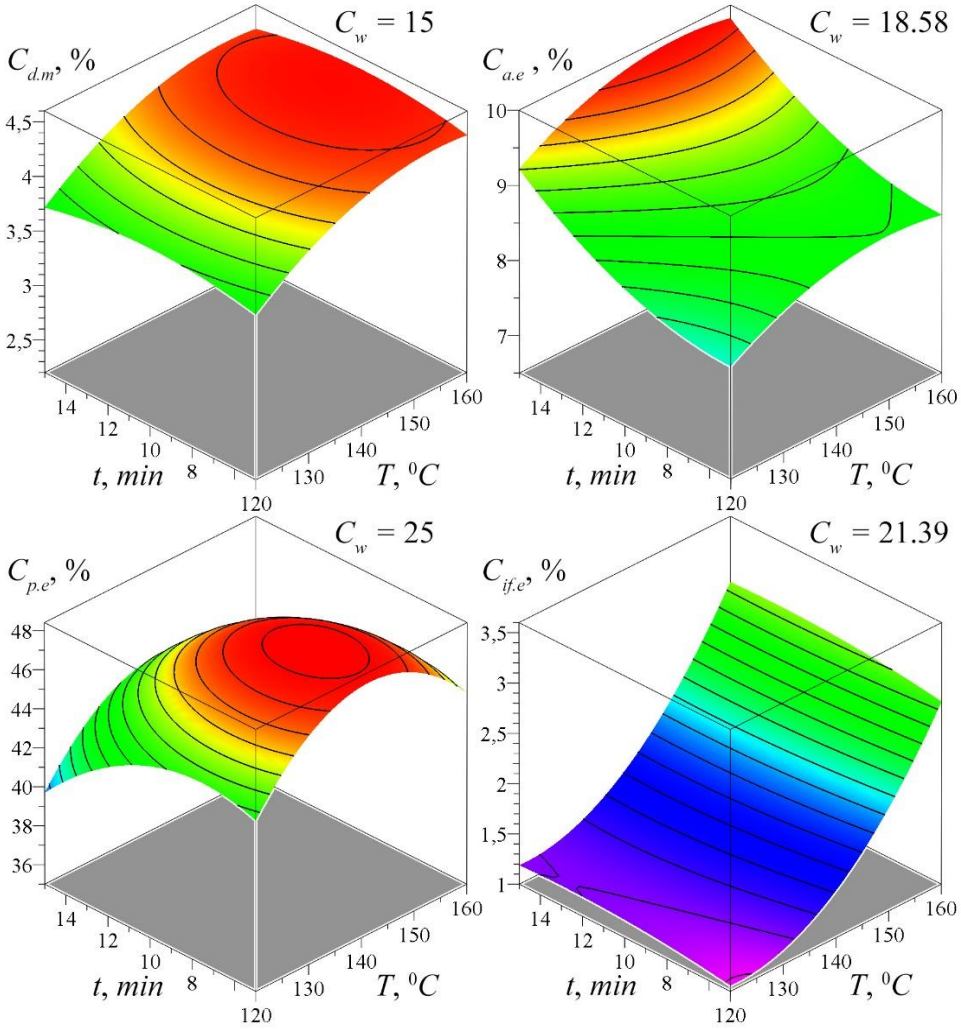


Fig. Experimental dependences of DMC, AC, PC, IC in SWE extracts of soybean meal on the duration and temperature of the process for different values of the hydromodulus
Рис. Дослідні залежності ВСР, ВЗ, ВБ, ВІ у СКВ екстрактах СШ від тривалості та температури процесу для різних значень гідромодуля

Висновки

Експериментально отримано емпіричні залежності ряду показників рідких та сухих СКВ екстрактів СШ від параметрів процесу екстрагування (температура, тривалість, гідромодуль). Із використанням отриманих інтерполяційних моделей досліджено вплив параметрів процесу екстрагування на pH, вміст сухих речовин, золи, залишкової води, білку та суми ізофлавонів та встановлено значення параметрів, за яких досягаються максимальні значення зазначених показників (табл. 4).

Отримані результати можуть бути використані для удосконалення технології отримання соєвого білкового концентрату та ізоляту із застосуванням методу СКВ екстрагування.

References

[1] Qin, P., Wang, T., Luo, Y. (2022). A review on plant-based proteins from soybean: Health benefits and soy product development. *J. Agric. Food Res.*, *7*, 100265. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100265

[2] Zaheer, K., Humayoun Akhtar, M. (2017). An updated review of dietary isoflavones: Nutrition, processing, bioavailability and impacts on human health. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr, 57*(6), 1280–1293. https://doi.org/10.1080/10408398.2014.989958

[3] Lachos-Perez, D., Baseggio, A. M., Mayanga-Torres, P. C., Maróstica, M. R., Rostagno, M. A., Martínez, J., Forster-Carneiro, T. (2018) Subcritical water extraction of flavanones from defatted orange peel. *J. Supercrit. Fluids, 138*, 7–16. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.015

[4] Zhang, J., Wen, C., Zhang, H., Duan, Y., Ma, H. (2020). Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. *Trends Food Sci. Technol., 95*, 183–195. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.11.018

[5] Cheng, Y., Xue, F., Yu, S., Du, S., Yang, Y. (2021). Subcritical Water Extraction of Natural Products. *Molecules, 26*, 4004. https://doi.org/10.3390/molecules26134004

[6] Álvarez-Viñas, M., Rodríguez-Seoane, P., Flórez-Fernández, N., Dolores Torres, M., Díaz-Reinoso, B., Moure, A., Domínguez, H. (2021). Subcritical Water for the Extraction and Hydrolysis of Protein and Other Fractions in Biorefineries from Agro-food Wastes and Algae: a Review. *Food Bioprocess Technol., 14*, 373–387. https://doi.org/10.1007/s11947-020-02536-4

[7] Ibrahim, S., Santos, R., Bowra, S. (2018) Optimization of Subcritical Water Mediated Extraction of Apple Pomace Polyphenolics and their Antioxidant Activity. *J. Chromatogr Sep Tech, 9*(5), 1000410. https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000410

[8] Sukmanov, V. A., Suprun, A. V. (2021). [Extraction of biologically active substances from onion peel with the subcritical water in a static mode]. *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(2), 265–278 (in Ukrainian). https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.225749

[9] Sukmanov, V., Ukrainets, A., Zavyalov, V., Marynin, A. (2017). Research of extraction of biologically active substances from grape pomace by subcritical water. *East.-Eur. J. Enterp. Technol., 5*(11–89), 70–80. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108992

[10] Park, J.-S., Han, J.-M., Surendhiran, D., Chun, B.-S. (2022). Physicochemical and biofunctional properties of sargassum thunbergii extracts obtained from subcritical water extraction and conventional solvent extraction. *J. Supercrit. Fluids, 182*, 105535. http://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105535

[11] Sun, H., Yuan, X., Zhang, Z., Su, X., Shi, M. (2018). Thermal Processing Effects on the Chemical Constituent and Antioxidant Activity of Okara Extracts Using Subcritical Water Extraction. *J. Chem., 2018*, 6823789. https://doi.org/10.1155/2018/6823789

[12] Nkurunziza, D., Pendleton, P., Chun, B. (2019). Optimization and kinetics modeling of okara isoflavones extraction using subcritical water. *Food Chem., 295*, 613–621. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.129

[13] Nkurunziza, D., Pendleton, P., Sivagnanam, S., Park, J.-S., Chun, B. (2019). Subcritical water enhances hydrolytic conversions of isoflavones and recovery of phenolic antioxidants from soybean byproducts (okara). *J. Ind. Eng. Chem., 80*(25), 696–703. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.044

[14] Jankowiak, L., Kantzas, N., Boom, R., van der Goot, AJ. (2014). Isoflavone extraction from okara using water as extractant. *Food Chem., 160*, 371–378.https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.082

[15] Stintzing, F. C., Hoffmann, M., Carle, R. (2006). Thermal degradation kinetics of isoflavone aglycones from soy and red clover. *Mol. Nutr. Food Res., 50*(4–5), 373–380. https://doi.org/10.1002/mnfr.200500187

[16] Di Domenico Ziero, H., Ampese, L. C., Sganzerla, W. G., Torres-Mayanga, P. C., Timko, M. T., Mussatto, S. I., Forster-Carneiro, T. (2022). Subcritical water hydrolysis of poultry feathers for amino acids production. *J. Supercrit. Fluids, 181*, 105492. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105492

[17] Rodrigues, L. A., Matias, A. A., Paiva, A. (2021). Recovery of antioxidant protein hydrolysates from shellfish waste streams using subcritical water extraction. *Food Bioprod. Process., 130*, 154–163. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.09.011

[18] Zhang, J., Wen, C., Zhang, H., Zandile, M., Luo, X., Duan, Y., Ma, H. (2018) Structure of the zein protein as treated with subcritical water. *Int. J. Food Prop., 21*(1), 128–138, https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1414839

[19] S´a, A., Moreno, Y., Carciofi, B. (2020) Food processing for the improvement of plant proteins digestibility. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr, 60*(20), 3367–3386. https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1688249

[20] Sereewatthanawut, I., Prapintip, S., Watchiraruji, K., Goto, M., Sasaki, M., Shotipruk, A. (2008). Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. *Bioresour. Technol., 99*(3), 555–561. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.030

[21] Wiboonsirikul, J., Mori, M., Khuwijitjaru, P., Adachi, S. (2013). Properties of Extract from Okara by Its Subcritical Water Treatment. *Int. J. Food Prop., 16*(5), 974–982. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.074

[22] Watchararuji, K., Goto, M., Sasaki, M., Shotipruk, A. (2008). Value-added subcritical water hydrolysate from rice bran and soybean meal. *Bioresour. Technol., 99*(14), 6207–6213. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.021

[23] Khuwijitjaru, P., Anantanasuwong, S., Adachi, S. (2011). Emulsifying and Foaming Properties of

Defatted Soy Meal Extracts Obtained by Subcritical Water Treatment. *Int. J. Food Prop., 14*(1), 9-16. https://doi.org/10.1080/10942910903112118

[24] Ndlela, S. C., de Moura, J. M. L. N., Olson, N. K., Johnson, L. A. (2012). Aqueous Extraction of Oil and Protein from Soybeans with Subcritical Water. *J. Am. Oil Chem. Soc., 89*(6), 1145–1153. https://doi.org/10.1007/s11746-011-1993-7

[25] Ma, C.-Y., Liu, W.-S., Kwok, K. C., Kwok, F. (1996). Isolation and characterization of proteins from soymilk residue (okara). *Food Research International, 29*(8), 799–805. https://doi.org/10.1016/0963-9969(95)00061-5

[26] Chang, K., Jiang, W., Liu, J. (2022). Effect of subcritical water treatment on the structure and foaming properties of egg white protein. *Food Hydrocoll., 124*, Part A, 107241. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107241

[27] Sukmanov, V., Kovalchuk, O. (2021). [The Influence of the Parameters of the Subcritical Water Extraction Process on the Efficiency of Isoflavones Elicitation from Soy Meal]. *Restaurant and hotel consulting. Innovations, 4*(2), 299–315 (in Ukrainian). https://doi.org/10.31866/2616-7468.4.2.2021.249092

[28] Sukmanov, V., Kovalchuk, O. (2022). [Influence of subccritical water extraction parameters on the efficiency of protein recovery from soybean meal]. *Herald of Khmelnytskyi national university, 311*(4), 256–264 (in Ukrainian). https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-311-4-256-264

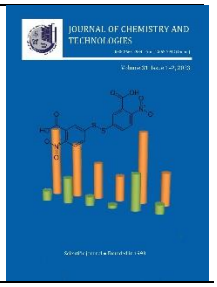
[29] (2015). [*State Pharmacopoeia of Ukraine: in 3 vol.*] Kharkiv: SE "Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for the Quality of Medicinal Products" (in Ukrainian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 82-91

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 663.6, 628.16.081.32, 628.16.162.1

INNOVATIVE WATER PREPARATION TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF KOMBUCHA FERMENTED BEVERAGE

Olha S. Dulka[1*], Vitalii L. Prybylskyi[1], Oleksii L. Fedosov [2], Svitlana I. Olijnyk[1], Anatolij M. Kuts[1], Larysa O. Sharan[1], Iryna L. Koretska[1], Inna S. Tiurikova[3]

[1] *National University of Food Technology, Volodymyrska str., 68, Kyiv, 01601, Ukraine*

[2] *"Rosiana" LLC, Metrolohichna str., 11 Kyiv, 03143, Ukraine*

[3] *Higher educational institution of the Ukoopspilka "Poltava University of Economics and Trade"*

Received 13 September 2021; accepted 18 August 2022; available online 25 April 2023

Abstract

The article presents the results of theoretical and experimental research on improvement of water preparation technology for non-alcoholic production of kombucha fermented drink. Complex action of the studied materials with adsorptioning, ion exchanging and redoxing properties provides the water conditioning, which allows improving the organoleptic indicators of the final product and increases its biological value. The expediency of using in the technology of preparation water for making kombucha drink has been established for clinoptilolite, rock crystal and activated carbon. While treating water from various sources with the proposed materials it's overall softness and the total iron content were decreased, the content of biologically active substances in the final drink increased and organoleptic characteristics improved. The content of polyphenols substances in the final drink increased on the average 1.6 times compared to the untreated artesian water and the water from centralized water supply network. It was found that the high water hardness had a negative effect on the fermentation caused by the *Medusomyces gisevii* yeast culture and it made the organoleptic qualities of the final drink worse. The correlation between water indicators, wort fermentation dynamics and organoleptic evaluation of final drinks had been defined.

The highest organoleptic values had been got by the samples of the drink prepared using water treated with clinoptilolite, activated carbon and rock crystal.

Keywords: water; non-alcoholic fermented drinks; kombucha; water treatment; clinoptilolite; rock crystal; activated carbon.

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ПІДГОТУВАННЯ ВОДИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРМЕНТОВАНОГО НАПОЮ КОМБУЧА

Ольга С. Дулька[1*], Віталій Л. Прибильський[1], Олексій Л. Федосов[2], Світлана І. Олійник[1], Анатолій М. Куц[1], Лариса О. Шаран[1], Ірина Л. Корецька[1], Інна С. Тюрікова[3]

[1] *Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська 68, Київ, 01601, Україна*

[2] *ТОВ «Росяна», вул. Метрологічна 11, Київ, 03143, Українана*

[3] *Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі»*

Анотація

У статті наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень з удосконалення технології підготовки води для виробництва безалкогольного ферментованого напою комбуча. Комплексна дія досліджених матеріалів із адсорбційними, іонообмінними та окисно-відновними властивостями забезпечує кондиціювання води, що дозволяє покращити органолептичні показники готового продукту та підвищує його біологічну цінність. Встановлено доцільність використання клиноптилоліту, гірського кришталю та активованого вугілля у технології підготовки води для приготування комбучі. При обробці води з різних джерел запропонованими матеріалами зменшувалась її загальна жорсткість, вміст загального заліза, збільшувався вміст біологічно активних речовин в готовому напої, покращувались органолептичні характеристики. В готовому напої збільшувався вміст поліфенольних речовин в середньому у 1.6 рази у порівнянні з використанням необробленої води з артезіанської свердловини та централізованої мережі водопостачання. Встановлено, що висока жорсткість води негативно впливала на зброджування сусла культурою *Medusomyces gisevii* та погіршувала органолептичні якості готового напою. Визначено кореляцію між показниками води, динамікою бродіння сусла та органолептичною оцінкою готових напоїв. Найвищу органолептичну оцінку отримали зразки напою, що приготовлені з використанням води, обробленої послідовно клиноптилолітом, активованим вугіллям та гірським кришталем.

Ключові слова: вода; безалкогольні ферментовані напої; комбуча; водопідготовка; клиноптилоліт; гірський кришталь; активоване вугілля.

**Corresponding author: e-mail address: olga.ds210791@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.240014

Introduction

The functional drinks based on the natural raw materials take an important place in the health diet. These drinks are intended for consumption by the children, athletes, elderly people, etc. Investigations were aimed to deter-mine the human organism needs of different cate-gories and their production optimization [1–3].

The main trends that had a great impact on the development of the functional drinks segment are convenience, enjoyment, ethnic integration, traditions and health benefits. Over the past 10 years the consumption of the functional beverages by the population of Europe had increased by 55 % and it reaches almost 130 dm 3 per year [1–3]. According to Zenith International agency research, the market of functional drinks in the Western Europe by 70 % consists of sports, energy, nutraceutical and the tea raw materials drinks. At the same time, the largest growth rates are demonstrated by the market of cold teas and the cold tea based drinks, including kombucha [4].

According to Zion Market Research, the global kombucha market in 2016 was valued at approximately 1.062 billion US dollars and it is expected to reach approximately 2.5 billion in 2022 with an annual increase of about 25.0% [5].

This drink is relatively new for the countries of Europe and North America. However, in China the history of its use goes back more than two thousand years. In Ukraine this drink is at the household level, it is known as "tea mushroom". Kombucha is recognized around the world for its detoxifying, energetic and general health-giving properties. It is also used for medicinal purposes [6; 7].

Externally, the culture of Medusomyces gisevii has the appearance of a thick multi-layered film of yellowish-brown color. The young culture grows from above with forming the layering. Fermented wort based on sugar and tea infusion is an aromatic, refreshing drink with a low alcohol content, lightly carbonated, pleasantly acidic-sweet taste, which depends on the duration of fermentation and the composition of tea raw materials [7; 8].

It is believed that kombucha has the healing and preventive properties: it improves the activity of the gastrointestinal tract, inhibits putrefactive microflora, strengthens intestinal peristalsis and also normalizes stomach acidity.

Kombucha can be useful for elderly people suffering atherosclerosis; its regular using reduces the level of cholesterol in the blood, headaches of a neurological nature and pain in heart, it also significantly helps with stone-kidney disease [9–11].

The chemical composition of the drink is the result of wort fermentation by symbiotic cultures of microorganisms. Medusomyces gisevii contains the yeast Saccharomyces ludwigii, Saccharomyces cerevisiae, Brettanomyces bruxellensis, Candida stellata, Schizosaccharomyces pombe, Torulaspora elbrueckii, Zygosaccharomyces fermentati, Zygosaccharomyces bailii, etc., bacteria of the genus Acetobacter, etc. [12; 13].

The basis for the production of kombucha is sugar, tea and water. Its indicators affect on the quality of the drink and the course of the technological process. The extractive substances of tea raw materials are the active chemical compounds that interact with the components of the wort.

The water supplied to food productions contains as a rule elevated amount of iron, calcium and magnesium salts, it has an increased color. Food productions make the strict requirements to water. That's why they include water treatment lines ensuring the necessary technological quality of water [13].

Enterprises producing soft drinks use water from centralized water supply networks or artesian wells. In the first case, the water is already brought to potable condition, and in the second one, that occurs more often, it may not meet such requirements. Besides, there are also additional requirements for processing water in non-alcoholic production as to hardness and total iron content indicators [14]. However, no such requirements have been developed for the production of non-alcoholic fermented beverages, in particular kombucha.

In many cases, as well as for blending soft drinks, water softened on sodium-cationic filters is used, which does not fully meet the requirements of biotechnological processes. Therefore, it is urgent to improve the technology of water preparation with various types of natural materials that are effective and convenient for practical use. Modern water purification technologies involve the use of natural and artificial minerals to solve various problems. Sorption processes are implemented by using activated carbon and its analogues. For the same purpose zeolites are used, as well as a filter material [15].

There are various methods of preparing water, including using mechanical filters with backfills of natural minerals (quartz sand, gravel) [14]. At conditioning water for the production of fermented beverages using such filtering is

mandatory. As a result of such treatment, water is freed from mechanical impurities, colloidal suspension and sediment. However, such processing does not completely ensure the quality of prepared water according to organoleptic, physicochemical and toxicological indicators. Therefore, it is relevant to improve the method of water treatment using new effective natural materials, in particular minerals. Thanks to strictly defined sizes of pores and internal cavities, they are effective sorbents of organic and inorganic substances. Such materials have the ability to improve the organoleptic and physicochemical indicators of water, to ensure its structuring and enhance the health-improving effect of the final drink [15]. Modern water purification technologies involve the use of natural and artificial minerals to solve various problems. Sorption processes are implemented by use of activated carbon and its analogues. For the same purposes, as well as filter material, zeolites are used [15]. Zeolites had no practical application for a long time. Later it was established that they can be used in many industries due to their unique properties. Today more than forty structural types of zeolites are known; the most widespread of them are clinoptilolite, heylandite, phillipsite, lomonite, mordenite, erionite, shabasite, analcime [16].

One of the world's largest deposits of zeolites is located in Ukraine, in the village of Sokyrnytsia, Khust district, Transcarpathian region. Clinoptilolite from this deposit contains 85...90% of the main component. Transcarpathian clinoptilolite in the oxide version has the following composition, %: SiO_2 – 67.29; TiO_2 – 0.26; Al_2O_3 – 12.32; Fe_2O_3–1.6; FeO – 0.25; MgO – 0.99; CaO – 3.01; Na_2O – 0.66; K_2O – 2.76; H_2O – 10.90 [15]. They have low cost, unique and useful technological properties: selective (cation exchange, molecular sieve), sorption (primarily adsorption) and catalytic, caused by the features of their crystal lattice and chemical composition. These are water-aluminosilicate minerals of a framework structure, which makes possible using them as effective filter material for water purification [17; 18].

Activated carbon is a highly porous carbon sorption material and a porous adsorbent made of organic materials containing carbon [19].

Activated carbon is produced of wood (birch, oak, beech, hornbeam), coconut shell, peat (peat coke), coal coke, less often of walnut shell, olive pits, apricot pits and others. It is used in water treatment: powdered, granular (shredded or granulated), as well as fibrous [19; 20]. Activated carbon is the most commonly used adsorbent for industrial water treatment due to the presence of a large number of micropores (less than 2 nm) and mesopores (2...50 nm), a significant adsorption surface area (500...1500 m^2/g) and surface reactivity [21]. In modern water purification systems the use of Silcarbon K835 activated carbon is quite widespread. It is obtained from coconut shell by pyrolysis. It has a high density and mechanical strength, which makes possible to carry out multiple regeneration in carbon filters with the provision of high organoleptic indicators of water, in particular transparency, color, smell, taste and aftertaste [22–24].

Rock crystal, as well as rauchtopaz, morion, smoky diamond, smoky crystal, cairn gorm, Scotch stone, is a variety of the natural mineral quartz, belonging to the class of oxides and hydroxides. Rock crystal is used in liquor-vodka production for the final processing of the water-alcohol mixture and coloring of its tasting evaluation. It is not used in water treatment schemes, in particular for the production of fermented beverages [25].

Therefore, the use of natural minerals, in particular zeolites and rock crystal, in the purification of natural waters will allow not only removing unwanted substances, but also ensuring the necessary salt composition of water without the use of chemical reagents. This is the prerequisite for their use in water treatment in fermented beverage technologies. The additional use of activated carbon and rock crystal is a prerequisite for organoleptic stabilization and improvement of microbiological and physicochemical indicators.

Materials and methods

The researches used: Medusomyces gisevii consortium according to passport data, drinking water from the centralized water supply of Kyiv city and the artesian wells according to DSanPiN 2.2.4-171-10 [26], white sugar according to DSTU 4623-2006 [27], clinoptilolite from the Sokyrnytskyi deposit, activated carbon Silcarbon K835, rock crystal according to the current regulatory documentation.

The research methods generally accepted in the beer-non-alcoholic industry of the food industry were used in the present work. Water treatment was carried out on a laboratory installation, which included a pressure collector with a capacity of 10 dm^3, a filter with a capacity of 1.0 dm^3 with activated carbon and filter materials, a receiving collector with a capacity of 10 dm^3. Demineralized water was obtained by passing water through a distiller.

To prepare wort, raw and treated drinking water was used in the sequence of clinoptilolite, activated carbon and rock crystal at a speed of 8...15 m/h.

Samples of water for making wort are:

1 – water from an artesian well;

2 – water from an artesian well after boiling for 30 minutes;

3 – water from an artesian well after successive processing through mechanical filters with clinoptilolite, activated carbon and rock crystal;

4 – tap water from the centralized water supply network (Kyiv);

5 – water from the centralized water supply network (Kyiv) after boiling for 30 minutes;

6 – water from the centralized water supply network (Kyiv) after successive processing through mechanical filters with clinoptilolite, activated carbon and rock crystal;

7 – demineralized water.

Methods of determining water parameters are presented in the Table. 1.

Table 1

Methods of determining water indicators

Indicator	Research method	The essence of the method	Literary source
pH, units pH	Potentiometric	Determination of the hydrogen ions' activity by an ion-selective electrode	DSTU 4077-2001
Total hardness, mmol/dm^3	Titrimetric	The formation of a complex compound of trilon B with calcium and magnesium ions during titration	DSTU ISO 6059-2003
Alkalinity, mmol/dm^3	Titrimetric	Determined by the method of neutralization using color indicators	DSTU ISO 9963-1:2007
Chlorides, mg/dm^3	Titrimetric	Titration with silver nitrate using chromate as an indicator (Mohr's method)	DSTU ISO 9297:2007
Residual free chlorine, mg/dm^3	Titrimetric	Oxidation of iodide with residual chlorine to iodine with sodium thiosulfate titration	DSTU ISO 7393-3
Total iron, mg/dm^3	Photometric	Interaction of ferrous iron with 2,2-bipyridyl to form a complex compound	DSTU ISO 6332-2003

The wort was prepared by adding sugar syrup and tea infusion to water to a dry matter concentration of 7.0...7.2 %. The culture of *Medusomyces gisevii* in the amount of 3 % was added to the finished wort. The duration of fermentation was 14 days. After fermentation, the fermented wort was cooled, and the culture of microorganisms was removed.

Physicochemical indicators of wort and kombucha were determined by physicochemical and organoleptic methods. Mass fraction of dry substances according to DSTU4855:2007 and total acidity were determined by titration with alkali in the presence of phenolphthalein according to DSTU 7102:2009. The content of caffeine in wort was determined by the photometric method based on the hydrolytic oxidation of caffeine into tetramethylpurpuric acid and the following photometric measurement of its solution color intensity at the wavelength 540 nm according to DSTU4102-2002. An expert group consisting of 5 people was interviewed for the assessment of organoleptic indicators. The tasters were in the same conditions in a room with an air temperature of 20±2 °C. The main descriptors for evaluating the quality of drink samples were: intensity and harmony of aroma, sweetness, acidity, fullness of taste, intensity of saturation with carbon dioxide. The research was carried out according to DSTU7099:2009.

Results and discussion

During the production of kombucha it is necessary to take into account the physical and chemical parameters of the water, in particular, the hardness, the content of iron and chlorides, which affect the course of the fermentation process of the wort, the quality indicators and the usefulness of the final product.

On the basis of research on the effect of the prepared water indicators on the quality of bread kvass [28, 29], a study was carried out as to possibility of using the prepared water in the proposed method in the technology of fermented drink kombucha using the *Medusomyces gisevii culture*.

Physico-mechanical properties of clinoptilolite, rock crystal and activated carbon are presented in the Table. 2.

Table 2

Physico-mechanical characteristics of sorption and filter materials

Indicator	Name of the material		
	Rock crystal	Clinoptilolite	Activated charcoal
Bulk density, g/dm^3	1300± 64.8	246± 11.8	450± 21.6
Humidity, %	4±0.2	4±0.2	5±0.2
Mechanical strength, %	98.5±4.7	95±4.5	96±4.6
Granulometric composition, mm	1…2.5	3…7	1…2.5

The mechanical strength of the studied material samples was more than 95%, which helps to increase their operating term and the number of regenerations, to shorten the start-up period, and to reduce the consumption of water and reagents for washing [28]. The average particle size of clinoptilolite is 2.9 times bigger than that of rock crystal and activated carbon, which determines its use at the first stage of water treatment.

The technology of fermented drinks production, as a rule, does not involve additional water treatment. However, the chemical composition of the source water has a significant impact on the technological process and indicators of the final product. Therefore, compliance of water only with drinking requirements [26] is insufficient.

The *Medusomyces gisevii* consortium is an unconventional culture for fermented beverages both in terms of the species composition of microorganisms and the nature of cultivation. So, it was appropriate to carry out research on the influence of the chemical composition of water on the indicators of wort fermentation by this culture. To reduce water hardness, clinoptilolite was used, which allows not only adjusting the calcium and magnesium content, but also reducing significantly the ammonium content and alkalinity. This is explained by the peculiarities of its framework structure, which is a tetrahedron, the vertices of which form eight-membered rings, creating channels in the structure of the mineral. Molecules of "zeolite water" and cations of alkaline (Na^+, K^+), and alkaline earth (Ca^{2+}, Mg^{2+}) metals are placed inside the channels. Having a big number of entrance windows on the surface, a structure permeated by channels, a complex of cations inside, clinoptilolite can be used as a molecular sieve with the substitution of cations capable of entering through molecular windows with an entrance size of 3.5...4.8 A^o [17, 28].

To reduce the content of organic substances and improve organoleptic indicators, sorption water purification with microporous activated carbon was used.

For the purpose of structuring water, adjusting the redox potential and disinfection, rock crystal was used.

The researchers used water from different sources and treatment methods. The chemical composition of the studied water samples are presented in the Table 3.

Table 3

Chemical composition of the studied water samples

Water indicator	Sample №						
	1	2	3	4	5	6	7
pH	7.27	7.7	7.75	6.85	7.0	7.4	6.5
General stiffness, mmol/dm^3	11.8 ±0.53	10.2 ±0.5	6.6 ±0.3	4.1±0.18	2.2 ±0.08	1.0 ±0.05	0±0.01
Total alkalinity, mmol/dm^3	0.71±0.02	0.35±0.01	0.61±0.02	0.38±0.01	0.36±0.01	0.34±0.01	0±0.01
Chlorides, mg/dm^3	92.1±4.6	46.7±1.9	3.1±0.14	41.2±1.86	23.1±0.94	2.1±0.1	0.02±0.01
Residual free chlorine, mg/dm^3	0±0.01	0±0.01	0±0.01	0.4±0.01	0±0.01	0.05±0.01	0±0.01
Total iron content, mg/dm^3	0.17 ±0.01	0.17±0.01	0.04±0.01	0.1±0.01	0.1±0.01	0.03±0.01	0.01±0.01

It was established that in the process of preparing water from various sources, the proposed materials reduce the overall hardness of water. It was established that water treated in the sequence of clinoptilolite, activated carbon and rock crystal had the most acceptable physicochemical parameters. The water acquired a pleasant taste without unpleasant odors. The total hardness of water from an artesian well decreased by an average of 1.8 times, from a centralized water supply network by 2 times, the content of total iron by 23.5 % and 30 %, respectively.

Active acidity is one of the most important indicators of water quality, which significantly determines the nature and speed of chemical and biological processes, it also determines the acidity or alkalinity of water.

Calcium and magnesium salts, characterized by water hardness, interact with organic acids, reduce their content in the final drink and form complex compounds that cause turbidity and reduce the acidity of the drink. In addition, they directly affect the content of biologically active substances in the drink.

The influence of the studied water samples on the content of polyphenolic substances in the wort was studied (Fig. 1).

It was established that the physicochemical parameters of water influenced significantly the content of polyphenolic substances in the wort. It was established that the content of polyphenolic substances in the wort increased with the decrease in water hardness.

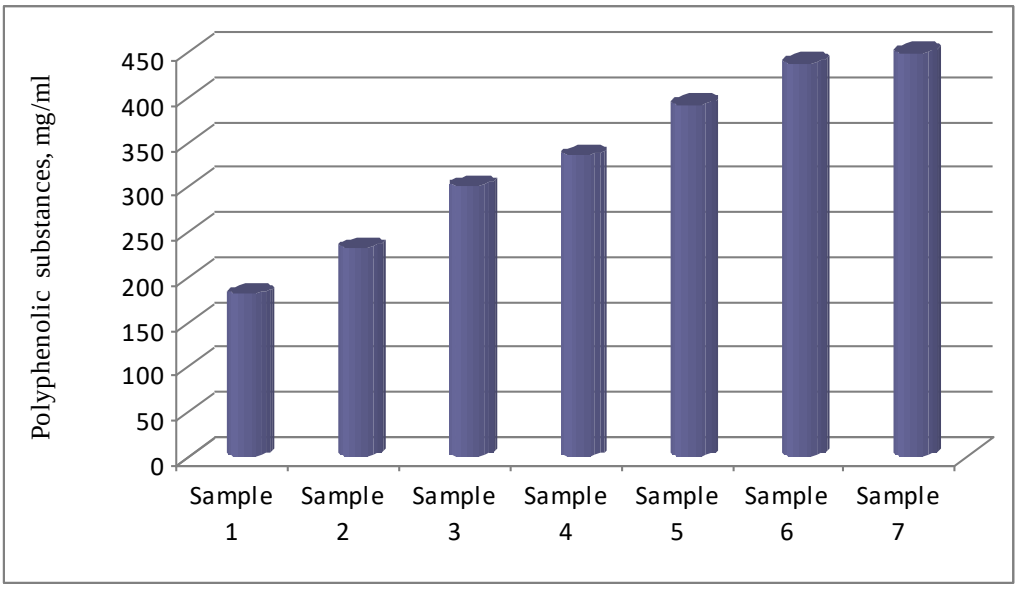
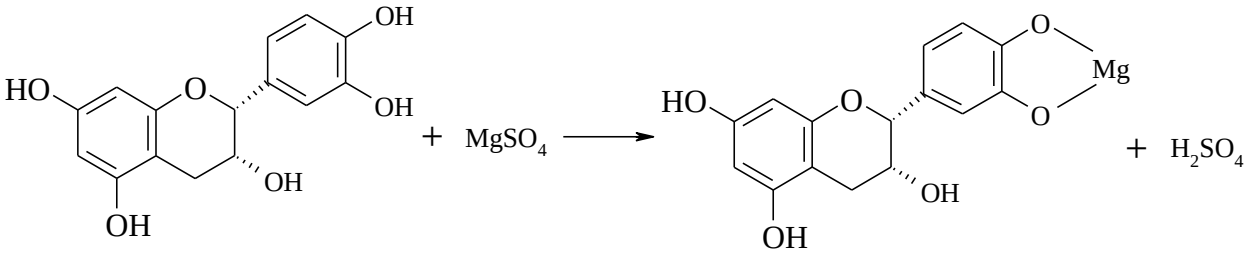


Fig. 1. Content of polyphenolic substances in wort

Thus, while preparing water by the proposed method in samples 1 and 4, compared to samples 3 and 6, the content of polyphenolic substances was 1.8 and 1.4 times higher, respectively, and while comparing the first and seventh samples, their content in the wort was 2.8 times higher.

The effect of general water hardness on the content of polyphenolic substances in the tea solution is due to the formation of coordination bonds with calcium and magnesium salts. For magnesium sulfate the reaction occurs as follow:



To preserve the maximum amount of polyphenolic substances in the wort, and, accordingly, to increase the biological value of the fermented drink, the total hardness of the water for the production of kombucha should not exceed 2.0 mmol/dm^3.

The maximum allowable concentration of total iron content in drinking water according to existing requirements is 0.2 mg/dm^3 [26]. The interaction of phenolic substances with iron occurs similarly to the formula given above. Iron, like hardness salts, affects significantly the biological value of kombucha and its organoleptic indicators. These metals are able to bind molecules of polyphenolic substances in tea, which leads to the formation of complexes causing clouding and precipitation of substances, and, accordingly, deterioration of the organoleptic evaluation.

From the point of view of the functional impact of kombucha on the human body, in addition to polyphenolic substances, vitamin C and caffeine are of great importance. They have antioxidant properties, low redox potential, and therefore are easily oxidized.

Fig. 2 shows the content of caffeine in wort while using the studied water samples.

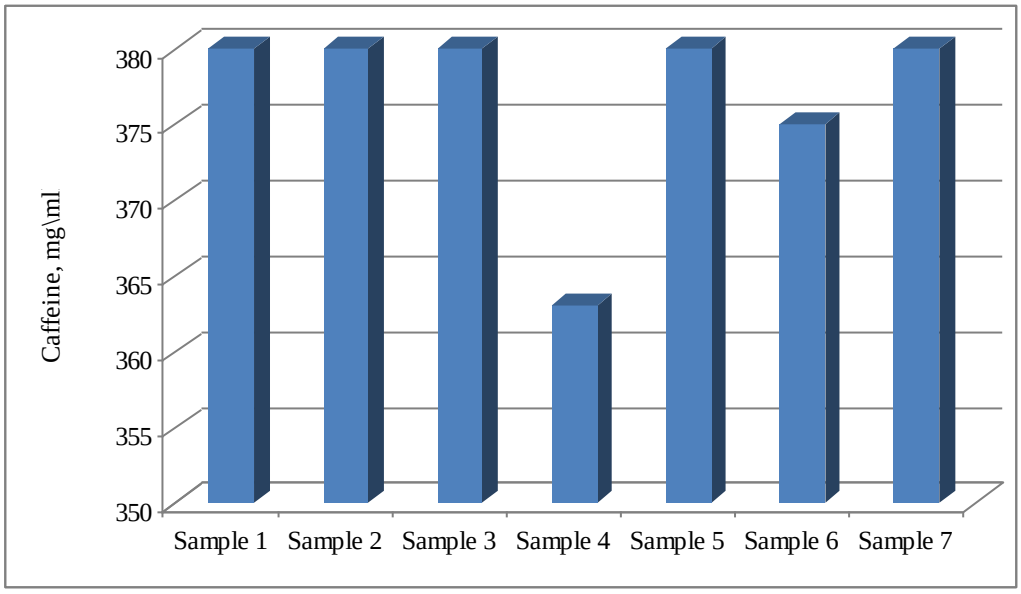
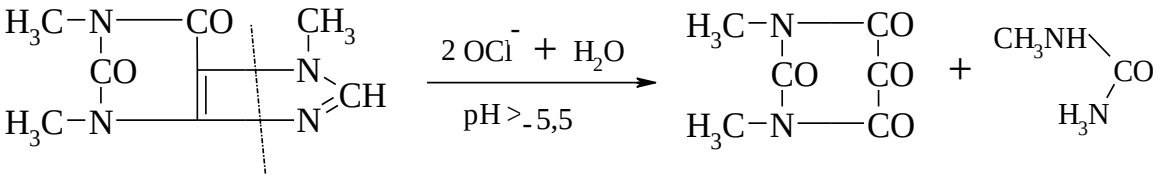


Fig. 2. Caffeine content in wort

It was found that compared to other samples, the caffeine content was significantly different in the sample 4, which can be explained by the presence of residual free chlorine in tap water.

In the process of oxidation caffeine loses its biological activity and decomposes into dimethylsiloxane and methylurea according to the next formula



Caffeine and related xanthines in the tea solution have the ability to stimulate the synthesis of a cellulose film by Acetobacter bacteria, which strengthens the connection between bacteria and yeast and has a direct effect on the fermentation process. Fig. 3 and 4 show the dynamics of wort fermentation while using the investigated water samples.

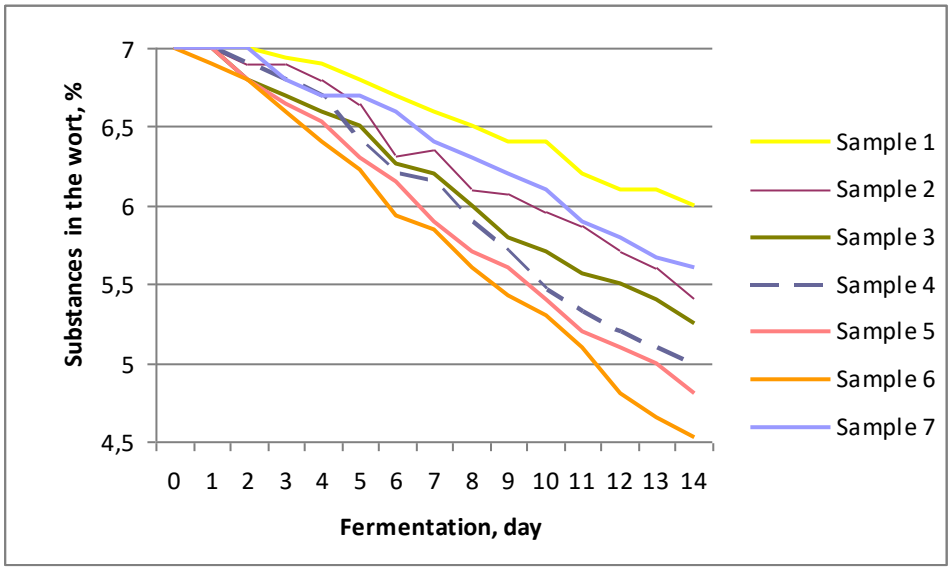


Fig. 3. Dynamics of changes in the content of dry substances in the wort during the fermentation process

It was established that the most intensive fermentation process occurred from the fourth to the eighth day, which can be explained by the logarithmic phase of growth of yeast cells as a component of the Medusomyces gisevii consortium. The wort of samples 5 and 6 fermented the most, which is at an average 16.5% more compared to other samples.

The slowest wort fermentation was observed in the first sample and on the 14th day, the decrease in dry matter content was at an average 23.3 % less compared to other samples.

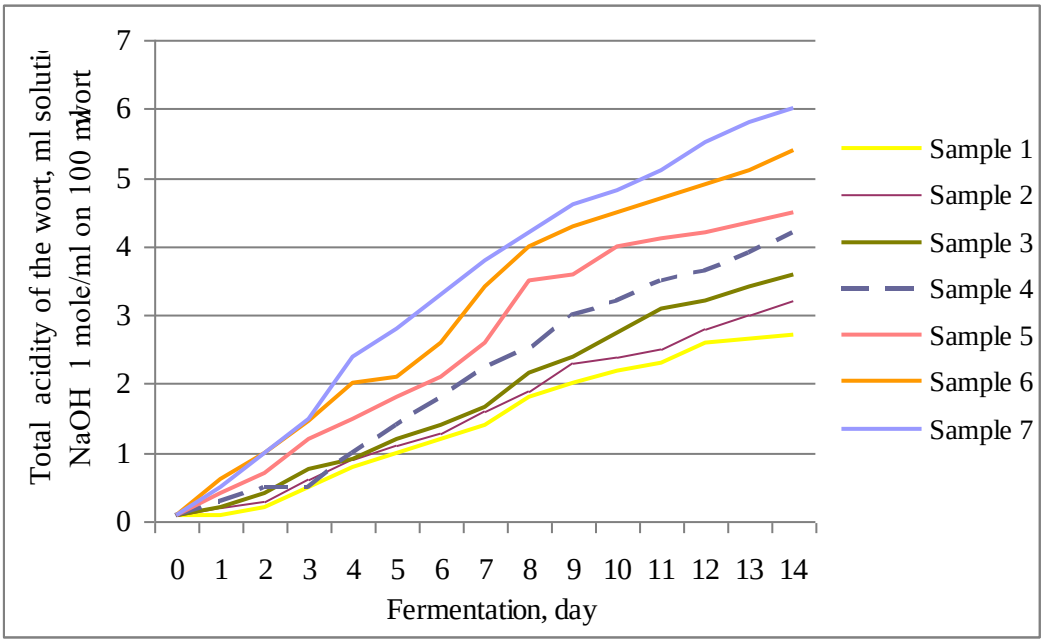


Fig. 4. Dynamics of changes in the total acidity of the wort during the fermentation process

The total acidity of the wort of all samples increased during fermentation, which is explained by the accumulation of mainly acetic and gluconic acids formed by the oxidation of ethanol and the aldehyde group of glucose, respectively. The acidity increased most intensively for the seventh sample, which can be explained by the absence of hardness salts in the source water.

The general trend of the negative effect of hardness salts on fermentation dynamics was observed for other samples as well. The fermentation process was negatively affected by the increased content of residual free chlorine (sample 4), especially in the first days of fermentation. This can be explained by the content of residual chlorine in the water of the centralized city network.

Given that one of the main criteria of the soft drinks quality determining their consumer properties are their organoleptic indicators.

The Table 4 shows the organoleptic evaluation of final drinks obtained using the studied water samples.

Table 4

Organoleptic indicators of the final drink

№ sample	Organoleptic assessment, points
1	8.0 (unsatisfactorily)
2	8.8 (unsatisfactorily)
3	12.8 (satisfactorily)
4	16.8 (good)
5	18.0 (perfectly)
6	18.5 (perfectly)
7	12.5(satisfactorily)

A correlation between water parameters, dynamics of wort fermentation and organoleptic evaluation of final drinks was established. Thus, the lowest score was given to drinks prepared on water of samples 1 and 2. The intermediate position was taken by samples 3, 7, 4. Samples 5 and 6 were recognized as the best. The highest score was given to the drink prepared on water treated in the sequence clinoptilolite, activated carbon and rock crystal. The exceptional position of sample 7 (low organoleptic evaluation at high fermentation rates) is explained by the use of demineralized water.

Conclusions

1. The expediency of using clinoptilolite, rock crystal and activated carbon in water treatment technology for the production of kombucha has been established.

2. While treating water from various sources with the proposed materials, its overall hardness, total iron content, increase the content of biologically active substances in the wort, improve

the organoleptic indicators of the final drink, increase the content of polyphenolic substances by an average of 1.6 times compared to the use of untreated water.

3. Based on the results of studies of the wort fermentation dynamics, it was established that high water hardness negatively affects the fermentation process by Medusomyces gisevii culture and worsens the organoleptic qualities of the final drink. The wort was fermented most completely using water from a centralized city network treated with clinoptilolite, activated carbon and rock crystal.

4. A correlation between water parameters, wort fermentation dynamics and organoleptic evaluation of final drinks was established. The highest organoleptic rating was given to the drink samples prepared using water treated sequentially with clinoptil plate, activated carbon and rock crystal.

References

[1] Mazaraki, A., Peresichnyi, M., Kravchenko, M. (2012). [*Technology of functional food products: monograph (2nd ed. rev., ext.)*]. Kyiv: Don National trade and economy. (in Ukrainian).

[2] Dulka, O., Prybylskyi, V., Oliinyk, S., Kuts, A., Vitriak, O. (2019). [Using of clinoptilolite, activated charcoal and rock crystal in water purification technology to enhance the biological value of bread kvass]. *Ukrainian Food Journal*, *8*(2), 307–316.

[3] Cherevko, O.I, Peresichnyi, M.I., Tiurikova. I.S. (2017). [*Innovative technologies of functional food products*]. Kharkiv, Ukraine: Don Kharkivskyi derzhavnyi univiversytet kharchuvannia i torhivli. (in Ukrainian).

[4] Ahmed R.F., Hikal M.S., Abou-Taleb K.A. (2020). [Biological, chemical and antioxidant activities of different types Kombucha]. *Annals of Agricultural Sciences*, 65, 35–41. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2020.04.001.

[5] Chakravorty, S., Bhattacharya, S., Bhattacharya, D., Sarkar, S., Gachhui, R., Chakravorty, S., Bhattacharya, S., Bhattacharya, D., Sarkar, S., Gachhui, R. (2019). [Kombucha: A Promising Functional Beverage Prepared From Tea]. *The Science of Beverages*, 6, 285–327. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815270-6.00010-4.

[6] Leal, J., Suárez, L., Jayabalan, R., Oros, J., Escalante-Aburto A. (2018). [A review on health benefits of kombucha nutritional compounds and metabolites]. *CYTA Journal Food*, *16*(1), 390–399. https://doi.org/10.1080/19476337.2017.1410499

[7] Shahbazi H., Hashemi Gahruie H., Golmakani M.-T., Eskandari M.H., Movahedi M. (2018). [Effect of medicinal plant type and concentration on physicochemical, antioxidant, antimicrobial, and sensorial properties of kombucha]. *Food Sci Nutr*. 6, 2568–2577. https://doi.org/10.1002/fsn3.873.

[8] Villarreal-Soto, S., Beaufort, S., Bouajila, J., Souchard, J., Taillandier, P. (2018). [Understanding Kombucha tea fermentation: a review]. *Journal Food Sci*, *83*(3), 580–588. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14068.

[9] Watawana, M., Jayawardena, N., Choo, C., Waisundara, V. (2016). [Application of the Kombucha «tea fungus» for the enhancement of antioxidant and starch hydrolase inhibitory properties of ten herbal teas]. *Food Chem*, 194, 304–311. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.033

[10] Rahmani R., Beaufort S., Villarreal-Soto S., Taillandier P., Bouajila J., Debouba M. (2019). [Kombucha fermentation of African mustard (Brassica tournefortii) leaves: chemical composition and bioactivity]. *Food Biosci*. 30, 100414. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100414.

[11] Coton, M., Pawtowski, A., Taminiau, B., Burgaud, G., Denie, F., (2017). [Unraveling microbial ecology of industrial- scale Kombucha fermentations by metabarcoding and culture-based methods]. *Fems Microbiology Ecology*, *93*(5), 1–16. https://doi.org/10.1093/femsec/fix048

[12] Domizio, P., Liu, Y., Bisson, L., Barile, D. (2017). [Cell wall polysaccharides released during the alcoholic fermentation by Schizosaccharomyces pombe and S. Japonicus. Quantification and characterization]. *Food Microbiology*, 61, 136–149. https://doi.org/10.1016/j.fm.2016.08.01

[13] Pribylskyi, V., Romanova, Z., Sydor, V. (2014). [*Technology of nonalcoholic beverages*]. Kyiv, Ukraine: Don Natsionalnyi universytet kharchovykh tekhlohii. (in Ukrainian).

[14] Orlova, V. (2005). [*Water purification filters with granular backfill*]. Rivne, Ukraina: Don NUVHP. (in Ukrainian).

[15] Mitchenko, T. (2015). [Water treatment today and tomorrow]. *Water and water treatment technologies, 4*(78), 4–10. (in Ukrainian).

[16] Basaraba, Yu.B. Zasadnyi, T.M. (2015). [Prospects for the use of zeolites from the Sokyrnytsky deposit for the purification of natural water]. *Scientific and technical journal*, 1 (11), 46–51. (in Ukrainian).

[17] Tarasevich, Yu., Polyakov, V., Pencho, V. (1991). Ion exchange properties and features of the structure of clinoptilolite from different deposits. [*Water chemistry and technology*], *13*(2), 132–140. (in Ukrainian).

[18] Sorokina, K.B. (2007). [Application of natural dispersed materials and their modified analogues to improve drinking water purification and purification processes]. *Scientific and technical journal*, 74, 158-163. (in Ukrainian).

[19] Oliynyk, S., Prybylskyi, V., Kuts, A. (2014). [Activated carbon in water preparation for the production of beverages]. *Food science and technology*, 3(28), 36–42. (in Ukrainian).

[20] Oliynyk, S., Mel'nyk, L., Samchenko, I., Tkachuk, N., Loginova, O., Kisterska, L. (2019). [Influence of shungite treatment methods on its absorption properties and on water treatment quality for beverages production]. *Ukrainian Food Journal*, 8(4), 891–902. https://doi.org/10.24263/2304-974X-2019-8-4.

[21] DeSilva, F. (2000). [Activated carbon filtration]. *Water Quality Products Magazine,* 1, 1–20.

[22] Tokuno, S. (2000). [Granular Activated Carbon Filtration and Nitrification]. *Water Utilities Laboratory for the City of Corpus Christi Texas,* 12, 1–52.

[23] Dvorak, B., Skipton, S. (2013). [Drinking Water Treatment: Activated Carbon Filtration]. *Water Resource Management Drinking Water*, 11, 1–12.

[24] Dulka, O., Prybylskyi, V., Oliinyk, S. Kuts, A., Kovalenko, O. (2019). [The improvement of the technology of water treatment for the production of kvass]. *Food Science and Technology*, 13(2), 111–117.

[25] Oliinyk, S., Tarasyik, L., Samchenko, I., Kuts, A., Dulka, O. (2021). [Purification of water-alcohol mixtures by means of modified natural materials]. *Food Science and Technology*, *15*(1), 80–90. https://doi.org/10.15673/fst.v15i1.1959

[26] State sanitary rules and norms Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption (2010). [*National standardizationbasic principles*]. (SanPiN 2.2.4-171-10). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[27] White sugar. Technical conditions. (2006). [*National standardizationbasic principles*]. (DSTU 4623-2006). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[28] Dulka, O.S., Pribylskyi, V.L., Grabovska, O.V., Sharyko, O.O., Oliynyk, S.I., Furrier, O.V. (2018). *Ukraine Patent No 116963.* [The method of preparing water for the production of kvass]. (in Ukrainian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 92-103

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 661.725.81

INVESTIGATION OF INFRARED SPECTRA OF AGAR-BASED GEL SYSTEMS FOR THE PRODUCTION OF JELLY BARS

Serhii P. Bokovets*[1], Fedir V. Pertsevoi,[1] Natalia V. Murlykina,[2,3] Iryna M. Smetanska,[4] Assel S. Borankulova[5], Mariia V. Ianchyk,[6] Svitlana B. Omelchenko[2], Olga O. Grinchenko[2], Natalia G. Grychenko,[2] Aliona M. Dikhtyar,[2] Oleh V. Kotliar,[2] Tatiana A. Yarmosh[1]

[1]*Sumy National Agrarian University, 160, st. Gerasim Kondratiev, Sumy, 40021, Ukraine*
[2]*State Biotechnological University, 44, Alchevskykh str., Kharkiv, 61002, Ukraine*
[3]*V. N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody sq., Kharkiv, 661022, Ukraine*
[4]*University of Applied Sciences Weihenstephan-Triesdorf, 16, st. Markgrafen, Weidenbach, 91746, Germany*
[5]*Taraz Regional University named after M.Kh.Dulati, 60, Tole bi Street, Taraz city, 080000, Kazakhstan*
[6]*National University of Food Technologies, 68, st. Volodymyrska, Kyiv, 01601, Ukraine*
Received 8 February 2022; accepted 12 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The purpose of this work was to determine the effect of glycerin TM BASF, sunflower honey and sesame powder TM "Korysne Boroshno" on the state of water in gel systems based on agar 1200 TM "Fujian Province" for the production of jelly bars. The research was carried out using infrared spectroscopy on a Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer. The study showed that gel formation in the "agar-water-glycerol" system leads to redistribution of OH groups, an increase in the number of associated hydroxyls, and water adsorption. This is confirmed by the appearance of a characteristic broad intense absorption band in the region of 37002600 cm^{-1} in the IR spectrum. The addition of honey to the gel system leads to a change in the intensity of the band of valence vibrations of the C–C bond in honey carbohydrates (at 1245 cm^{-1}) and its shift towards higher frequencies compared to the "agar-water-glycerol" gel, which is confirmed by the presence of a band absorption in the region of 1200–700 cm^{-1}. Spectroscopy data also showed that the addition of sesame powder during the preparation of an agar-based gel reduced the intensity of the OH valence vibrations of the water group (2151 cm^{-1}), and also led to a shift of the intense broad band towards higher frequencies compared to gels without sesame (2139 cm^{-1}).

Keywords: IR spectra; gel systems; agar; glycerol; honey; sesame powder.

ДОСЛІДЖЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ ГЕЛЕВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АГАРУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЖЕЛЕЙНИХ БАТОНЧИКІВ

Сергій П. Боковець*,[1] Федір В. Перцевой,[1] Наталя В. Мурликіна,[2,3] Ірина М. Сметанська,[4] Асель С. Боранкулова[5], Марія В. Янчик,[6] Світлана Б. Омельченко[2], Ольга О. Гринченко[2], Наталя Г. Гринченко,[2] Альона М. Діхтярь,[2] Олег В. Котляр,[2] Тетяна А. Ярмош[1]

[1]*Сумський національний аграрний університет, 160, вул. Герасима Кондратьєва, Суми, 40021, Україна*
[2]*Державний біотехнологічний університет, 44, вул. Алчевських, Харків, 61002, Україна*
[3]*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 4, майдан Свободи, Харків, 661022, Україна*
[4]*Університет прикладних наук Вайенштефан-Трісдорф, 16, вул. Маркграфен, Вайденбах, 91746, Німеччина*
[5]*Таразський регіональний університет ім. Дулаті, вул. Толе бі 60, м. Тараз, 080000, Казахстан*
[6]*Національний університет харчових технологій, 68, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна*

Анотація

Метою роботи було визначення впливу гліцерину ТМ BASF, меду соняшникового та порошку кунжутного ТМ "Korysne Boroshno" на стан води у гелевих системах на основі агару 1200 ТМ "Fujian Province" для виробництва желейних батончиків. Дослідження проводили із застосуванням інфрачервоної спектроскопії на Фурьє-спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer. Було встановлено, що процес гелеутворення в системі «агар-вода-гліцерин» супроводжується перерозподілом асоційованих і неасоційованих груп ОН, збільшенням кількості асоційованих гідроксилів та адсорбційнозвязаної води, що підтверджується появою у ІЧ спекрі широкої інтенсивної смуги поглинання в області 3700–2600 $см^{-1}$ характерної для валентних коливань ОН-групи. Додавання меду до гелевої системи призводить до зміни інтенсивності смуги валентних коливань зв'язку С–С у вуглеводах меду (при 1245 $см^{-1}$) та зміщення її у бік вищих частот порівняно з гелем «агар-вода-гліцерин», що підтверджується наявністю смуги поглинання в області 1200–700 $см^{-1}$. Також дані спектроскопії показали, що додавання кунжутного порошку при виготовленні гелю на основі агару, знизило інтенсивність валентних коливань ОН групи води (2151 $см^{-1}$), а також призвело до зсуву інтенсивної широкої смуги у бік вищих частот порівняно з гелями без кунжуту (2139 $см^{-1}$).

Ключові слова: ІЧ-спектри; гелеві системи; агар; гліцерин; мед; порошок кунжутний.

**Corresponding author: e-mail address: serhii.bokovets@snau.edu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.252647

Introduction

The confectionery industry is one of the leading branches of the food industry. Among the wide range of confectionery, a special place is occupied by jelly bars. They are popular, delicious, and often used as a snack. Taking into account modern trends, we have proposed an innovative technology for jelly bars using honey and sesame powder [1].

In the proposed technology of jelly bars, in order to improve the organoleptic properties and increase the nutritional and biological value of the finished product, a compatible combination of sesame powder and honey is proposed. Honey is a natural product that bees produce from the nectar of flowers. It has a pleasant sweet taste and aroma [2]. Adding honey to the composition of jelly bars will improve the texture of jelly bars, helping to bind other ingredients in the mass and reducing the fragility of the product, improve the taste properties of the bars, adding natural sweetness and aroma. In addition, adding honey to jelly bars will improve their biological value, as honey contains various beneficial substances, such as flavonoids, which have antioxidant properties, amino acids, minerals and vitamins [3].

Adding sesame to the composition of jelly bars will significantly improve the biological value of the finished product. Sesame seeds are a rich source of protein, vegetable fats and carbohydrates, and contain a number of vitamins and minerals, including iron, magnesium and calcium[4]. Also, the addition of sesame will improve the taste of the bars, as sesame has a characteristic taste and aroma that can add richness and uniqueness to the bar. Sesame also contains a lot of vegetable fats, which can provide important energy for the body. These fats can help reduce the risk of heart disease and other illnesses [5].

We chose agar as a structure former for fixing the structure of the jelly bar body, as it was established that gels based on agar have high rheological properties [6]. Also, unlike other structuring agents, such as gelatin, agar does not add calories and unpleasant taste to the finished product. Agar is a polysaccharide extracted from seaweed [7]. The chemical structure of agar consists of a mixture of agaropectin (non-gelling fraction) and agarose (gel-forming fraction) [8]. Agaropectin is removed from agar during industrial production to obtain greater gel strength [9; 10]. Agar is widely used in the food industry as a stabilizer and thickener. The addition of agar to the composition of jelly bars aims to improve the texture and stability of the product. In addition, agar has a high ability to retain moisture, so it helps the product retain its freshness. Also, agar provides better stability and fluidity of the jelly, so it allows you to get a product with a uniform consistency.

The use of agar in the technological process of production of bars with a gel-like structure requires scientific justification, since agar, when interacting with other products, is able to regulate the structural-mechanical and physico-chemical characteristics of the finished product.

Therefore, to determine the regularity of the effect of individual components of the bar on the state of water in agar-based gel systems, we chose the infrared spectroscopy method, since this method can provide a fast and accurate analysis of the chemical composition of the sample without the need to destroy it. Infrared spectroscopy can also detect even very small changes in the chemical composition of a sample, allowing for quality detection and aiding in the development of new products.

The IR spectroscopy method is one of the most important methods of analysis available to modern scientists. One of its greatest advantages is that it allows obtaining spectra of substance in all its aggregate states [11]. Near-infrared (NIR) spectroscopy is widely used for routine analysis of food, technological mixtures and quantitative determination of water, proteins, fats and carbohydrates [12]. However, the most significant advances in IR spectroscopy have occurred as a result of the introduction of spectrometry with Fourier transform and increased resolution. This type of device is based on the idea of interference of radiation between two plates to obtain an interferogram [11].

The advantages IR spectroscopy with Fourier transform include high resolution and accuracy in determining wave numbers, increased scan speed, wide spectral region coverage during a single scan, and the ability to register weak signals. It also allows measurement of complex reflection and transmission coefficients in amplitude spectroscopy.

The structural properties of agar systems with the addition of glycerol were investigated in [13; 14]. It was investigated that the presence of these two components in the system can change the absorption bands. In particular, change the absorption bands between 3600 and 3100 cm^{-1}, which are related to the stretching of the O–H group, which shows an increase in the band width due to an increase in the peak intensities at 3500, 3340, and 3180 cm^{-1}. These peaks are associated with the hydrophilic behavior of glycerol and the formation of hydrogen vibration bonds of a single

bridge of interaction between the structures of agar, polyvinyl alcohol and glycerol. Scientists [15] studied the spectra of the agar system with the addition of glycerol as a plasticizer. FT-IR analysis confirmed that the interaction between agar and plasticizer is based on hydrogen bonds due to the presence of -OH and -NH_2 groups. The hydroxyl group of the plasticizer and agar can be found as an overlapping peak at approximately 3200–3600 cm^{-1}.

A group of scientists [16] performed a spectral analysis to assess possible chemical interactions and structural changes in the functional groups of agar and glycerol, and also investigated the presence of additional connections in the system. The spectra of agar and glycerol showed a peak at about 3400 cm^{-1}, which the authors claimed was due to the stretching of the O–H group, while the peak at 2900 cm^{-1} was attributed to methoxyl groups [17]. The spectra of agar systems with the addition of glycerol were investigated in works [18; 19]. The spectra showed a broad band at approximately 3440 cm^{-1}, which the authors attributed to complex vibrations associated with free hydroxyl groups (-OH) both inter- and intramolecular [20]. This signal increased with the presence of glycerol, indicating that the functional groups of the agar system exhibit hydrogen bonding interactions between the OH groups of glycerol.

However, during the analytical review, it was found that there are almost no studies related to the determination of infrared spectra of gel-like agar systems in combination with glycerin, honey and sesame flour.

The aim of our work was to determine the effect of glycerin, honey and sesame powder on the water condition in gel systems based on agar. Since agar is used as a gelling agent in the food industry, its structure, physicochemical properties, and relationship with other components require a wider study, which determines the prospects of the chosen direction.

Results and discussion

Materials. The initial components for the preparation of gels were samples of agar 1200 TM "Fujian Province" (China) (1), glycerol food TM BASF (Germany) (2), sunflower honey (3), sesame powder TM "Korysne Boroshno" (Ukraine) (4).

Preparation of samples of "agar-water-glycerol", "agar-water-glycerol-honey", "agar-water-glycerol-honey-sesame powder". Gels based on aqueous solutions of agar with glycerol (sample 5) or agar with glycerol and honey (sample 6), or agar with glycerol, honey and sesame powder (sample 7) were obtained.

To prepare samples 5–7, 1 g of agar was soaked in 22 g of water, 22 g of glycerol was added and left to swell for 60–120 minutes at a temperature of 20±2°C. Next, samples 5–7 were heated to 85–90°C until complete dissolution of the dry component (agar).

Sample 5 was cooled to form a gel. Samples 6 and 7 were cooled to a temperature of 40–45 °C, then added to sample 6–30 g of honey, sample 7–30 g of honey and 25 g of sesame seeds, mixed and left to form a gel. As a result, gel-like systems with a homogeneous, smooth surface were obtained.

Methods. The qualitative composition and regularities of influence of separate prescription components on the state of water in model gel systems "agar-water-glycerol", "agar-water-glycerol-honey", "agar-water-glycerol-honey-sesame powder" are studied. The study was performed using IR spectroscopy on a Fourier spectrometer Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer. Liquid samples (glycerol, honey, gel systems) were examined by the method of crushed drop and recorded in a thin layer between selenide zinc plates. Solid samples (agar, sesame powder) were pre-dried to constant weight of the sample and mixed with potassium bromide (3 mg sample / 300 mg KBr).

IR spectra of agar, glycerol, gel system "agar-water-glycerol". By chemical nature, agar is constructed with slight variations from the residues of molecules of D-galactose and 3,6-anhydro-L-galactose with a low content of sulfate ester. The addition of glycerol as a moisture-retaining agent to aqueous agar gels reduces their dehydration. According to literutature [21] the presence of tannic acid in agar inhibits the gelation process. It was shown that small amount of glycerol can prevent this inhibition [21].

To study the IR spectra of agar-based gels, the following main absorption bands can be noted: 3600–3200 cm^{-1}, 3000–2800 cm^{-1}, 2150 cm^{-1}, 1650–1500 cm^{-1}, 1600–800 cm^{-1} [21–23]. In paper [22] for agar specific absorption bands of secondary axial (850 cm^{-1}), secondary equatorial (830 cm^{-1}) and primary (820 cm^{-1}) sulfate were noted. The sulfate group in position 2 of the 3,6-anhydrogalactose residues has its own absorption band at 810 cm^{-1}. In paper [23], sulfates were determined by the following absorption coefficients: total sulfates – 1250/2920, galactose-4-sulfate – 845/2920, 930/2920 and 3,6-anhydrogalactose-2-sulfate – 805/2920. The

absorption at 930 cm^{-1}, which corresponds to 3,6-anhydrogalactose, is also related to the content of galactose-4-sulfate in agar.

The main provisions of the maximum absorption bands in the IR spectrum of water (liquid) corresponding to such vibrations are known: asymmetric stretching et 3600 cm^{-1}, symmetric stretching et 3450 cm^{-1}, overtones et 3290 cm^{-1}, combination modes et 2150 cm^{-1}, bending et 1645 cm^{-1}, twisting et 780 cm^{-1} [23; 24]. It should be noted, that due to various interactions there is a change in the position of characteristic maximums of absorption in the IR spectra of food model systems based on aqueous gels compared to the IR spectra of water or gels.

As a result of the study, IR spectra of experimental model samples of gels based on agar with glycerol with the addition of honey and sesame were obtained. In fig. 1 shows the IR spectra of samples of agar, glycerol, gel system "agar-water-glycerol".

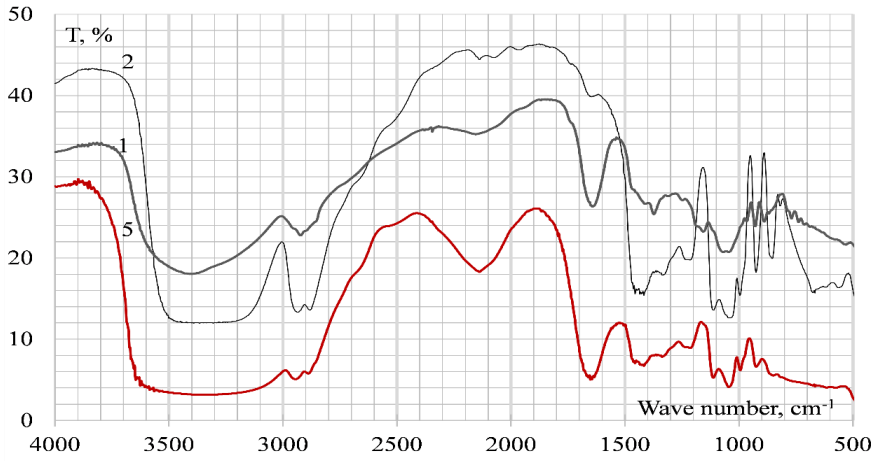


Fig. 1. IR spectra of samples: 1 – agar, 2 – glycerol, 5 – gel system "agar-water-glycerol"

Experimentally determined data on the assignment of the bands of the IR spectra of agar, glycerol and water-glycerol gels of agar are given in Table 1.

Table 1

Frequency positions (cm^{-1}) of the main bands of the IR spectra of the absorption of functional groups of agar and glycerol before and after the interaction

Wave number, cm^{-1}			Band assignments
agar	glycerol	"Agar-water-glycerol"	
3500-3300	3500-3200	3600-3100	–OH (stretching); H_2O adsorption bound (stretching); –NH (stretching)
2924 –	2935 2882 –	2945 2889	C–H (stretching antisymmetric and symmetric); $–CH_2$ groups in glycerol; $–OCH_3$ methoxyl groups in agar
2156*	2138	2139	–OH (stretching of associated groups); in carboxyl group*; in water (2150 cm^{-1}) [23, 24]
1644 –	– 1647	1645 1652	–NH–CO– (stretching in conjugated peptide bond); –COO– in agar's pectin substances (1650–1500 cm^{-1}) [22, 23]; H–O–H water (bending)
–	1417	1417	C–O–H (bending) in alcohols
1374	–	1373	H–C–H (scissoring bending) in methyl group; –S=O (symmetric stretching) in sulfate ester
–	1337	1337	C–O–H (bending) in alcohols
1248	–	1234	S–O/C–O (symmetric stretching) common to all sulfate groups/esters
–	1215	–	–C–C (bending) in alcohols
1159	–	–	S–O/C–O (antisymmetric stretching) in $R–SO_2–R$
–	1112	1112	C–O (bending) in polyhydric alcohol
1072, 1047, 930	–	– 1045, 925	$–CH_2–$ (bending) of pyranose ring of 3,6- anhydrogalactose (1070 i 930 cm^{-1}) [27]
1047 967	1044, 1039, 996, 925	1045, 994, 925	C–O–H (bending)

Continued table 1

891, 857 812	–	850	C–C/C–O/S–O (stretching) in D-galactose-4-sulfate (845 cm^{-1}) [27]; C–O–S (bending) in D-3,6-anhydrogalactose-2-sulfate (805 cm^{-1})[27]
– –	854, 667	850 –	C–O–H (bending) in O–H associated

In the IR spectrum of agar (3 mg pre-dried to constant weight of the sample / 300 mg KBr) there are the following bands of absorbtion: intense bands corresponding to stretching of O–H, N–H bonds and fluctuations of adsorption band of water (in the range of 3600–3200 cm^{-1} with a maximum of 3400 cm^{-1}); band for antisymmetric stretching of C–H bonds in methoxyl groups $–OCH_3$ (at 2924 cm^{-1}); C=O symmetric stretching and N–H bending in conjugated peptide bond in pectin substances (at 1644 cm^{-1}); S=O symmetric stretching in sulfate ester; methyl group vibration (at 1374 cm^{-1}); band of symmetric stretching of S–O, C–O bonds common to all agar sulfate groups (at 1248 cm^{-1}); average intensity bands characteristic to CH_2 bending of pyranose ring of 3,6-anhydrogalactose (at 1072, 930 cm^{-1}); C–C, C–O, C–O–S stretching, C–O–H bending represented by weak band characteristic to galactose-4-sulfate (at 857 cm^{-1}) and weak band characteristic to 3,6-anhydrogalactose-2-sulfate (at 812 cm^{-1}). Literature data describes the analogous values for characteristic bands of agar sample [22, 23, 24].

Glycerol (Fig. 1, sample 2) being a triatomic alcohol has three –OH groups in the molecule that contribute to the formation of intermolecular hydrogen bonding, which is manifested in the form of a very wide blurred band in the range of 3500–3200 cm^{-1}. The region of 1400–1000 cm^{-1} is the region of bending vibrations in the molecule of glycerol. The presence of a polar C–O bond causes an intense band in the range of 1200–1000 cm^{-1}. In the IR spectrum of glycerol (Fig. 1, sample 2 and Table 1) there are the following bands of absorbtion: intense bands corresponding to stretching of associated –OH, (a maximum of 3391 cm^{-1}); band for antisymmetric stretching and symmetric stretching of C–H bonds in $–CH_2$, –CH– groups (at 2935 cm^{-1} and 2882 cm^{-1}); associated –OH bending (at 1647 cm^{-1}); C–O–H, –OH bending (at 1417 cm^{-1}, 1337 cm^{-1}); –C–C, C–O bending in alcohols (at 1215 cm^{-1} and 1112 cm^{-1}); C–O–H bending (at 1044 cm^{-1}, 1039 cm^{-1} and 996 cm^{-1}, 925 cm^{-1}).

The process of gelation in the system water-glycerol-agar is characterized by a variety of physicochemical interactions between functional groups. After the formation of the gel "agar-water-glycerol" (sample 5) there is a wide blurred intense band in the region 3700–2600 cm^{-1}, significantly expanded compared to the data for the samples agar (1) and glycerol (2) due to redistribution of associated and non-associated OH groups together with increasing of the quantity of associated hydroxyls, also due to the adsorption of bound water and overlaping with the band 3600–3200 cm^{-1} (stretching –OH in glycerol, adsorption-bound water and –OH, –NH in agar) and bands 3000–2800 cm^{-1} (antisymmetric stretching of –CH– bonds in groups $–CH_2–$, $–OCH_3$). Bands of antisymmetric stretching of –CH–, $–CH_2–$, $–OCH_3$ bonds at 2924 cm^{-1} (agar), 2935 cm^{-1} (glycerol) and symmetric stretching of bonds at 2882 cm^{-1} (glycerol) in agar-water-glycerol gel are shifting towards higher frequencies – 2945 cm^{-1} and 2889 cm^{-1}. The peak positions of antisymmetric (2935 cm^{-1} $\rightarrow$ 2945 cm^{-1}) and symmetric (2882 cm^{-1} $\rightarrow$ 2889 cm^{-1}) CH_2 stretching shifted to bigger wavenlenghth region with decreasing glycerol concentration (Table 1) [25].

In the gel (Fig. 1, 2, sample 5) stretching vibrations of the associated hydroxyl groups are represented by an intense wide absorption band in the region 2500–1800 cm^{-1} with a maximum of 2139 cm^{-1} caused by the formation of a significant number of intermolecular hydrogen bonds in chains with different molar mass. Compared with a spectrum of liquid water (et 2150 cm^{-1}) [23, 24] the maximum of the gel absorption band shifts towards the smaller wave numbers, the intensity of the band increases, as well as the intensity of the band of its bending component (et 1645 cm^{-1}). At the same time, the band of symmetric stretching (3450 cm^{-1}) significantly expands in the spectrum due to the formation of new hydrogen bonds between carbon chains with different molar masses.

In the gel spectrum (Fig. 1, 2, sample 5) in the frequency range 1800–1500 cm^{-1} there is an overlap of the bands of bending vibrations of C–O–H in glycerol (1647 cm^{-1}) and stretching vibrations of the conjugated peptide bond –NH–CO–, the –COOH group in pectin substances of agar (1644 cm^{-1}) with the formation of a wide intense band with two practically superimposed maxima at 1652 cm^{-1} and 1645 cm^{-1}. The shift of the maxima of the absorption bands in the gel (1644 cm^{-1}, 1652 cm^{-1}) towards higher frequencies compared to the maxima in agar (1644 cm^{-1}) and glycerol (1647 cm^{-1}) is more clearly visible in Fig. 2. This maximum of absorption band in

the gel (1652 cm^{-1}) is shifted towards higher frequencies compared to the absorption maximum, which corresponds to the bending vibrations of water (et 1645 cm^{-1}), primarily indicates on the formation of new hydrogen bonds between agar polysaccharides, glycerol molecules and water.

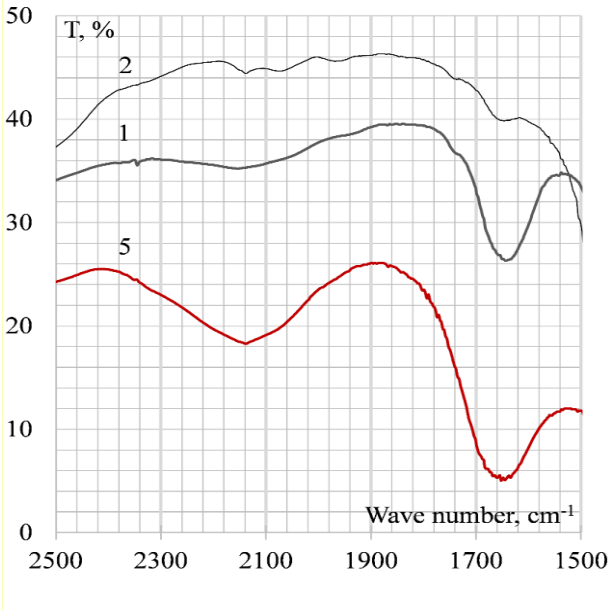


Fig. 2. IR spectra of samples: 1 – agar, 2 – glycerol, 5 – gel system "agar-water-glycerol" in the frequency range 2500–1500 cm^{-1}

The weak absorption band at 1417 cm^{-1}, which corresponds to the bending vibrations of C–O–H bonds in glycerol (Fig. 1, sample 2), decreases in intensity in the agar-water-glycerol gel.

Similarly, the intensity of the weak band of bending vibrations of C–O–H bonds in alcohol groups decreases (1337 cm^{-1}). For the gel, the character of a wide triad of bands in the frequency range from 1200 to 900 cm^{-1} (maximums at 1112, 1045, 994 cm^{-1}, which attributed to –C–C, C–O bending in alcohols, C–O–H bending in polyhydric alcohol) is preserved and their intensity decreases compared to glycerol (maximums at 1112, 1039, 1044, 996 cm^{-1}). Apart of hydrogen bonds formation the gelation process may be favorised by participation of certain amount of glycerol hydroxyl groups in the formation of ester bonds with carboxylic groups of tannic acid in agar. As it was indicated before, the binding of tannic acid by glycerol promotes the gelation process in the agar gel [25].

After the gel formation, there is a significant change in a character and intensity of the weak absorption band of sulfate esters in agar (maximum at 1374 cm^{-1}). In the gel system, the position of the maximum is preserved, but the band itself is practically not pronounced. The band with a maximum at 1159 cm^{-1}, which can be attributed to R–SO_2–R groups in agar, is weakly expressed as a shoulder in the gel spectrum in the range from 1168 cm^{-1} to 1148 cm^{-1}. The intensity of the weak agar band at 1248 cm^{-1}, which is common to all sulfate groups, significantly decreases in the gel. In addition, it shifts towards the lower frequencies in the gel (at 1234 cm^{-1}).

After the formation of the agar gel the character of the bands in the range from 1140 cm^{-1} to 950 cm^{-1} changes significantly. In the spectrum of the gel, the band of average intensity at 1072 cm^{-1}, which belongs to 3,6-anhydrogalactose, overlaps with the band corresponding to C–O stretching vibrations in glycosidic bonds of carbohydrates. Single band at 1045 cm^{-1} is formed due to this overlap. The band at 967 cm^{-1} (a band attributed to C–O–H bending vibrations in agar) overlaps with the band at 996 cm^{-1} (a band attributed to C–O–H bending vibrations in glycerol). Single band at 994 cm^{-1} is formed due to this overlap. Instead of the bands at 857 cm^{-1} (weak bands attributed to galactose-4-sulfate), 812 cm^{-1} (weak band attributed to 3,6-anhydrogalactose-2-sulfate) there is a single band at 850 cm^{-1} formed as a result of the overlapping of the abovementioned bands in this range.

IR spectra of honey and gel system "agar-water-glycerol-honey". Honey is a very useful natural product used in confectionery technology. It is also used to make various fillings. Natural honey is an invert sugar. It contains about 400 different compounds [26]. The main substances of honey are carbohydrates and water. Carbohydrates in honey are represented by monosaccharides of

glucose and fructose, disaccharides - mainly sucrose and maltose, dextrins of starch and glycogen, and pectin substances [26; 27]. Protein compounds, mostly enzymes, predominate among the nitrogenous substances in honey. Non-protein substances are mainly represented by amino acids and a small amount of alkaloids. In addition, there are organic (gluconic, malic, citric, lactic, linoleic, linolenic and other) and inorganic (phosphate, chloride) acids in the form of salts and esters, minerals (about 40 micro and macro elements), coloring compounds (carotenoids, chlorophyll, xanthophyll, anthocyanins, tannins, melanoidins), aroma-forming compounds. Honey is characterized by a rather attractive vitamin profile. It contains thiamine, riboflavin, pantothenic acid, vitamins PP, C, H, E [26]. Carbohydrates and nitrogenous compounds, as well as water are important substances for the analysis of infrared spectra [27; 28].

The results of the study of the IR spectra of honey and gels based on agar with glycerol with the addition of honey "agar-water-glycerol-honey" in comparison with the spectrum of the gel "agar-water-glycerol" are shown in Fig. 3.

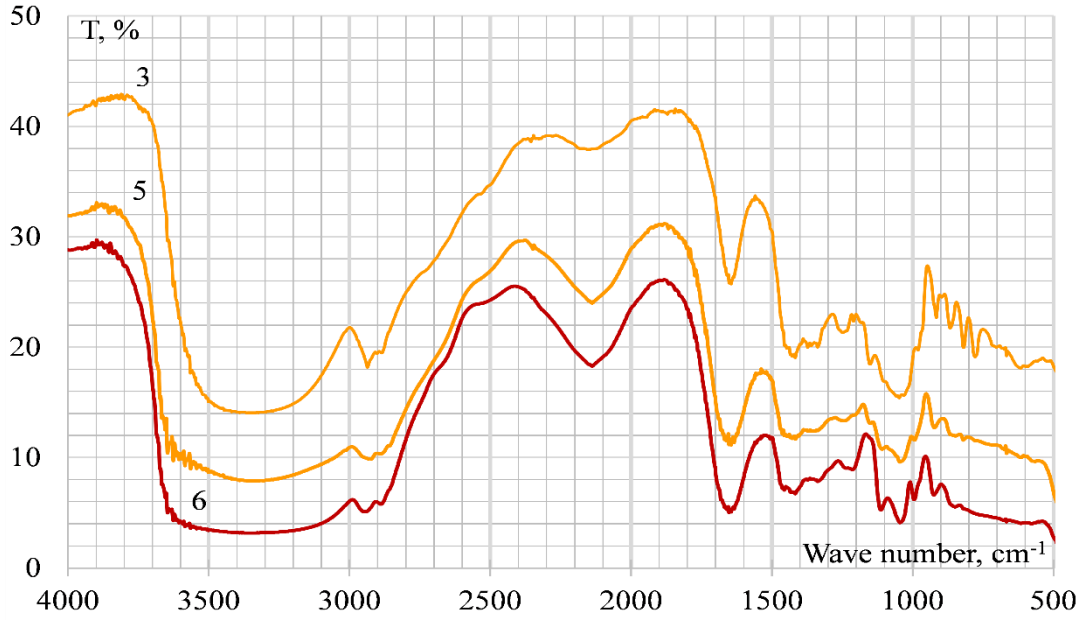


Fig. 3. IR spectra of samples: 3 – honey, 5 – gel system "agar-water-glycerol", 6 – gel system "agar-water-glycerol-honey"

The IR absorption spectrum typical for natural honey was determined (Fig. 3, sample 3) with the corresponding assignment of characteristic frequencies in 6 regions of the spectrum: 3600–3200, 3000–2800, 1700–1600, 1540–1175, 1175–940, 940–700 cm^{-1}. In particular, there are absorption bands:

in the region of 3600–3200 cm^{-1} with a maximum of 3365 cm^{-1} – –OH stretching in carbohydrates and carboxylic acids, –N–H stretching, – NH_2 stretching in free amino acids (intense);

2936 cm^{-1} і 2903 cm^{-1} – –C–H, $–CH_2–$ stretching in carbohydrates;

2152 cm^{-1} – –OH stretching of associated groups of carbohydrates wiht water;

1645 cm^{-1} – –OH stretching, H–O–H bending in water, –C=O stretching in carbohydrates, bending – Amide I of proteins (intensive);

1417 cm^{-1} – H–O–H bending in water combinations wiht –CH–OH bending in carbohydrates (weak);

1373 cm^{-1} – C–O–H bending (weak);

1249 cm^{-1} – C–C stretching in carbohydrates (average);

1048 cm^{-1} – C–O stretching in glycosidic bonds of carbohydrates (average);

916 cm^{-1}, 866 cm^{-1}, 819 cm^{-1} 778 cm^{-1} – –C–H bending of anomers and cycles in carbohydrates (average).

The honey spectrum also contains a weak band with a maximum at 1151 cm^{-1} attributed to the bending vibrations of C–O–H, which is associated with the presence of the pyranose cycle in carbohydrates. A weak peak observed at 1102 cm^{-1} could be associated with the C–O stretching vibrations in the C–O–C bond, which is present as a glycosidic bond in sucrose.

Since the spectral range from 1200 to 700 cm^{-1} (maximum et 1048 cm^{-1}) is set as characteristic for natural honey, it was decided to investigate this spectral region during further analysis of the model gel with the addition of honey. The absorption spectra of gels "agar-water-glycerol-honey" (Fig. 3, sample 6) and "agar-water-glycerol" (Fig. 3, sample 5) have a similar character and differ in the intensity of some bands. Thus, the intensity of the band of a stretching vibrations of C–C bond in carbohydrates (at 1245 cm^{-1}) decreases and at the same time shifts to higher frequencies compared to honey (at 1249 cm^{-1}) and "agar-water-glycerol" gel (at 1234 cm^{-1}). The character of the spectrum of the gel with honey (Fig. 3, sample 6) changes in the region of 900–600cm^{-1}. In this region, the bands (maximums at 916 cm^{-1}, 866 cm^{-1}, 819 cm^{-1}, 778 cm^{-1}) attributed to the bending C–C–H vibrations of anomers and cycles of honey carbohydrates (Fig. 3, sample 4) are expressed insignificantly. This may be related to conformational changes between cyclic hemiacetal forms and linear oxoforms of the reducing carbohydrates of honey – glucose, fructose, maltose.

In the "agar-water-glycerol-honey" gel (Fig. 3, sample 6), a weak absorption band was noted at the frequency of 1151 cm^{-1}. This band was not present in the "agar-water-glycerol" gel. As mentioned above, the band can be attributed to C–O–H bending vibrations, which are associated with the presence of the pyranose cycle in honey carbohydrates. This is probably due to the presence of reducing carbohydrates in honey and their ability to cyclooxotautomerism.

IR spectra of gel system "aga-water-glycerol-honey-sesame powder". IR spectra of gel samples (Fig. 4), to which sesame powder was introduced "agar-water-glycerol-honey-sesame powder", differ from gels "agar-water-glycerol" and "agar-water-glycerol-honey" in all parts of the spectrum (3600–3200 cm^{-1}, 3000–2800 cm^{-1}, 2500–1800 cm^{-1}, 1800–1500 cm^{-1}, 1500–1200 cm^{-1}, 1200–940 cm^{-1}, 940–700 cm^{-1}). Therefore, it is advisable to analyze the effect of adding sesame powder and assigning the frequency positions of the main absorption bands of the functional groups of sesame powder substances (Fig. 4).

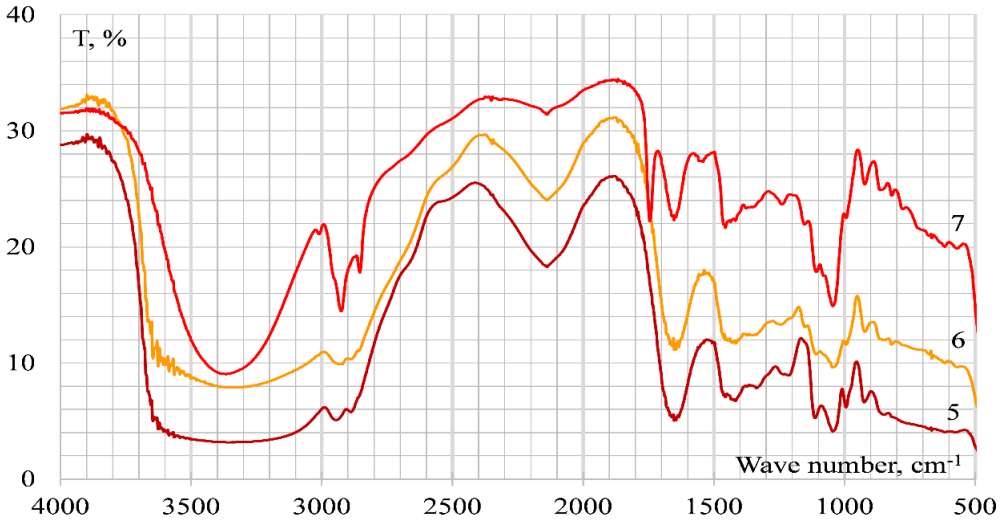


Fig. 4. IR spectra of samples: 5 – gel system "agar-water-glycerol", 6 – gel system "agar-water-glycerol-honey", 7 – gel system "agar-water-glycerol-honey-sesame powder"

Sesame powder has one of the highest oil contents among the main oilseeds [29]. It is also rich in proteins, carbohydrates, vitamins, polyunsaturated fatty acids in the composition, such as triacylglycerols fat, lignans (sesamin and sesamolin), tocopherol, phytosterols, phytates and other micronutrients [30]. Features of its chemical composition are reflected in the IR absorption spectra (Fig. 5, sample 4).

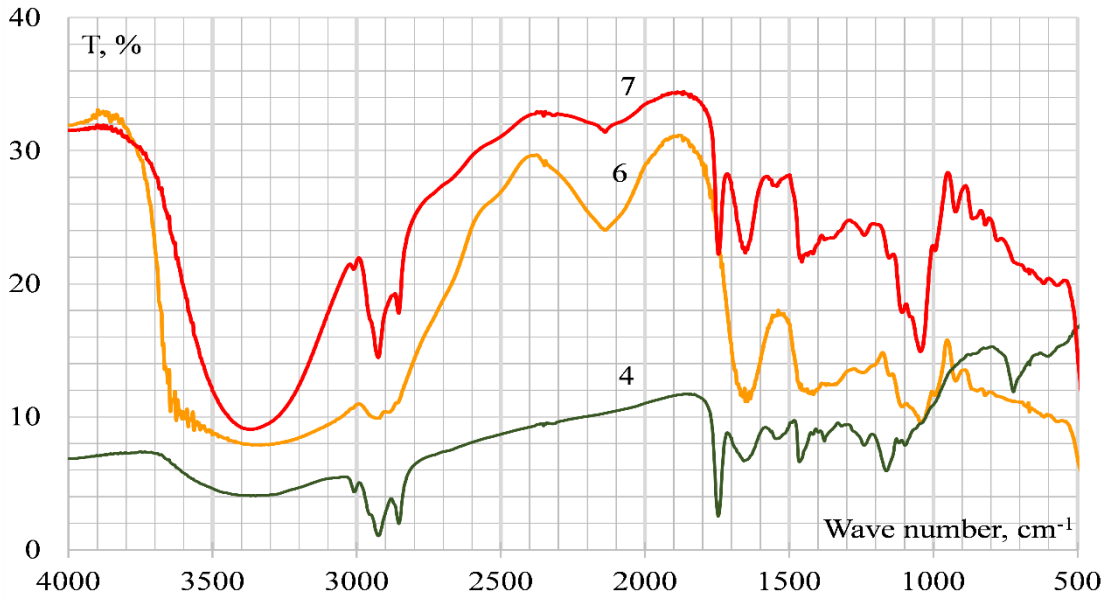


Fig. 5. IR spectra of samples: 4 – sesame powder, 6 – gel system "agar-water-glycerol-honey", 7 – gel system "agar-water-glycerol-honey-sesame powder"

The IR spectra of sesame powder were studied (Fig. 5, sample 4) and the analysis of the characteristic absorption bands attributed to the corresponding types of stretching and bending vibrations was made:

in the region of 3600–3200 cm^{-1} with a maximum of 3351 cm^{-1} – there are –OH stretching in carbohydrates and phenolic groups, –NH stretching – Amide A (intensive);

3009 cm^{-1} – C–H asymmetric stretching vibrations in groups –CH=CH– in the cis-form (mostly linoleic acid in the composition of triacylglycerols in sesame oil);

2927 cm^{-1} і 2855 cm^{-1} – C–H stretching in groups $–CH_2–$;

1736 cm^{-1} – C=O stretching in esters (triacylglycerols of sesame oil);

1653 cm^{-1} – –OH, –C=O stretching in esters (triacylglycerols of sesame oil);

1546 cm^{-1} – –OH, –C=O stretching in carbohydrates, combinations of C–N–H bending vibrations and CN stretching – Amide II (average);

1465 cm^{-1} – $–CH_2–$ bending (intensive);

1398 cm^{-1} – $–CH_3$ symmetric bending vibrations (weak);

1240 cm^{-1}, 1163 cm^{-1} 1098 cm^{-1} – triad of ester bands (sesame oil triacylglycerols) with a combination of stretching vibrations of groups $–CH_2–OCO–$ and $–OCH_2–CH_2$ (weak, average and weak);

722 cm^{-1} – C–O–C stretching (intensive).

It can be assumed that a weak band at a frequency of 1240 cm^{-1} can be attributed to the band Amide III and which corresponds to a combination of –NH bending vibrations and CN stretching.

The absorption spectrum of the gel with sesame powder (Fig. 4, 5, sample 7) is consistent with the profile of the spectrum of sesame powder and significantly changes the nature of the absorption bands compared with gels "agar-water-glycerol" (Fig. 4, sample 5) and "agar-water-glycerol-honey" (Fig. 4, 5, sample 6) in the region of 3600–2600 cm^{-1}, 2400–1800 cm^{-1}, 1800–1500 cm^{-1}.

Thus, the very addition to the gel of sesame powder, rich in protein, phenolic compounds, fats containing polyunsaturated acids, causes the formation of a clear broad intense band with a maximum of 3366 cm^{-1}, (–OH stretching vibrations in carbohydrates and phenolic hydroxyl, –NH stretching vibrations of Amide A, adsorption bound water); weak band at 3011 cm^{-1} (C–H asymmetric stretching vibrations in the groups –CH=CH– in the cis-form of mostly linoleic acid in the composition of triacylglycerols of sesame oil); increasing the intensity of the broad band at 2926 cm^{-1} and 2855 cm^{-1} (C–H stretching vibrations in the groups $–CH_2–$).

Also in the region at 1800–1500 cm^{-1} for the spectrum of the system "agar-water-glycerol-honey-sesame powder" in comparison with the samples "agar-water-glycerol" and "agar-water-glycerol-honey" there is a separation and the appearance of three pronounced bands – at 1745 cm^{-1} (C=O stretching vibrations of esters in sesame oil triacylglycerols), 1652 cm^{-1} (–OH,

–C=O stretching vibrations in carbohydrates, –NH bending vibrations of Amide I, bending vibrations of water), 1544 cm^{-1} (–OH, –C=O stretching vibrations in carbohydrates, combination of –NH bending vibrations and CN stretching vibrations of Amide II).

The high-frequency shift of the band at 1652 cm^{-1} compared to the absorption maximum, which corresponds to the bending vibrations of water (1645 cm^{-1}), primarily indicates on the formation of new hydrogen bonds between polysaccharides in agar and polypeptides in sesame powder. Also, this shift indicates on a transition from single water molecules to associates containing up to 6 molecules. This statement was formulated taking into account the results of the study of the state of moisture in gels of a protein-polysaccharide nature by the method of infrared spectroscopy [31]. The authors of the study prove that the strengthening of the structure of protein-polysaccharide gels based on agar occurs not only due to intermolecular interactions of polymers. Strengthening also occurs due to the significant limitation of water mobility through the formation of polymer associates containing from three to six water molecules [31].

For the gel "agar-water-glycerol-honey-sesame powder" (Fig. 4, 5, sample 7) is noteworthy the fact of reducing the intensity of the wide band of stretching vibrations of the associated –OH groups and water with a maximum of 2151 cm^{-1}, as well as its shift towards higher frequencies compared to water (2150 cm^{-1}) and gels without sesame (2139 cm^{-1}). The formation of gels "agar-water-glycerol" and "agar-water-glycerol-honey" in the water-glycerol binary solvent was accompanied by a significant increase in the number of intermolecular hydrogen bonds between the chains of agarose, agarose and water, agarose and oligosaccharides of honey etc., that resulted in widening the band with a maximum of 2139 cm^{-1} together with increasing of its intensity, which was observed in the IR spectra. The addition of sesame powder in the manufacture of gel can potentially reduce the intensity of bending stretching of water molecules, the number of hydrogen bonds formed in the system that means an increase in the amount of weakly bound water. However, this hypothesis can only be finally proved experimentally.

In other parts of the spectrum, there were also some differences in the absorption bands of the gel samples, the nature of which can be more clearly compared in the spectrum. 1600–800 cm^{-1}.

The triad of bands at 1240 cm^{-1}, 1163 cm^{-1}, 1098 cm^{-1} (Fig. 5, sample 4) is an attribute of sesame oil triacylglycerols and is formed as a combination of C–O, –C–O–C stretching vibrations and $–CH_2–$ bending vibrations in ester groups $–CH_2–OCO–$. The intensity of these bands decreases in the spectrum of the gel "agar-water-glycerol-honey-sesame powder" (Fig. 5, sample 7) compared to sesame powder (Fig. 5, sample 4). These bands in the gel overlap with a wide intense band with a maximum at 1045 cm^{-1}, which is attributed to the combination of –C–O–H bending vibrations and C–O stretching vibrations in glycosidic bonds of carbohydrates. The band of –C–O–H bending vibrations and C–O stretching vibrations is distinctly visible in the spectra of samples 1, 2, 3, 5, 6, 7 (Fig. 1, Fig. 3, Fig. 5).

The absorption bands for samples 5, 6, 7 (Fig. 5) with maxima at 1234 cm^{-1}, 1245 cm^{-1}, 1240 cm^{-1}, respectively, can be attributed to C–C stretching vibrations of carbohydrates and all sulfate groups of agar.

A weak absorption band with a maximum at 1153 cm^{-1} is present in the spectrum of the gel "agar-water-glycerol-honey-sesame powder" (Fig. 5, sample 7).

The spectra of honey sample (Fig. 3, sample 3) and "agar-water-glycerol-honey" gel (Figs. 3, 4, 5, sample 6) form similar bands at 1151 cm^{-1}. These bands can be attributed to C–O–H bending vibrations in the pyranose cycle of reducing carbohydrates. This is probably due to the presence of reducing carbohydrates in honey samples – mainly glucose and fructose and their ability to cyclooxotautomerism.

For all gel samples 5, 6, 7 there are bands of C–O–H bending vibrations (at 1112 cm^{-1}, 1109 cm^{-1}, 1108 cm^{-1} and 994 cm^{-1}, 993 cm^{-1}, 994 cm^{-1}), C–O stretching vibrations in glycosidic bonds of carbohydrates (1045 cm^{-1}, 1046 cm^{-1}, 1045 cm^{-1}), C–C–H bending vibrations of anomers and cycles of carbohydrates in the region of 900–600cm^{-1}.

In the spectra of the gels samples 5, 6, 7 the band of average intensity at 1072 cm^{-1}, which belongs to 3,6-anhydrogalactose, overlaps with the band of C–O stretching vibrations of glycosidic bonds in carbohydrates. A single band is formed as a result of this overlap in the samples 5, 6, 7 at 1045 cm^{-1}, 1046 cm^{-1}, and 1045 cm^{-1}, respectively.

The band attributed to galactose-4-sulfate overlaps with the band attributed to 3,6-anhydrogalactose-2-sulfate forming a single band at 850 cm^{-1}.

For gel samples 6, 7 there are weak bands attributed to galactose-4-sulfate (at 848 cm^{-1}, 855 cm^{-1}), a weak band attributed to 3,6-anhydrogalactose-2-sulfate (at 820 cm^{-1}, 820 cm^{-1}).

Conclusions

The results of IR spectroscopy confirm the formation of a physical gel based on agar due to the formation of numerous hydrogen bonds. Glycerol in the agar gel contributes to the gel formation process due to the formation of additional intermolecular hydrogen bonds, as well as due to the possible binding of tannic acid present in the agar.

The data of analysis of IR spectra during the formation of gel in a binary solvent water-glycerol proved the emergence of additional links between the agar-based structurant and honey and sesames in the system, as well as a significant limitation of water mobility due to the formation of polymer associates containing.

It has been shown that the formation of "agar-water-glycerol" and "agar-water-glycerol-honey" gels in a binary water-glycerol solvent is accompanied by a significant increase in the number of intermolecular hydrogen bonds between the chains of agarose, agarose and water, agarose and honey oligosaccharides.

It has been found that the addition of sesame powder to the gel system can cause a certain decrease in the intensity of deformation oscillations of water molecules during gel production.

References

[1] Bokovets, S., Pertsevoi, F., Melnyk, O., Gurskyi, P., Marenkova, T. (2020). [Features of the new chocolate bar technology]. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli*, *2*(32), 32-41 (in Ukrainian).

[2] Vagner De Alencar Arnaut De Toledo, Emerson Dechechi Chambo. (2020). *Honey Analysis: New Advances and Challenges.* London, UK: BoD – Books on Demand.

[3] Eva, C. (2019). *A Book of Honey*. UK: Northern Bee Books

[4] Victor, R. P. (Eds.). (2014). *Processing and Impact on Active Components in Food.* USA: Academic Press.

[5] Joseph, F. Z. (2012). *Functionality of Proteins in Food.* Heidelberg, Germany: Springer Science & Business Media.

[6] Gubsky, S. M., Muzyka, S. M., Foshan, A. L., Evlash, V. V., Kalugin, O. N. (2018). Reologic properties of aqueous solutions of agar and gelatine for confectionery. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, (31), 64–78. https://doi.org/10.26565/2220-637X-2018-31-06

[7] Martinez-Sanz, M., Gomez-Mascaraque, L. G., Ballester, A. R., Martinez-Abad, A., Brodkorb, A., Lopez-Rubio, A. (2019). Production of unpurified agar-based extracts from red seaweed Gelidium sesquipedale by means of simplified extraction protocols. *Algal Res.*, 38, 101420. https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101420

[8] Roy, S, Rhim, J. W. (2019). Agar-based antioxidant composite films incorporated with melanin nanoparticles. *Food Hydrocoll.*, 94, 391–398. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.038

[9] Laaman, T.R. (2011). *Hydrocolloids in food processing*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.

[10] Nieto, M. B., Akins, M. (2010). *Hydrocolloids in bakery fillings. Hydrocolloids in food processing.* In T. R. Laaman (Ed.). USA: WileyBlackwell Publishing Ltd.

[11] Barbara, H. S. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney, Australia: John Wiley & Sons.

[12] Osborne, B. G., Fearn, T. (1988). *Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. New York, USA: Wiley.

[13] Madera-Santana, T. J., Freile-Pelegrin, Y., Azamar-Barrios, J. A. (2014). Physicochemical and morphological properties of plasticized poly(vinyl alcohol)-agar biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 69, 176–184. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.044

[14] Alpaslan, D., Dudu, T. E., Aktas, N. (2021). Synthesis and characterization of novel organo-hydrogel based agar, glycerol and peppermint oil as a natural drug carrier/release material. *Mater. Sci. Eng. C.*, 118, 111534. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111534

[15] Sinaga, M. Z. E., Gea, S., Zuhra, C. F., Sihombing, Y. A., Zaidar, E., Sebayang, F., Ningsih, T. U. (2021). The effect of plasticizers and chitosan concentration on the structure and properties of Gracilaria sp.-based thin films for food packaging purpose. *Polimery*, *66*(2), https://doi.org/10.14314/polimery.2021.2.5

[16] Fathiraja, P., Gopalrajan, S., Karunanithi, M., Nagarajan, M., Obaiah, M. C., Durairaj, S., Neethirajan, N. (2022). Response surface methodology model to optimize concentration of agar, alginate and carrageenan for the improved properties of biopolymer film. *Polym. Bull.*, 79, 6211–6237. https://doi.org/10.1007/s00289-021-03797-5

[17] Elhefian, E. A., Nasef, M. M., Yahaya, A. H. (2012). Preparation and characterization of chitosan/agar blended films: part 2. Thermal, mechanical, and surface properties. *E-J. Chem., 9*(2), 510–516. https://doi.org/10.1155/2012/285318

[18] Fathiraja, P., Gopalrajan, S., Karunanithi, M., Nagarajan, M., Obaiah, M. C., Durairaj, S., Neethirajan, N. (2021). Development of a biodegradable composite film from chitosan, agar and glycerol based on optimization process by response surface methodology. *Cellul. Chem. Technol.*, 55(7–8), 849–865. https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.72

[19] Campa-Siqueiros, P. I., Vargas-Arispuro, I., Quintana-Owen, P., Freile-Pelegrin, Y., Azamar-Barrios, J. A., Madera-Santana, T. J. (2020). Physicochemical and transport properties of biodegradable agar films impregnated with natural semiochemical based-on hydroalcoholic garlic extract. *Int. J. Biol. Macromol.*, 151, 27–35. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.158

[20] Wu, Y., Geng, F., Chang, P. R., Yu, J., Ma, X. (2009). Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydr. Polym.*, 76, 299–304. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.031

[21] Phillips, G., Williams, P. (Eds.). (2009). *Handbook of Hydrocolloids. Second Edition.* Woodhead Publishing Limited : CRC Press.

[22] Elhefian, E., Nasef, M., Yahaya, A. (2012). Preparation and Characterization of Chitosan/Agar Blended Films: Part 1. Chemical Structure and Morphology. *J. Chem.,* 9, 1431–1439. https://doi.org/10.1155/2012/781206

[23] Rochas, C., Lahaye, M., Yaphe, W. (1986). Sulfate content of carrageenan and agar determined by infrared spectroscopy. *Bot. Mar.,* 29, 335–340. https://doi.org/10.1515/botm.1986.29.4.335

[24] Shahnaz, L., Shehnaz, H., Haider, A. (2019). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic investigations of four agarophytes from northern Arabian sea. *Bangladesh J. Bot.,* 48, 925–932. https://doi.org/10.3329/bjb.v48i4.48934

[25] Kataoka, Y., Kitadai, N., Hisatomi, O. (2011). Nakashima S. Nature of hydrogen bonding of water molecules in aqueous solutions of glycerol by attenuated total reflection (ATR) infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*., 65(4), 436–441. https://doi.org/10.1366/10-06183

[26] Tykhonov, O. I., Tykhonova, S. O., Yarnykh, T. H., Shpychak, O. S., Podorozhna, L. N., Zuikina, S. S., Andrieieva, I. V., Bohutskaia, Y. I. (2010). [Natural honey in medicine and pharmacy (origin, properties, application, medicinal preparations)]. Kharkiv, Ukraine (in Ukrainian).

[27] Formosa, J. P., Lia, F., Mifsud, D., Farrugia, C. (2020). Application of ATR-FT-MIR for Tracing the Geographical Origin of Honey Produced in the Maltese Islands. *Foods*, 9, 710. https://doi.org/10.3390/foods9060711

[28] Sahlan, M., Karwita, S., Gozan, M., Hermansyah, H., Yohda, M., Young, J., Yoo, Y. J., Pratami, D. K. (2019). Identification and classification of honey's authenticity by attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy and chemometric method. *Veterinary World*, *12*(8), 1304–1310. https://doi.org/10.14202/vetworld.2019.1304-1310

[29] Wei, X., Liu, K., Zhang, Y., Feng, Q., Wang, L., Zhao, Y., Li, D., Zhao, Q., Zhu, X., Li, W., Fan, D., Gao, Y., Lu, Y., Zhang, X., Tang, X., Zhou, C., Zhu, C., Liu, L., Zhong, R., Tian, Q., Wen, Z., Weng, Q., Han, B., Huang, X., Zhang, X. (2015). Genetic discovery for oil production and quality in sesame. *Nat. Commun.,* 6, 8609. https://doi.org/10.1038/ncomms9609

[30] Pathak, N., Rai, A., Saha, S., Walia, S., Sen, S., Bhat, K. (2014). Quantitative dissection of antioxidative bioactive components in cultivated and wild sesame germplasm reveals potentially exploitable wide genetic variability. *J. Crop Sci. Biotechnol.*, 17, 127-139. https://doi.org/10.1007/s12892-013-0112-8

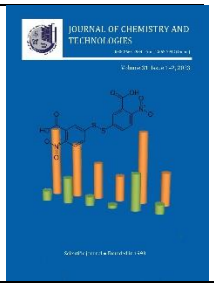
[31] Safonova, O., Teymurova, A. (2011). Infrared spectroscopy study of water in protein-polysaccharide gels. *Printed Proceedings of 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF* 11), 2, 969. http://icef11.com/content/printed/volume2.pdf

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 104-113

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 663.052

COMPREHENSIVE RESEARCH OF INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF THE COMPONENTS ON DIFFERENT TYPES OF CHOCOLATE GLAZES

Mariia L. Zemelko[1*], [1] Svitlana I. Bukhkalo[2]

[1]*Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., Dnipro, 49000, Ukraine*

[2]*National Technical University «KhPI»,2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine*

Received 6 February 2023; accepted 27 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The influence of recipe components on the quality characteristics of chocolate glazes is investigated in this work. Chocolate glazes are used for technological purposes, expanding the assortment and reducing the cost of finished products in the confectionery industry. Several types of chocolate glazes for covering confectionery products and food additive-emulsifier (a mixture of mono- and di- triglycerides) were studied. A food additive-emulsifier from fatty raw materials by glycerololysis in the presence of heterogeneous or homogeneous catalysts was selected for further study. The appearance, organoleptic indicators, viscosity, stability, temperature of its use are controlled in chocolate glazes for covering confectionery products. The effectiveness of the added components on the rheological properties of some varieties of chocolate glazes e for covering confectionery products is compared. For example, a food additive-emulsifier effectively reduces viscosity when added in an amount of 0.4–0.6 %; has a greater thinning capacity compared to soy lecithin – 0.8–0.85 % and does not affect taste, smell and sensation melting in the mouth of the tested glaze samples. The solidification temperature of 28.1–28.8 °C and the melting point of 31–33 °C have minor differences and correspond to current standards. The finished glaze for covering confectionery products has a slight fat bloom. Consequently, the subject of further priority scientific research and practical development is designing the composition of products taking into account the requirements for balance in terms of fatty acid, amino acid, mineral and vitamin composition.

Keywords: chocolate glaze; rheological characteristics; food additive-emulsifier; surfactants; viscosity.

КОМПЛЕКСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОДЕЛЕЙ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ КОМПОНЕНТІВ НА РІЗНОВИДИ ШОКОЛАДНИХ ГЛАЗУРЕЙ

Марія. Л. Земелько,[1] Світлана І. Бухкало[2]

[1]*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49000, Україна*

[2] *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна*

Анотація

У роботі досліджено вплив рецептурних компонентів на якісні характеристики шоколадних глазурей. В кондитерській промисловості окрім основного технологічного призначення глазурі часто використовують для розширення асортименту та зниження собівартості готових виробів. Для дослідження обрано деякі різновиди шоколадних глазурей для вкривання кондитерських виробів та харчову добавку-емульгатор (суміш моно- і діацилгліцеролів) з жирової сировини різної природи, отриманої методом гліцеролізу з використанням гетерогенного або гомогенного каталізатору. Серед основних якісних показників шоколадних глазурей для вкривання кондитерських виробів, таких як зовнішній вигляд та органолептичні показники, контролюють і основні кількісні – в'язкість, стабільність, температуру використання. Порівняльний аналіз ефективності дії доданих компонентів на реологічні властивості деяких різновидів шоколадних глазурей для вкривання кондитерських виробів показав, що харчова добавка-емульгатор ефективно знижує в'язкість у випадку додавання в кількості 0.3–0.6 %, має більшу, порівняно з соєвим лецитином, розріджувальну здатність – 0.8–0.85 % та не впливає на смак, запах і відчуття плавлення в роті досліджуваних зразків глазурі. Температура застигання – 28.1–28.8 °С та плавлення – 31–33 °С мають незначні відмінності та відповідають діючим стандартам, також присутнє незначне «посивіння» готового продукту. Отже, проектування складу продуктів з урахуванням вимог збалансованості за жирнокислотним, амінокислотним, мінеральним і вітамінним складом є предметом подальших пріоритетних наукових досліджень та практичних розробок.

Ключові слова: шоколадна глазур; поверхнево-активна речовина; реологічні характеристики, харчова добавка-емульгатор; в'язкість.

**Corresponding author: e-mail address: kushnir2609@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273572

Вступ

Для забезпечення великого асортименту якісних виробів та зменшення їх собівартості в кондитерській промисловості використовують різноманітні види глазурі, такі як шоколадна, молочна шоколадна, біла шоколадна, кондитерська, жирова, фруктова, йогуртова тощо. Властивості глазурей пов'язані зі структурою рецептурних компонентів та, окрім вказаного призначення, вона також виконує важливі технологічні задачі. Наприклад, сповільнення процесів окиснення; збільшення терміну зберігання кондитерського виробу; поліпшення емульгуючих, диспергуючих властивостей та ін.

Математична модель враховує деякі умови діяльності харчового підприємства та планування технологічних процесів: можливість виникнення та необхідність переробки некондиційної сировини за різновидами її хімічних властивостей; терміни зберігання сировини та готової продукції, особливості хімічної структури кожного окремого виду сировини з урахуванням особливостей конструкції обладнання; особливості використання технологічного обладнання тощо.

Загальним результатом представленого дослідження є вирішення науково-прикладної проблеми підвищення ефективності процесів харчових підприємств шляхом розробки і оптимізації математичних моделей технологій та прийняття рішень на основі модифікованих моделей та алгоритмів. Комплексний підхід до аналізу можливостей дозволяє передбачити результати дослідження за рахунок розробки математичних методів підвищення ефективності технологічних можливостей та їх застосування у конкретних умовах, підхід передбачає відображення додаткових ефектів у всіх сферах, пов'язаних із процесом виробництва, галузі для кондитерських виробів.

На підставі проведеного аналізу було виявлено, що підприємства кондитерської галузі мають досить високу сприйнятливість до різноманітних стадій технологічного процесу. Як відомо з дослідження авторів, усі основні структурні та хімічні властивості готового продукту з какао-бобів (табл. 1) прямо чи опосередковано пов'язані з перетвореннями фенольних сполук бобів какао різних стадіях їх переробки (рис. 1).

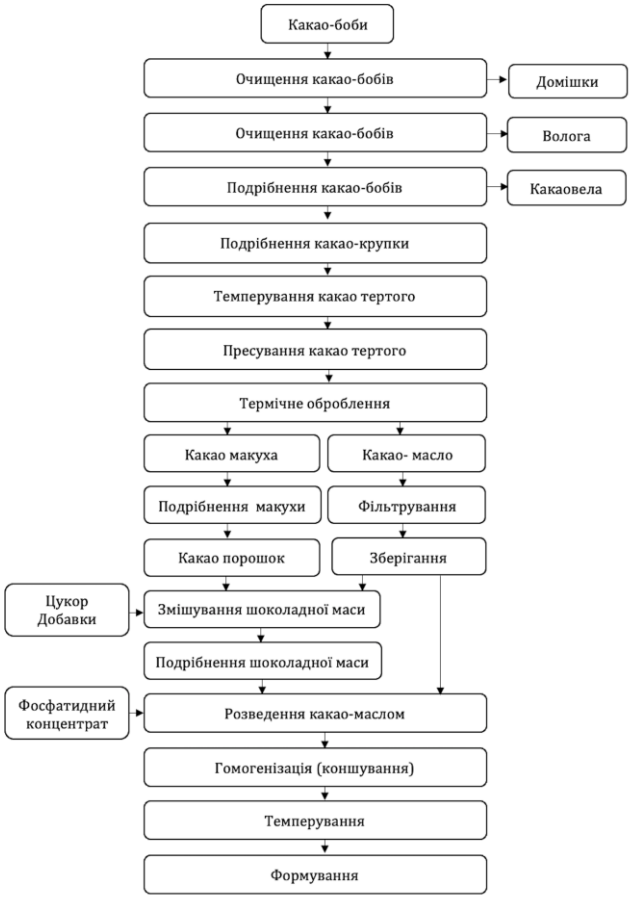


Fig. 1. An example of a basic technological scheme for the production of chocolate masses
Рис. 1. Приклад принципової технологічної схеми виробництва шоколадних мас

Представлені положення (рис. 1) можна використовувати з метою класифікації-ідентифікації властивостей різновидів шоколадних глазурей, але вони не вичерпуються наступною спрощеною схемою їх аналізу у складі трьох підгруп за вуглецевим скелетом:

1) $–C_6-C_1–$ протокатехова та галові кислоти та їх похідні;

2) $–C_6-C_3–$ кумарин та його глікозиди, коніферіловий спирт, параоксикорична, ферулова, синапова, кавова та хлорогенова кислоти та відповідні похідні;

3) $–C_6-C_3-C_6–$ речовини, що об'єднуються загальним терміном флавоноїди (антоціани, флавони, катехіни, флавоноли та ін.).

З матеріалів досліджень [1] випливає, що (-)-епікатехін і (+)-катехін на різних стадіях переробки бобів какао змінюються неоднаково. Так, у процесі термічної обробки більш значні перетворення зазнає (+)-катехін, кількість якого зменшується на 20–25 %, у той час як кількість епікатехіну знижується на 21–19 %. На стадії подрібнення навпаки, більшою мірою змінюється вміст епікатехіну, кількість якого зменшується на 26–42 % порівняно з термічно обробленими бобами какао. Вміст (+)-катехіну зменшується лише на 6–16 % порівняно з обсмаженими бобами (табл. 1 та 2:W – вологість, у натуральній речовині – NM, на сухі речовини – DM; дубильні речовини на суху обсмажену речовину – DFS, термічна обробка – HT, у перерахунку на CH_3COOH, % – PC; D – дисперсність по Ростову; температура вимірювання в'язкості 32 °C).

Table 1

Physicochemical indicators of heat-treated cocoa beans

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники термооброблених какао-бобів

Varieties parties 1 and 2	W, %	Fat content		pH	Titrate acidity degree		PC		DFS, %
		NM	DM		NM	DM	NM	FDM	
Party 1: before HT	4.7	52.8	55.4	5.8	8.6	9.0	9.0	0.541	7.0
after HT	3.2	53.4	55.2	5.7	8.2	8.5	0.492	0.510	6.4
Party 2: before HT	5.2	52.7	55.6	5.8	9.1	9.6	0.546	0.576	3.9
after HT	2.9	53.6	55.2	5.7	8.8	9.1	0.528	0.546	3.4

Викладене дозволяє зробити висновок, що зазначені стадії переробки какао-бобів супроводжуються окисненням фенольних речовин, а також конденсацією катехінів. У тертому какао (-)-епікатехіну міститься менше на 35–53 %, (+)-катехіну – на 25–38 % в порівнянні з товарними бобами.

Таким чином, якість тертого какао залежить як від властивостей основної сировини – бобів какао – та їх термічної обробки, так і від режимів і способів подрібнення крупки какао та температури тертого какао. Треба підкреслити, що в залежності від застосованих технологічних режимів та вибору обладнання на усіх стадіях процесів виробництва необхідно враховувати можливий постадійний механізм хімічних реакцій. У процесі одержання тертого какао особливий контроль повинен бути організований з дотриманням оптимальних температурних режимів.

Table 2

Physicochemical indicators of chocolate masses

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники шоколадних мас

Varieties parties 1 and 2	W, %	Fat content		D, %	Viscosity, Poise	pH	Titrate acidity degree	PC	DFS, %
		NM	DM						
Party 1: before conching:	1.6	34.5	35.1	97.9	200	5.9	3.2	0.192	1.5
conching 24 hours	1.6	34.5	35.1	98.8	100	5.9	3.1	0.186	1.4
conching 48 hours	1.6	34.6	35.1	98.8	80	6.0	3.0	0.180	1.4
conching 72 hours	1.6	34.6	35.1	98.8	68	6.0	2.9	0.174	1.3
conching 144 hours	1.6	34.8	35.1	98.8	64	6.1	2.7	0.162	1.3
Party 2: before conching:	0.8	33.3	33.6	97.6	168	7.2	0.5	0.03	1.5
conching 24 hours	0.8	33.3	33.6	97.6	140	7.2	0.5	0.03	1.4
conching 48 hours	0.7	33.4	33.6	97.8	128	7.1	0.5	0.03	1.4
conching 72 hours	0.7	33.4	33.6	97.8	128	7.1	0.5	0.03	1.4
conching 144 hours	0.7	33.4	33.6	98.0	126	7.0	0.5	0.03	1.4

Екзотермічні реакції в ферментованій масі какао-бобів схематично мають вигляд відомих моделей хімічних перетворень:

гексоза → етанол; етанол → оцтова кислота; оцтова кислота → CO_2 → $+H_2O$.

Під час ферментації какао-бобів у пульпі відбуваються наступні перетворення: основні

зміни – клітини пульпи внаслідок діяльності пектинових ферментів розриваються, сахара під впливом дріжджів перетворюються на спирт, пульпа розріджується і стікає; до того ж відзначають, що спирт під дією оцтовокислих бактерій перетворюється на оцтову кислоту; у свою чергу етанол і оцтова кислота у присутності води забезпечують розчинення та дифузію поліфенольних сполук до місць дії ферментів усередині бобів, коли поліфеноли починають взаємодіяти з білками, утворюючи білково-фенольні комплекси та знижуючи кількість розчинних білків у бобах какао на різних стадіях гідролітичного розщеплення.

Під час сушіння після ферментації модель біохімічних процесів завершують видаленням вологи, вміст розчинних сполук зменшується, а вміст комплексних складних сполук нерозчинних фенолів збільшується в результаті полімеризації хінонів (бензохінонів), сполучення її з азотом і сіркою в умовах збільшення доступу великої кількості повітря і дії поліфенілоксидази.

Порівняльний аналіз впливу режимів переробки какао бобів на різновидах стадій технологічного процесу можна провести за прикладами діяльності деяких підприємств (табл. 1) [1].

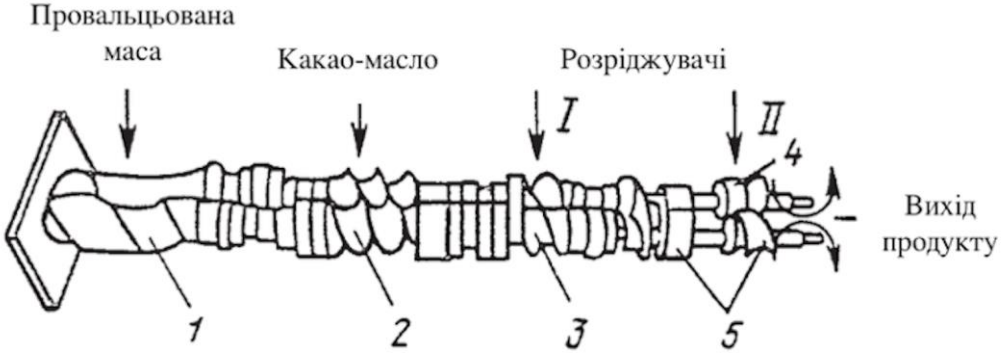


Fig. 2 – An example of the operation of a two-roll mixer of the ZUK type:
1 – zone of supply of rolled mass; 2 – cocoa butter supply area; 3, 4 – thinner introduction zones; 5 – fists that homogenize the finished mass
Рис. 2 – Приклад роботи двовалкового змішувача типу ZUK:
1 – зона подачі провальцьованої маси; 2 – зона подачі какао-масла; 3, 4 – зони введення розріджувача; 5 – кулаки, які гомогенізують готову масу

Провальцьований порошкоподібний продукт надходить для операції розведення в горизонтальний двовалковий змішувач з фасонними лопатями типу ZUK (рис. 2). У наступній зоні його змішують з какао-маслом. У зони 3 і 4 вводять розріджувач (розчин лецитину в какао-маслі), і шоколадна маса гомогенізується під впливом складного обертального руху спеціальної форми кулаків, що надягаються на кінці валів горизонтального змішувача ZUK. Органолептична оцінка показує, що якість шоколадної маси більше залежить від дисперсності її твердої фази, ніж від кратності вальцювання. У свою чергу дисперсність маси обумовлюється технічним станом п'ятивалкового верстату і величиною зазору між валками, тобто його продуктівністю.

Всі добавки, що підвищують температуру плавлення какао-масла збільшують стійкість шоколаду до посивіння. Наприклад, тверде арахісове масло збільшує стійкість, а мигдальна і горіхова олія, що знижують температуру плавлення какао матриці, сприяє посивінню шоколаду. Суміш жирів, що, наприклад, містить 65 % дипальмітомоноолеїнового тригліцирида і дистеариномоноолеїнового тригліцериду з температурою плавлення 32–37 °C, яку одержують з пальмового масла, масла масляного дерева або синтетичних жирів з заданими властивостями також гальмує жирове посивіння шоколаду.

Поверхнево-активні речовини: моностеарат гліцерину, складні ефіри сорбіту, жирні кислоти, лецитин із соєвої макухи сприяють утворенню гарного глянцю на шоколадній продукції і затримують посивіння шоколаду.

Експериментальна частина

Метою даної роботи є порівняльний аналіз ефективності дії на реологічні властивості деяких різновидів моделей шоколадних глазурей для вкривання кондитерських виробів харчової добавки-емульгатора (суміш моно- і діацилгліцеролів) з жирової сировини різної природи, отриманих методом гліцеролізу з використанням гетерогенного каталізатору за методикою, описаною в роботі [2], та гомогенного каталізатору, а саме КОН, та

порівняння з дією соєвого лецитину; а також визначення математичних моделей експериментальних досліджень.

Серед основних якісних показників шоколадних глазурей для вкривання кондитерських виробів, таких як зовнішній вигляд та органолептичні показники, контролюють і основні кількісні – в'язкість, стабільність, температуру їх використання.

В'язкість глазурі залежить, перш за все, від комплексного впливу хімічної структури компонентів, а також від вологості, дисперсності шоколадної маси, вмісту в ній жиру і фізико-механічної міцності структурних утворень з твердих частинок. Для ефективного зниження в'язкості за мінімально допустимої кількості жиру необхідно вводити речовини, що мають гідрофільні та ліпофільні властивості для часткової заміни какао-масла. Такою речовиною є соєвий лецитин, який має меншу ціну в порівнянні з какао-маслом і знижує в'язкість на разі додавання до суміші 0.4–0.6 %.

У процесах глазурування необхідно встановити зв'язок між властивостями плинності маси, товщиною шару глазурі, швидкістю її кристалізації і застигання, здатністю маси приймати конкретну форму та відповідати вимогам нормативно-технічної документації (НТД). Не варто забувати і про смакові та органолептичні властивості, які можна означити за показниками: швидкість плавлення маси у роті; наповненість і насиченість смаку і аромату; наявність або відсутність сторонніх, неприємних присмаків; привабливість виробу з урахуванням особливостей складових глазурі та ін.

Питання підвищення ефективності виробництва різновидів шоколадної глазурі та якості виробів із неї, можуть розглядатись лише за наявності аналітичних залежностей відповідних цільових функцій від параметрів та факторів, що відображають фізико-хімічні складові та механізм явищ технологічних процесів створення, зберігання та споживання виробів з шоколадною глазур'ю.

Отримання харчової добавки-емульгатора (суміш моно- і діацилгліцеролів) з жирової сировини різної природи проведено на лабораторній установці, яка складалася з двогорлої колби, термометра та мішалки. Колбу поміщали у гліцеролову баню, яка встановлена на пічці з закритою спіраллю. В двогорлу колбу завантажували розраховану кількість жирової сировини, гліцеролу та каталізатору. Колбу поміщали у гліцеролову баню, приєднували мішалку і термометр. Гліцероліз проводили за постійного перемішування, заданих показниках температури і тривалості процесу. По закінченню гліцеролізу реакційну суміш охолоджували до 50–60 °С. Гетерогенний каталізатор з реакційної суміші відділяли шляхом фільтрування або декантацією. Для розділення продуктів гліцеролізу на моноацилгліцероли та суміш діацилгліцеролів і триацилгліцеролів застосовували екстракцію ізопропіловим спиртом. У результаті утворювалося два шари, з яких верхній – розчин моноацилгліцеролів в ізопропіловому спирті, нижній – суміш діацилгліцеролів, триацилгліцеролів і незначна кількість ізопропілового спирту. Після відгонки ізопропілового спирту з екстрактів визначали вихід цільових продуктів.

В'язкість шоколадних мас у даному випадку, на наш погляд, залежить від вологості складових усіх компонентів маси, вмісту какао-масла або жирів за обраною рецептурою; дисперсності та природи твердих частинок какао тертого та цукрової пудри; температури дослідження маси; наявності поверхнево-активних речовин. Таким чином, в'язкість та міцність шоколадних мас залежать від впливу багатьох факторів та можуть регулюватися з урахуванням спрямованої дії, визначеної за цих факторів. Визначення в'язкості композицій проводили на віскозиметрі Брукфільда (точність вимірювання ±2 %).

Результати та їх обговорення

Для дослідження було обрано рецептуру глазурі для вкривання кондитерських виробів за рецептурою (табл. 3).

Table 3

The recipe of chocolate glaze

Таблиця 3

Рецептура глазурі

Component	Content, %
Cocoa butter	17.42÷18.42
Cocoa liquor	42.48
Powdered sugar	39.1
Surfactant	0 – 1

Для отриманих харчових добавок-емульгаторів (суміш моно- і діацилгліцеролів) з жирової сировини різної природи, отриманих методом гліцеролізу з використанням гетерогенного та гомогенного каталізатору визначено основні органолептичні та фізико-хімічні показники (табл. 4: 2 – харчова добавка-емульгатор з пальмової олії, отримана методом гліцеролізу з гетерогенним каталізатором; 3 – харчова добавка-емульгатор з пальмової олії, отримана методом гліцеролізу з гомогенним каталізатором; 4 – харчова добавка-емульгатор з жиру тваринного походження, отримана методом гліцеролізу з гетерогенним каталізатором; 5 – харчова добавка-емульгатор з жиру тваринного походження, отримана методом гліцеролізу з гомогенним каталізатором).

Table 4

Quality indicators of food additives-emulsifiers and lecithin

Таблиця 4

Показники якості харчових добавок-емульгаторів та лецитину

Indicator	2	3	4	5	Soy lecithin
Color	White	White	Creamy	Creamy	Dark brown
Scent	Without any foreign smell				Characteristic
Texture	Homogeneous, ointment-like				Homogeneous, viscous liquid
Acid value, mg KOH/g,	0.7	0.8	1.6	1.8	2.8
Peroxide value, mmol ½O/kg	1.3	1.4	4.2	4.4	2.2
Iodine value, g I_2 /100 g	48.7	47.1	44.6	43.1	-
Melting point, °C	30-31	30-31	29-30	29-30	-
Pour point, °C	27	27	25	25	-

Основні показники технологічної якості шоколадної глазурі, що регламентовані у нормативній документації, можна умовно розділити на кількісні (в'язкість, стабільність, температура використання) та якісні (зовнішній вигляд та органолептичні показники). Саме кількісні показники були визначені для отриманих нами шоколадних глазурей за різних концентрацій поверхнево-активних речовин (ПАР), які коливалися в межах 1–1.0 % (мас.), з подальшим встановленням між ними певної залежності (рис. 3).

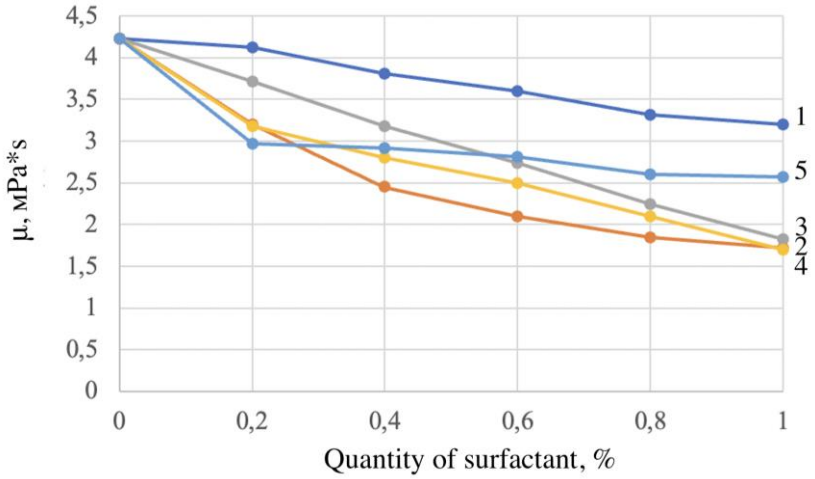


Fig. 3 - Dependence of the viscosity of chocolate glaze on the type and amount of added surfactants (1 - lecithin, 2, 3, 4, 5 - according to table 4)

Рис. 3 – Залежність в'язкості шоколадної глазурі від типу та кількості доданих ПАР (1 – лецитин, 2, 3, 4,5 – відповідно з таблицею 4)

Отримані дані свідчать про можливе використання ПАР з жирової сировини різної природи, отриманої методом гліцеролізу як з гетерогенним, так і гомогенним каталізатором в рецептурі глазурі для покривання кондитерських виробів замість соєвого лецитину.

Ефективність дії ПАР у виробництві глазурей прийнято характеризувати за їх розріджувальною здатністю та визначати за кількістю какао-масла, яке знижує в'язкість композиції до такого значення, яке досягається за додавання 0.4 % ПАР [3].

Порівняльні дані розріджувальної здатності використаних ПАР наведені в таблиці 5.

Table 5

Thinning capacity of food additives-emulsifiers and lecithin

Таблиця 5

Розріджувальна здатність харчових добавок-емульгаторів та лецитину

Sample	Thinning capacity, %
Food additive-emulsifier from palm oil by glycerololysis in the presence of heterogeneous catalyst	0.8
Food additive-emulsifier from palm oil by glycerololysis in the presence of homogeneous catalyst	0.8
Food additive-emulsifier from animal fat by glycerololysis in the presence of heterogeneous catalyst	0.85
Food additive-emulsifier from animal fat by glycerololysis in the presence of homogeneous catalyst	0.85
Soy lecithin	0.60

Розріджувальна здатність отриманих ПАР складає більше 0.8 %, що свідчить про можливість використання меншої їх кількості в рецептурі глазурі для вкривання кондитерських виробів порівняно з лецитином, у якого розріджувальна здатність склала 0.6 %.

Для отриманих глазурей для покривання кондитерських виробів також було визначено основні показники якості (табл. 6: відчуття плавлення в роті – добре).

Table 6

Quality indicators of chocolate glazes

Таблиця 6

Показники якості глазурей

Indicator	2	3	4	5	Soy lecithin
Taste	Bittersweet without extraneous aftertaste				
Scent	Characteristic of chocolate glaze, without any foreign smell				
Texture:					
up to 21 °C	Solid	Solid	Ointment-like	Ointment-like	Viscous
30°C -35 °C	Viscous				
above 35°C	Fluid, liquid				
Melting point, °C	32.0-33.0	32.0-33.0	31.0-32.0	31.0-32.0	31.0-32.0
Pour point, °C	28.2	28.3	28.1	27.8	26.7

З результатів, представлених в таблиці 4, видно, що використані ПАР не вплинули на смак, запах та відчуття плавлення в роті досліджуваних зразків глазурі. Температури застигання та плавлення мають незначні відмінності та відповідають діючим стандартам.

Зовнішній вигляд глазурованих кондитерських виробів дуже важливий і таке явище як «посивіння» є небажаним. Тому було необхідним дослідити стабільність до посивіння виготовлених глазурей (табл. 7). З результатів видно, що додавання харчової добавки-емульгатора (суміш моно- і діацилгліцеролів) з жирової сировини різної природи, отриманої методом гліцеролізу з використанням гетерогенного і гомогенного каталізатору погіршило стійкість глазурей до посивіння, але незначне посивіння протягом терміну зберігання допускається нормативною документацією. Додатково встановлено, що смак, запах та відчуття плавлення глазурей в роті не змінились після їх зберігання.

Table 7

Study of resistance of glazes to blooming

Таблиця 7

Дослідження стійкості глазурей до посивіння

Glaze sample	Result
Glaze with food additive-emulsifier from palm oil by glycerololysis in the presence of heterogeneous catalyst	Insignificant bloom
Glaze with food additive-emulsifier from palm oil by glycerololysis in the presence of homogeneous catalyst	Insignificant bloom
Glaze with food additive-emulsifier from animal fat by glycerololysis in the presence of heterogeneous catalyst	Insignificant bloom
Glaze with food additive-emulsifier from animal fat by glycerololysis in the presence of homogeneous catalyst	Insignificant bloom
Glaze with soy lecithin	Absence bloom

Оптимізація складу і властивостей з метою створення продуктів, що найбільш повно відповідають технології виробництва та якості продукції, зумовлює напрямки розробки інноваційних систем. Проектування складу продуктів з урахуванням вимог збалансованості за жирнокислотним, амінокислотним, мінеральним і вітамінним складом є предметом пріоритетних наукових досліджень та практичних розробок.

Важливим етапом визначення раціонального складу рецептури шоколадної глазурі є визначення прикладів математичних моделей експериментальних досліджень за рис. 3. Для побудови теоретичних залежностей ми використовували математичний пакет MATLAB, в якому є функція «nlinfit» для нелінійної апроксимації. Щоб її запустити, треба передати їй абсциси та ординати експериментальних точок, вигляд функції математичної моделі та початкову точку для пошуку мінімуму суми квадратів. Для всіх кривих початкове значення $\mu = b_0 = 4.23$. Порівнювали дві математичні моделі: 1) лінійна з параметром нахилу b_1: $y = b_0 - b_1x$ (рис. 4) та 2) експоненційна зі спаданням до граничного значення b_1 та параметром швидкості спадання b_2: $y = b_1 + (b_0 - b_1)\exp(-b_2x)$ (рис. 5).

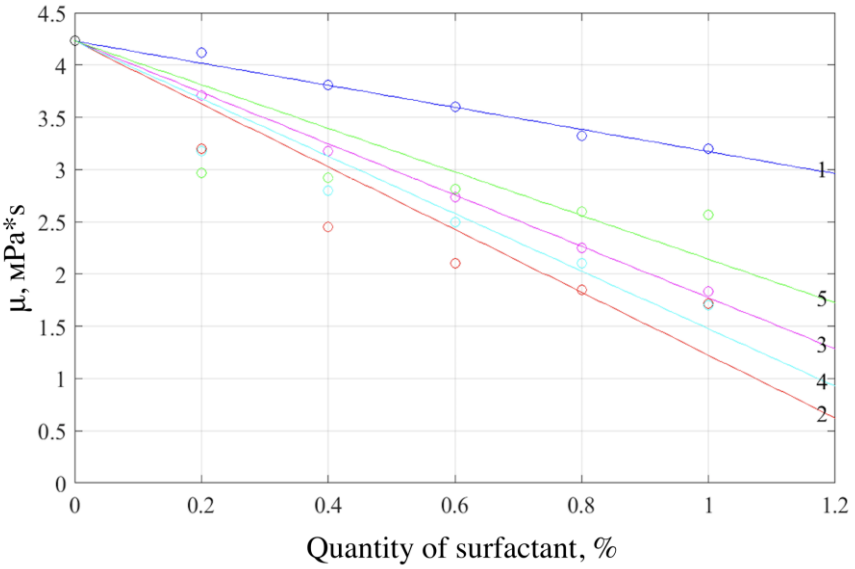


Fig. 4 – An example of a linear model
Рис. 4 – Приклад лінійної моделі

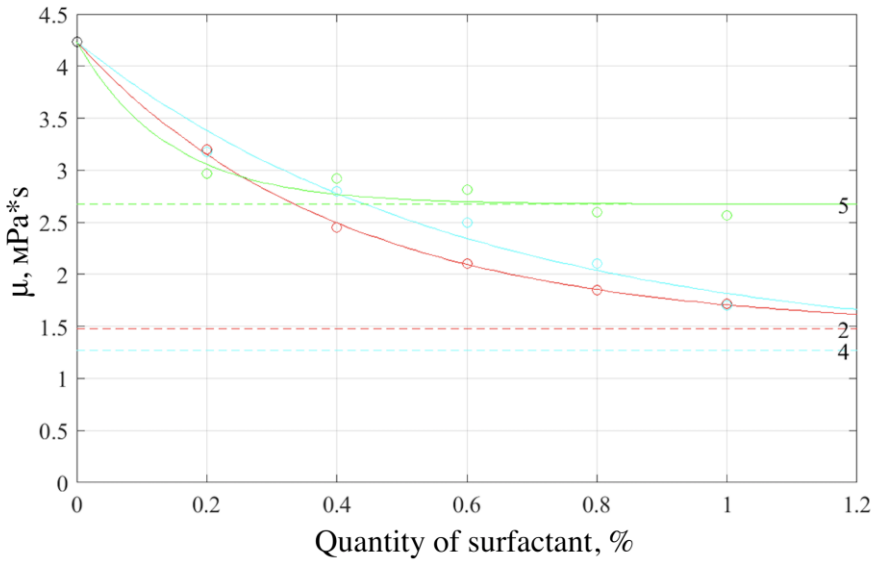


Fig. 5 – An example of an exponential model
Рис. 5 – Приклад експоненційної моделі

У першої моделі один варійований параметр, у другої – два. Параметри кожної моделі знаходили методом найменших квадратів. Для кожного з параметрів знаходили також довірчий інтервал з довірчою ймовірністю 0.9. Обчислювали також суми квадратів відхилень

експериментальних точок від теоретичних кривих. Для кривих 1 та 3 експоненційна модель не дала вірних результатів. Це підтверджується також експериментальними даними, які добре вкладаються на пряму, але погано – на експоненту. А для кривих 2, 4, 5 експоненційна модель є кращою за лінійну: сума квадратів відхилень експоненційної моделі значно менша за суму квадратів відхилень лінійної (табл. 8).

Table 8

Mathematical models for different types of glazes

Таблиця 8

Математичні моделі для різновидів глазурей

Linear model: y = b0-b1*x	Exponential model: y = b1+(b0-b1)·exp(-b2·x)
Curve 1: y = 4.23-1.05727*x; confidence interval: 0.98241<=b1<=1.13214; sum of squared deviations R = 0.015184	Curve 2: y = 1.47783+2.75217·exp(-2.48576·x); confidence interval: 1.36142<=b1<=1.59424 2.22831<=b2<=2.74321 sum of squared deviations R = 0.004638
Curve 2: y = 4.23-3.00455*x; confidence interval: 2.43764<=b1<=3.57145; R = 0.870655	Curve 4: y = 1.26952+2.96048·exp(-1.68559·x); confidence interval: 0.35551<=b1<=2.18354 0.69161<=b2<=2.67956 R = 0.083015
Curve 3: y = 4.23-2.45545*x; confidence interval: 2.39771<=b1<=2.51320; R = 0.009035	Curve 5: y = 2.67451+1.55549·exp(-6.99975·x); confidence interval: 2.51496<=b1<=2.83406 3.14015<=b2<=10.85934 sum of squared deviations R = 0.060774
Curve 4: y = 4.23-2.75182*x; confidence interval: 2.35873<=b1<=3.14490; R = 0.418593	
Curve 5: y = 4.23-2.08727*x; confidence interval: 1.43635<=b1<=2.73820; R = 1.147844	

Результати апроксимації експериментальних реологічних кривих показують, що одна рідина в певному діапазоні швидкостей зсуву підпорядковується декільком реологічним моделям, які за обраним критерієм не поступаються одна одній. У такому разі питання вибору моделі вирішується з урахуванням області застосування моделі, зручності практичного застосування. Але тоді обрану реологічну модель не можна поширювати на інші умови і швидкості деформації.

Висновки

Досліджено вплив рецептурних компонентів на властивості шоколадних мас: зі збільшенням вологості в'язкість глазурей підвищується, але підвищення вмісту жиру, зростання температури, введення поверхнево-активних речовин, механічна обробка – знижують в'язкість. Чим вище дисперсність частинок какао тертого, тим повніше розкрито клітини ядра і виділено їх жир. У статті розглянуто тенденції та перспективи розвитку ринку кондитерських виробів України за чинниками, які впливають на формування технології виробництва. Висвітлено аспекти застосування математичних методів та моделей для вирішення задач виробничої стратегії, а також оптимізаційної моделі раціонального використання ресурсів з метою максимізації загальної якості та мінімізації вартості продукції.

Подальші дослідження спрямовані на вивчення таких питань як розширення корисних властивостей можливої сировини, її класифікація-ідентифікація та визначення методів контролю якості; вибір науково-обґрунтованих технологій, обладнання та методів виробництва; розробка необхідних технологічних схем та обладнання для переробки сировини; вибір підприємств для виробництва і обґрунтування вибору усіх видів ресурсів для реалізації цих проектних рішень.

References

[1] Markitantov, I. B. (2002). [*Efficiency and quality of chocolate production*]. *St. Petersburg, Russian Federation: Agentstvo* (in Russian).

[2] Filinsjka, T. Gh. (2013). [*Technology processing of secondary fatty raw materials in the multipurpose products*]. UMI No. 0414U000515.

[3] Zubchenko, A. V. (1999). [*Confectionery technology*]. Voronezh, Russian Federation: Voronezh (in Russian).

[4] Bukhkalo, S. I., Zemeljko, M. L., Ighlin, S. P. (2021). [Research of the influence of the components of chocolate glazes on their rheological characteristics]. *Visnyk NTU «KhPI»*., 2 (1362), 56–62. https://doi.org/10.20998/2220-4784.2021.02.09

[5] Bukhkalo, S. I., Zemeljko, M. L. (2021). [Ivestigation of snfluence of certain technological parameters on rheological characteristics of chocolate glazes]. *Visnyk NTU «KhPI»*., 1 (1361), 62 – 70 (inUkrainian).

[6] Saputro, A. D., Van de Walle, D., Caiquo, B. A., Hinneh, M., Kluczykoff, M., & Dewettinck, K. (2019). Rheological behaviour and microstructural properties of dark chocolate produced by combination of a ball mill and a liquefier device as small scale chocolate production system. *LWT*, 100, 10–19. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.039

[7] Muhammad, D. R. A., Saputro, A. D., Rottiers, H., Van de Walle, D., & Dewettinck, K. (2018). Physicochemical properties and antioxidant activities of chocolates enriched with engineered cinnamon nanoparticles. *European Food Research and Technology,* 244(7), 1185–1202. https://doi.org/10.1007/s00217-018-3035-2

[8] Saputro, A. D., Van de Walle, D., Hinneh, M., Van Durme, J., Dewettinck, K. (2018). Aroma profile and appearance of dark chocolate formulated with palm sugar–sucrose blends. *European Food Research and Technology*, 244(7), 1281–1292. https://doi.org/10.1007/s00217-018-3043-2

[9] Hartel, R. W., von Elbe, J. H., Hofberger, R. (2018). *Confectionery Science and Technology* (Vol. 536). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8

[10] Ghorodysjka, O. V., Ghrevceva, N. V., Samokhvalova, O. V., Bushtruk, I. V. (2018). [Technology of confectionary glaze with the use of grape powders as an alternative to cocoa powder] . *Proghresyvni tekhnika ta tekhnologhiji kharchovykh vyrobnyctv restorannogho ghospodarstva i torghivli.,* 2(28), 223–237 (inUkrainian).

[11] Pylypenko, O. Je. (2017). [Development of the food industry of Ukraine]. *Naukovi praci Nacionaljnogho universytetu kharchovykh tekhnologhij,* 23(3), 15–25 (inUkrainian).

[12] Bukhkalo, S. I., Tovazhnjansjkyj, L. L., Denysova, A. Je., Demidov, I. M., Kapustenko, P. O., Arsenjjeva, O. P., Bilous O. V., Oljkhovsjka, O. I. (2016). [*General technology of the food industry in examples and problems (Innovative examples)].* Kyjiv, Ukraine: Centr navchaljnoji literatury (inUkrainian).

[13] Decker, E. (2018). *U.S. Patent No. 16,008,227*.

[14] Bilous, O., Sytnik, N., Bukhkalo, S., Glukhykh, V., Sabadosh, G., Natarov, V., Yarmysh, N., Zakharkiv, S., Kravchenko, T., & Mazaeva, V. (2019). Development of a food antioxidant complex of plant origin. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *6*(11 (102), 66–73. http://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.186442

[15] Bukhkalo, S.I. (2014). *Zaghaljna tekhnologhija kharchovoji promyslovosti u prykladakh i zadachakh (innovacijni zakhody).* Kyjiv, Ukraine: Centr navchaljnoji literatury (inUkrainian).

[16] Vásquez, C., Henríquez, G., López, J. V., Penott-Chang, E. K., Sandoval, A. J., & Müller, A. J. (2019). The effect of composition on the rheological behavior of commercial chocolates. *LWT*, *111*, 744–750. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.101

[17] Zhu, Y., Bhandari, B., & Prakash, S. (2020). Relating the tribo-rheological properties of chocolate flavoured milk to temporal aspects of texture. *International Dairy Journal*, *110*, 104794. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104794

[18] Tolve, R., Tchuenbou-Magaia, F. L., Verderese, D., Simonato, B., Puggia, D., Galgano, F., ... & Favati, F. (2021). Physico-chemical and sensory acceptability of no added sugar chocolate spreads fortified with multiple micronutrients. *Food Chemistry*, *364*, 130386. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130386

[19] Glicerina, V., Balestra, F., Dalla Rosa, M., & Romani, S. (2016). Microstructural and rheological characteristics of dark, milk and white chocolate: A comparative study. *Journal of Food Engineering*, *169*, 165–171. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.08.011

[20] Barbosa, C., Diogo, F., & Alves, M. R. (2016). Fitting mathematical models to describe the rheological behaviour of chocolate pastes. In *AIP Conference Proceedings*, *1738*(1), 370016. https://doi.org/10.1063/1.4952161

[21] McGill, J., & Hartel, R. W. (2018). Investigation into the microstructure, texture and rheological properties of chocolate ganache. *Journal of food science*, *83*(3), 689–699. https://doi.org/10.1111/1750-3841.14053

[22] Kouřilová, V., Dufková, R., Hřivna, L., & Kumbár, V. (2022). Use of rheological plastic models to describe the flow behaviour of unconventional chocolate masses. *Czech Journal of Food Sciences*, *40*(4), 305–312. https://doi.org/10.17221/57/2022-cjfs

[23] Kumbár, V., Kouřilová, V., Dufková, R., Votava, J., & Hřivna, L. (2021). Rheological and pipe flow properties of chocolate masses at different temperatures. *Foods*, *10*(11), 2519. https://doi.org/10.3390/foods10112519

[24] Barbosa, C., Diogo, F., & Alves, M. R. (2016, June). Fitting mathematical models to describe the rheological behaviour of chocolate pastes. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1738, No. 1, p. 370016). AIP Publishing LLC. https://doi.org/10.1063/1.4952161

[25] Konar, N., Özhan, B., Artık, N., Dalabasmaz, S., & Poyrazoglu, E. S. (2013). Rheological and physical properties of Inulin-containing milk chocolate prepared at different process conditions. *CyTA - Journal of Food, 12*(1), 55–64. https://doi.org/10.1080/19476337.2013.793214

[26] Wang, Y. (2009). Prebiotics: Present and future in food science and technology. *Food Research International, 42*(1), 8–12. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.09.001

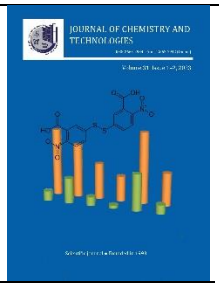
[27] Rasouli-Pirouzian, H., Peighambardoust, S. H., Azadmard-Damirchi, S. (2017). Rheological properties of sugarfree milk chocolate: Comparative study and optimisation. *Czech Journal of Food Sciences, 35*(5), 440–448. https://doi.org/10.17221/231/2016-cjfs

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 114-119

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 004.89:613.21-05

THE USE OF COMPUTER TECHNOLOGIES IN CALCULATING THE OPTIMUM DIET FOR DIFFERENT CATEGORIES OF THE POPULATION

Timofii V. Pasichnyk, Larysa O. Fedyna, Myroslav Y. Bomba, Ihor H. Pandyak
Ivan Franko Lviv National University, str. 1 University Street, Lviv, 79000, Ukraine
Received 26 January 2023; Received 6 February 2023; accepted 3 April 2023; available online 25 April 2023

Abstract

The problem of computerized calculation of the optimal required diet for an individual who belongs to a certain category of the population and receives various physical loads is being considered. The concept of rational nutrition and the conditions for its observance have been clarified. A general classification of population categories was conducted in relation to the food caloric content daily needs. The existing approaches to calculating the caloric content of food using computer programs are analyzed. Their shortcomings are pointed out. In addition to the calorie content of foods, the supply of vitamins to the body and the individual preferences of the user are taken into account. A project that considers the specific nutrition needs of a person is proposed. A functional structure of the program is defined. An algorithm that calculates the calorie content of a finished dish is described. The choice of the software development environment is rationalized.
Key words: nutrition; energy balance; website; functional module; database; framework.

ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В ОБЧИСЛЕННІ ОПТИМАЛЬНОГО РАЦІОНУ ХАРЧУВАННЯ ДЛЯ РІЗНИХ КАТЕГОРІЙ НАСЕЛЕННЯ

Тимофій В. Пасічник, Лариса О. Федина, Мирослав Я. Бомба, Ігор Г. Пандяк
Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна

Анотація

Розглядається проблема комп'ютеризованого обчислення оптимального добового раціону харчування для окремої особи, яка належить до певної категорії населення і може отримувати різні фізичні навантаження. З'ясовано поняття раціонального харчування і умови його дотримання. Проведено загальну класифікацію категорій населення щодо норм добової потреби організму у калорійності їжі. Проаналізовано існуючі підходи до обчислення калорійності їжі за допомогою комп'ютерних програм. Вказано на їхні недоліки. Запропоновано проект, який враховує особливі потреби людини у харчуванні. Враховано не лише калорійність страв, а й забезпечення організму вітамінами та індивідуальні вподобання користувача. Визначено функціональну структуру програми. Описаний алгоритм обчислення калорійності готової страви. Обґрунтовано вибір інструментального середовища для створення програмного продукту.
Ключові слова: раціон харчування; енергетичний баланс; веб-сайт; функціональний модуль; база даних; фреймворк.

**Corresponding author: e-mail address: LOFedyna@gmail.com*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.272815

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 114-119

Вступ

Ще з давніх давен люди усвідомлювали, що харчування є одним із фундаментальних компонентів життя, а наукові дослідження показали, що харчування, як з точки зору кількості, так і виду, служить наріжним каменем оптимального здоров'я та важливим компонентом для профілактики захворювань.

Тепер їжу вважають не просто джерелом енергії для виживання. Культура харчування відіграє важливу роль у забезпеченні високого рівня здоров'я, збільшення тривалості життя, збереженні працездатності людини [1; 2]. Раціональне харчування – це фізіологічне повноцінне харчування з урахуванням особливостей кожної людини, яке забезпечує постійний стабільний стан внутрішнього середовища організму, підтримує його життєві прояви (ріст, розвиток, діяльність різних органів і систем), сприяє зміцненню здоров'я, підвищенню опору організму людини інфекціям тощо. Універсальних раціональних режимів харчування не існує. Для кожної людини воно специфічне. Повинні враховуватись індивідуальні особливості обміну речовин, стать, вік, комплекція людини, характер праці, фізичні навантаження, хронічні хвороби тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженню раціонального харчування присвячена велика кількість публікацій не лише за кордоном, а й в Україні. Зокрема, проблема вдосконалення раціону харчування військовослужбовців досліджується в роботі [3], обґрунтування раціонального харчування як фактору збереження здоров'я молоді та взаємозв'язку харчування та життєдіяльності організму висвітлюється в роботах [4–7], проблеми організації збалансованого раціонального харчування людей, які займаються активними видами спорту, досліджуються в роботах [8; 9].

Однак дотримуватись в повсякденному житті науково обґрунтованих норм, які висвітлені у цих роботах та які пропагує МОЗ [10], надзвичайно складно, бо потрібно враховувати велику кількість таблиць, та й дані в таблицях мають досить широкі межі. Очевидним є той факт, що, чим зручнішими для людини є механізми обчислення добового раціону харчування, тим швидше вона буде його дотримуватися. На допомогу приходять різні мобільні та комп'ютерні додатки, в яких можна обрахувати калорійність харчування, кількість отриманих білків, жирів, вуглеводів тощо. Тобто, враховуючи нинішній стан розвитку комунікаційних технологій, на нашу думку, найбільш ефективним засобом для сприяння дотриманню оптимального добового раціону харчування є індивідуальні комп'ютеризовані пристрої з відповідним програмним забезпеченням [11].

Найпопулярнішими серед мобільних додатків є:

YAZIO – найуспішніший (як вказують розробники) лічильник калорій. Ця програма, за рахунок контролю отриманих калорій, дозволяє контролювати вагу користувача.

Lifesum – так званий фітнес-помічник. Цей додаток розраховує не лише кількість калорій, а й кількість білків, жирів, вуглеводів.

Waterbalance – застосунок для контролю водного балансу.

Недоліками згаданих мобільних додатків можна вважати:

1. Загалом вони діють за принципом калькулятора, коли користувач повинен почергово вносити дані, що стосуються складових страв, а потім самостійно визначати допустимість рівня їхньої калорійності для себе.
2. Що ж до пропонованого у додатках раціону харчування, то він розрахований на статистично середнього користувача, без можливості вибору окремої категорії населення та характеру фізичних навантажень.

Серед веб-сайтів, присвячених раціональному харчуванню, популярними є Medfond.com, kitchen-life.online, helloeat.com.ua, myfitnesspal.com тощо. Основна ідея функціонування перелічених веб-сайтів – популяризація страв, рецептів, режимів харчування відповідних дієтологічних шкіл чи напрямів харчування. Обчислення калорійності страв для цих сайтів є лише додатковою функцією. Як і мобільні додатки, вони розраховані на пересічного користувача, без врахування структури тіла, способу життя та його особливих вимог до раціону харчування [11]. Крім того, веб-сайти є незручними у повсякденному контролі харчування. Вони містять лише рекомендації, але не мають функцій контролю.

Для раціонального харчування необхідна інформація не лише про вагу людини та кількість витрачених калорій, а й про об'єм тіла, характер фізичних навантажень, вік людини тощо. Організм людини може по-різному обробляти різні джерела калорій, тому джерела харчування також мають значення.

Наукові експерти припускають, що харчування вважатиметься оптимальним, якщо воно забезпечуватиме ідеальний баланс макро- та мікронутрієнтів, необхідних для підтримки ідеального здоров'я [12–14].

Крім того, різні завдання та характер фізичних навантажень також вимагають різних підходів до системи харчування. Зокрема, наявність сучасних лабораторних технологій для дослідження клітинних сигнальних подій за останнє десятиліття розширила уявлення про роль харчової підтримки в сприянні адаптації до фізичних вправ. Зараз відомо, що багато субстратів, зокрема м'язовий глікоген і вільні жирові кислоти в плазмі, діють не тільки як паливо для тренувального процесу, але й як регулятори адаптації клітин і всього організму до фізичних навантажень, зокрема вправ на витривалість [15–17].

Метою роботи є створення інформаційного застосунку для підрахунку індивідуальної денної норми калорій, жирів, білків, вуглеводів та поживних речовин, необхідних людині, а також список калорійності продуктів. Програма дає можливість коригувати індивідуальне харчування в залежності від завдань: нарощування м'язової маси, дієти, відновлення організму за умови інтенсивних фізичних навантаженнях, просто повсякденне харчування для забезпечення ідеального балансу макро- та мікронутрієнтів,

Результати та обговорення

Програма базується на наступних основних законах раціонального харчування.

I. Енергетична цінність − це дотримання рівноваги між енергією, яка надходить з їжею, та енергетичними затратами організму. Користуються: для виміру енергетичної цінності їжі − калоріями, а роботи організму (затрат) − джоулями. Навіть в умовах спокою і в комфортних температурних умовах рівень енергетичних затрат дорослої людини складає 1300–1900 ккал. Будь-яка фізична або розумова робота вимагає додаткових затрат енергії. Якщо у людей, зайнятих малорухомою, «сидячою» працею, добова потреба в енергії дорівнює 2500–2800 ккал., то у осіб зайнятих важкою фізичною працею ці величини досягають 4000–5000 ккал. Основний енергетичний матеріал дають організму вуглеводи і жири. Білки використовуються головним чином як пластичні матеріали (будівельні), але їх надлишок також йде на отримання енергії. Причому енергетичний матеріал різного походження використовується організмом тільки за потреби. Якщо добова калорійність їжі перевищує енергозатрати організму, то надлишки жирів та вуглеводів відкладаються «в депо». Поступово це призводить до збільшення маси тіла. За короткочасної нестачі енергетичного матеріалу, пов'язаному з обмеженням харчового раціону, витрачаються запасні речовини організму (глікоген, жири). В умовах тривалої нестачі їжі (голодування) на покриття енергозатрат йдуть не тільки жири й вуглеводи, але й білки організму. Тому для енергетичної рівноваги потрібна оптимальна кількість харчових речовин.

Енергетична цінність раціону харчування в програмі розраховується з використанням таблиць енергетичної цінності продуктів [18; 19] та збірників рецептур страв для харчування [20; 21] з одного боку, і фізіологічних потреб різних верств населення [10] – з іншого. Таблиці енергетичної цінності та хімічного складу продуктів містять понад 200 найменувань, а таблиці хімічного складу страв – 120 найменувань за початкового завантаження додатку.

Окрім таблиць, що показують використання білків, жирів та вуглеводів, враховуються таблиці добових потреб мінеральних речовин (12 позицій) та вітамінів (14 позицій). Існує можливість створення нових страв з автоматичним розрахунком кількості макро- та мікронутрієнтів в залежності від виду термічної обробки, або введення цих даних самостійно.

Вміст білків, жирів, вуглеводів, мікронутрієнтів та енергетична цінність в рецептурній кількості визначається для кожного виду сировини за формулою:

$$K = \frac{R*N}{100},$$

де К – вміст макро- та мікронутрієнтів (г), а також енергетична цінність кожного виду сировини (ккал) в рецептурній кількості; R - витрати сировини на 100 г готової продукції в натурі, г; N – відсотковий вміст білків, жирів, вуглеводів для кожного виду сировини (%), а також енергетична цінність 100 г кожного виду сировини (ккал).

Енергетичну цінність страви визначають, шляхом множення кількості засвоюваних білків, жирів і вуглеводів на відповідні коефіцієнти енергетичної цінності, які дорівнюють: для білків – 4; для жирів – 9; для вуглеводів – 3.8 ккал / г. Тобто,

$$EA = 4P+9F+3.8\cdot C,$$

де ЕА – енергетична цінність.

Енергетичний баланс виникає, коли загальне споживання енергії дорівнює загальним витратам енергії (TEE), які, у свою чергу, складаються з суми базальної швидкості метаболізму (BMR), термогенного ефекту їжі (TEF) і термогенного ефекту активності (TEA).

TEE = BMR + TEF + TEA.

TEA = заплановані витрати на фізичні вправи + спонтанна фізична активність + термогенез без фізичної активності

Методи, що використовуються для вимірювання або оцінки компонентів TEE у сидячих і помірно активних людей, також можуть бути застосовані до фізично активних, але є деякі обмеження цього підходу, особливо це стосується спортсменів. Для різних видів спорту та відповідної статі в літературі зустрічаються конкретні регресійні рівняння для вимірювання TEE [22; 23]. Найвідомішою формулою для розрахунку базальної швидкості метаболізму є формула Гарріса та Бенедикта [24].

За цією формулою для чоловіків:

BMR = 10·вага (у кілограмах) + 6.25·зріст (у сантиметрах) – 5·вік (роки) + 5;

для жінок:

BMR = 10·вага (у кілограмах) + 6.25·зріст (у сантиметрах) – 5·вік (роки) – 161.

У залежності від виду активності користувача застосовується відповідний коефіцієнт активності для оцінки BMR.

Якщо повна відсутність фізичної активності чи мінімальний її рівень, то BMR = BMR·1.2.

За наявності тренувального процесу до 3-х разів за семиденний період – BMR = BMR·1.375.

Наявність тренувального процесу до 5 разів за семиденний період – BMR = BMR·1.55);

За наявності тренувального процесу до 6 разів за семиденний період пропонується розраховувати за формулою BMR = BMR·1.725.

Якщо робота пов'язана з високоінтенсивними фізичними навантаженнями або є щоденні тренування з високими навантаженнями, а також якщо людина є професійним спортсменом, то BMR = BMR·1.9.

Але, як відзначалось вище, професійне заняття спортом вимагає індивідуального підходу до розрахунку всіх показників для кожного спортсмена в залежності від поставлених задач. Зокрема, це такі задачі як загальна підготовка, високий обсяг навантажень, зниження навантажень під час змагань, інтенсивна гонка на витривалість, тренування на відновлення тощо.

Слід зауважити, що в середньому BMR становить 60 %–80 % TEE для сидячих людей. Для професійних спортсменів BMR може становити лише 38 %–47 % TEE, тоді як TEA становить до 50 % TEE [25]. Оцінка витрат енергії під час фізичних навантажень базувалась на розрахунках ккал на кілограм маси тіла для конкретних видів фізичної діяльності та за типом або інтенсивністю фізичних навантажень [26; 27]. Окремі рівняння були отримані як для чоловіків, так і для жінок.

Варто підкреслити, що точні вимірювання затрат енергії надзвичайно важко зробити. Слід відзначити, що щоденні розбіжності всього лише у 300 ккал, які знаходяться в межах типових похибок вимірювання як енергетичного балансу, так і витрат енергії, можуть мати глибокий вплив на доступність енергії у довгостроковій перспективі.

II. Закон раціонального харчування диктує наступне правило: різноманітність. Щоб бути гарним і здоровим, слід харчуватися різноманітною їжею.

Оскільки денний раціон харчування в більшості випадків не забезпечує задані межі для усіх параметрів, тобто білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, енергії, мінеральних речовин, тому в програмі запам’ятовуються дані попередніх днів харчування для того, щоб стабілізувати розрахунки. Враховуються також надходження вітамінів та мінералів при розрахунку тижневих та місячних норм харчування.

III. Закон – дотримання режиму харчування. Це регулярність і оптимальний розподіл їжі протягом дня.

Режимам харчування приділяється увага в багатьох роботах [28–30], особливо, якщо досліджуються фізичні навантаження [31; 32]. Однак єдиного загального підходу до того, коли і яку їжу найефективніше приймати за фізичних навантажень, яким є найкращий режим харчування, чому саме такий – ще не існує. Єдине, в чому одностайні усі науковці та фахівці з харчування – це сувора регулярність харчування. В додатку пропонується налаштування індивідуального графіку харчування терміном до місяця.

У програмі можна вказати вид харчування від триразового до п’ятиразового та налаштувати часовий інтервал прийому їжі. Це дає можливість краще контролювати побудовані стратегії харчування, також програма нагадує про необхідність прийому

їжі та введення необхідних даних, зокрема витрачених калорій.

Якщо говорити про харчування спортсменів або людей, які інтенсивно та регулярно займаються спортом, то перш за все виникає питання періодичності та інтенсивності фізичних навантажень.

Розглядаються різні рівні тренувальних циклів:

- довгий або макроцикл, коли дослідження ведуться місяцями;
- середній або мезоцикл, коли спостерігають за спортсменом протягом тижня, максимум до місяця;
- короткий або мікроцикл, який складається з днів та слідкують за роботою спортсмена всередині дня.

Звідси і виникають макро-, мезо- та мікро періоди у харчуванні для підтримки та покращення тренувального процесу та адаптації організму після тренувань.

Звичайно, стратегії харчування відіграють не основну роль у методиці тренувального процесу спортсменів для отримання високих спортивних результатів. Однак харчування відіграє важливу функцію, враховуючи, що люди, які інтенсивно займаються спортом та професійні спортсмени їдять 1400–1800 разів на рік, тоді як тренуються 300–800 разів.

Для створення веб-додатку було використано Python-орієнтований фреймворк Django та реалізація реляційної бази даних під управлінням SQLite, що не перевантажує веб-сайт. Як додатковий інструмент для створення інтерфейсу користувача було використано фреймворк Bootstrap.

Висновки

Побудовано web-додаток за допомогою якого легко контролювати баланс макро- та мікронутрієнтів, необхідних для підтримки ідеального здоров'я, ваги та фізичних навантажень протягом тривалого часу. Програма на основі сучасних наукових досліджень враховує вік, стать, спосіб життя та особливі потреби людини у харчуванні. Однак, в додатку ще не реалізовано в повній мірі макро-, мезо- та мікро періоди у харчуванні людей, які професійно займаються спортом для підтримки та покращення тренувального процесу та адаптації організму після тренувань.

References

[1] Pirog, T. P., Antonyuk, M. M., Skrotska, O. I., Kigel, N. F. (2016). [*Food biotechnology: textbook*]. Kyiv. Ukraine. Lira. (in Ukrainian).

[2] Kharkovlyuk-Balakina, N. V., Gorgo, Yu. P. (2021) [Interactive system of diagnosis and optimization of functional capabilities of people of working age]. *Biomedical engineering and technology*, (5), 96–105. (in Ukrainian).

[3] Dotsenko, V. F., Murzin, A. V. (2015). [To the issue of optimizing the food rations of military personnel / Health food products and dietary supplements: technologies, quality and safety], *International Scientific and Practical Conference, K.: NUHT*, 32–34. (in Ukrainian).

[4] Filippieva O. A. (2012). [Rational nutrition of student youth as a component of health]. *Scientific works of the Black Sea State University named after Peter Mohyla complex "Kyiv-Mohyla Academy". Ser.: Pedagogy, 188*(176), 108–112. (in Ukrainian).

[5] Danylenko, G. M., Letyago, G. V., Vodolajskyi, M. L., Avdiyevskaб O. G., Savelievaб L. M. (2018). [Peculiarities of student nutrition as an important component of health-preserving behavior], *Young Scientist, 8*(60) August, 293–297. (in Ukrainian).

[6] Gorobey M.P. (2011). [Problems of balanced nutrition of students], *Pedagogy, psychology and medical and biological problems of physical education and sports*, 10, 20–22. (in Ukrainian).

[7] Kozik, N. M., Stratiychuk, N. A., Philip, H. M. (2017). [Study of the peculiarities of the nutrition of high school students as a component of lifestyle]. *Young scientist, 3*, 172–176. (in Ukrainian).

[8] Pavlova, Yu., Vynogradskyi, B. (2011). [*Recovery in sport: monograph*], L.: LSUPC. (in Ukrainian).

[9] Salavelis, A., Pavlovsky, S. (2021). Rational nutrition as a part of recovery measures for increased physical loads, *Grain Products and Mixed Fodder's, 21*(81), 15–20.

[10] [Order of the Ministry of Health of Ukraine No. 1073 of 03.09.2017 On the approval of the norms of physiological needs of the population of Ukraine in basic food substances and energy]. (in Ukrainian). https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1206- 17#Text.

[11] Melnyk, Z. B., Pasichnyk, T. V., Melnyk, N. B. (2020). Interactive system of increasing the optimal daily diet for different categories of the population. *The world of science and innovation. Abstracts of V International Scientific and Practical Conference*, 578–585.

[12] Anderson, A., Bryngelsson, S. (2007). Towards a healthy diet: from nutrition recommendations to dietary advice. *Scand J Food Nutr., 51*(1), 31–40.

[13] Azeez, T., Chimah, P., Hassan, A.F., Moradeyo, Y., Umoren, U., Eguzozie, E. (2020). Dietary recommendation in diabetes care: Carbohydrate counting and caloric content of Nigerian foods. *Adv Food Technol Nutr Sci Open J. 6*(2), 53–59.

[14] Jean-Marc Lucas, Karl F. Kozlowski (2019) The Underutilization of Lifestyle Modifications in Primary Care Medicine, *Exercise Medicine*, 3(3), 1–8.

[15] Hulston, C. J., Venables, M. C., Mann, C. H., Martin, C., Philp, A., Baar, K., Jeukendrup, A. E. (2010). Training with low muscle glycogen enhances fat metabolism in well-trained cyclists. *Medicine & Science in Sports & Exercise, 42*(11), 2046–2055.

[16] Willis, E. A., Creasy, S. A.; Saint-Maurice, P. F.; Keadle, S.K., Pontzer, H., Schoeller, D., Troiano, R. P., Matthews, C. E. (2022). Physical Activity and Total Daily Energy Expenditure in Older US Adults: Constrained versus

Additive Models. *Medicine & Science in Sports & Exercise. 54*(1), 98–105.

[17] Kracht, C. L., Katzmarzyk, P. T., Champagne, C. M., Broyles, S. T., Hsia, D. S., Newton, R. L. Jr., Staiano, A. E. (2023). Association between Sleep, Sedentary Time, Physical Activity, and Adiposity in Adolescents: *A Prospective Observational Study. Medicine & Science in Sports & Exercise, 55*(1), 110–118.

[18] The most complete table of composition (proteins, fats, carbohydrates) and calorie content of products. https://alexus.com.ua/najpovnisha-tablicya-skladu-bilki-zhiri-vuglevodi-i-kalorijnosti-produktiv/.

[19] Table of calorie content of food products. Catalog of products and dishes. https://www.tablycjakalorijnosti.com.ua/tablytsya-yizhyi.

[20] Klopotenko, Ye. (2021). [*A collection of recipes for meals for school-age children in organized educational and health facilities*]. Kyiv. Ukraine. "Litopys". (in Ukrainian).

[21] Melko M.V., Stupin O.S. (2016). [*The collection of technological documentation*]. Lviv. Ukraine. Spolom. (in Ukrainian).

[22] Widrick, J. J., Costill, D. L., Fink, W. J., Hickey, M. S., McConell, G. K., Tanaka, H. (1993). Carbohydrate feedings and exercise performance: Effect of initial muscle glycogen concentration. *Journal of Applied Physiology, 74*(6), 2998–3005.

[23] Mckay, Alannah, K. A.; Peeling, P.; Pyne, D. B.; Tee, N., Whitfield, J., Sharma, A. P., Heikura, I. A.; Burke, L. M. (2022). Six Days of Low Carbohydrate, Not Energy Availability, Alters the Iron and Immune Response to Exercise in Elite Athletes. *Medicine & Science in Sports & Exercise. 54*(3), 377–387.

[24] Roza, A. M., Shizgal, H. M. (1984). The Harris Benedict equation reevaluated: resting energy requirements and the body cell mass. *The American journal of clinical nutrition.;40*(1), 168–182.

[25] Manore M, Thompson J. (2015). Energy requirements of the athlete: assessment and evidence of energy efficiency. In: Burke L, Deakin V, eds. Clinical Sports Nutrition. 5th eds. Sydney, Australia: McGraw-Hill;114–139.

[26] Ainsworth, B. E., Haskell, W. L., Whitt, M. C. (2000). Compendium of physical activities: an update of activity codes and MET intensities. *Medicine and Science in Sports and Exercise. 32*(9), 498–504.

[27] Letsinger, A. C., Yang, F., Menon, R., Little-Letsinger, S. E., Granados, J. Z., Breidenbach, B., Iyer, A. R.; Padovani, T., Castro; Nagel, E. C.; Jayaraman, A., Lightfoot, J. T. (2022) Reduced Wheel Running via a High-Fat Diet Is Reversed by a Chow Diet with No Added Benefit from Fecal Microbial Transplants. *Medicine & Science in Sports & Exercise 54*(9), 1437–1447,.

[28] Gundry M. D., Steven, R. (2017) The Plant Paradox: The Hidden Dangers in Healthy Foods. London. Harper Wave.

[29] Melin, A., Heikura, I., Tendenforte, A., & Mountjoy, M. (2019). Energy availability in athletics: Health, performance, and physique. *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism*, 29. doi:10.1123/ijsnem.2018-0201.

[30] de Menezes, E. V. A., Helena Alves de Carvalho Sampaio, Antônio Augusto Ferreira Carioca, Nara Andrade Parente, Filipe Oliveira Brito, Thereza Maria Magalhães Moreira, (2019). Ana Célia Caetano de Souza, Soraia Pinheiro Machado Arruda Influence of Paleolithic diet on anthropometric markers in chronic diseases: systematic review and meta-analysis. *Nutrition Journal, 18*, 41.

[31] Vitale, K., Getzin, A. (2019). Nutrition and Supplement Update for the Endurance Athlete: Review and Recommendations, *Nutrients. 11*(6), 1289.

[32] Michalski, P., Nowaczyk, M., Siedzik K. (2019) Effect of a four-week ketogenic diet on exercise metabolism in CrossFit-trained athletes Krzysztof Durkalec. *Journal of the International Society of Sports Nutrition, 16*(1), 16.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 120-127

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 678.033

HEAT-RESISTANT GAS-FILLED COMPOSITES BASED ON PHENYLON AND INORGANIC PORE FORMERS

Volodymyr I. Sytar, Ivan M. Kuzyayev, Oleh S. Kabat*, Anton V. Kudrayvtsev

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 11 December 2022; accepted 2 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Heat-resistant gas-filled polymer-based composites with inorganic pore formers were developed in the work. Aromatic polyamide phenylon, which is one of the heat-resistant and strongest polymers, was chosen as the polymer base. To reduce the viscosity of its melt during processing, PMS-500 oligosiloxane liquid was introduced into the products. It was established that the optimal content of this modifier is 2 % by mass. At this content of oligosiloxane liquid, the lowest values of polymer composite melt viscosity are observed during processing into products. To create a gas-filled composition, the following pore formers were studied: ammonium chloride (NH_4Cl), magnesium carbonate ($MgCO_3$), and polyvinyl alcohol (PVA). As a result of their thermogravimetric analysis, it was established that the most suitable pore former for aromatic polyamide is $MgCO_3$, the decomposition products of which are able not only to create pores in the polymer, but also to thermostabilize it, which is proven by the increase in the Vicat softening temperature values of the obtained polymer composite materials. A study of the thermophysical characteristics of the developed foams based on phenylon, namely the apparent density, heat capacity, and thermal conductivity. It was established that their values are at the level of the best analogues. Based on the fact that in values of strength (up to 6 MPa) and maximum operating temperature (up to 557 K), the developed foams based on phenylon significantly exceed the best analogues, they can be recommended for use as foams operating at a significant level of loads and temperatures.

Keywords: gas-filled polymers; pore formers; phenylon; foam plastics; thermophysical and physico-mechanical properties.

ТЕРМОСТІЙКІ ГАЗОНАПОНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ПОРОУТВОРЮВАЧІВ

Володимир І. Ситар, Іван М. Кузяєв, Олег С. Кабат, Антон В. Кудрявцев

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

Анотація

У роботі розроблені теплостійкі газонаповнені композити на полімерній основі з неорганічними пороутворювачами. В якості полімерної основи було обрано ароматичний поліамід фенілон, який є одним із найбільш теплостійких та міцних полімерів. Для зменшення в'язкості його розтопу при переробці у вироби вводили олігооганосилоксанову рідину марки ПМС-500. Встановлено, що оптимальним вмістом цього модифікатору є 2 % мас. За цієї концентрації олігоорганосилоксанової рідини спостерігаються найменші значення в'язкості розтопу полімерного композиту при переробці у вироби. Для створення газонаповненої композиції досліджували наступні пороутворювачі: хлористий амоній (NH_4Cl), карбонат магнію ($MgCO_3$) та полівініловий спирт (ПВС). У результаті проведення їх термогравіметричного аналізу встановлено, що найбільш підходячим пороутворювачем для ароматичного попліаміду є $MgCO_3$, продукти розпаду якого здатні не тільки створювати пори у полімері, а і також термостабілізувати його, що доведено збільшенням значень температури розм'якшення за Віка отриманих полімерних композиційних матеріалів. Проведено дослідження теплофізичних характеристик розроблених пінопластів на основі фенілону, а саме удаваної густини, теплоємності та теплопровідності. Встановлено, що їх значення знаходяться на рівні найкращих аналогів. Виходячи з того, що за міцністю (до 6 МПа) та максимальною температурою експлуатації (до 557 К) розроблені пінопласти на основі фенілону значно перевищують кращі аналоги їх можна рекомендувати до використання в якості пінопластів, що працюють при значному рівні навантажень та температур.

Ключові слова: газонаповнені полімери; пороутворювачі; фенілон; пінопласт; теплофізичні та фізико-механічні властивості.

**Corresponding author: e-mail address: Amber_UDHTU2@i.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.268810

Introduction

The latest investigations in the field of creating new types of gas-filled polymers are aimed at increasing their heat resistance and mechanical properties in order to be used as highly efficient structural materials [1–5]. To achieve this goal, it is necessary to use high-strength heat-resistant polymers as a polymer base [6–13].

One of the representatives of this class of polymers is the aromatic polyamide phenylon, which exceeds most industrial thermoplastic polymers in terms of mechanical properties and heat resistance [14–18]. However, the high viscosity of the melt poses certain difficulties for the pore formation processes in the polymer. Therefore, it is of great interest to conduct research aimed at finding rational ways to reduce the viscosity of the phenylon melt as well as to identify substances capable of pore formation in the volume of phenylon.

Objects of research. The aromatic polyamide phenylon C1 (poly meta-, paraphenylene isophthalamide) was chosen as the polymer matrix. Press material phenylon C1 is a fine pink powder with a bulk density of 200–300 kg/m^3.

In order to improve the rheological properties of the phenylon the oligodimethylsiloxane brand PMS-500 was added, which is a colorless liquid resistant to high and low temperatures.

To implement the processes of pore formation in the volume of the polymer substances were used that decompose when heated in the temperature range of 610–630 K with the release of gaseous products. It is at these temperatures that phenylon turns into a viscous state, and gaseous products decompose to form pores in the volume of the polymer.

Ammonium chloride (NH_4Cl), magnesium carbonate ($MgCO_3$) and polyvinylalcohol (PVA), which are fine powders with a basic particle size of 20–40 mkm, were used as pore formers.

The production of samples for research was carried out as follows:

1. Drying the material at a temperature of 453 K for 40 minutes in order to release moisture, this is an agent of the destruction of phenylon.

2. Forming products by hot pressing at a temperature of 603 K and a specific pressure of 40 MPa followed by cooling under pressure.

3. Foaming of samples at a temperature of 613 K for 15÷20 minutes.

Research methods

The dynamic melt viscosity of the original and modified phenylon was determined by viscosimetric method according to ISO 6721-10:2015. Temperature resistance of the study objects was measured by thermogravimetric analysis in accordance with ISO-11358 on a Q–1500D derivatograph of the F. Paulik system; J. Paulik, L. Erdey. The softening temperature by Vicat was determined according to ISO 1183-1 on FWV-633/10. The density of the materials was determined by hydrostatic weighing according to ISO 1183-1. Stress at the yield strength in compression (σ_y) of materials was determined on a universal bursting machine 2167 P-50 in accordance with ISO 604. The heat capacity of samples of foamed phenylon C1 was determined in accordance with GOST 23630.1-79 on the device IT-C-400. The thermal conductivity of the samples of foamed phenylon C1 was determined in accordance with GOST 23630.2-79 on the device IT-λ-400.

Investigations of the surface morphology of samples from the original and foamed phenylon C1 were performed by optical microscopy on an "МБР-1" device equipped with a 5 MP SIGETA digital camera.

Research results

Aromatic polyamide phenylon has a high melt viscosity, which creates a significant barrier to pore formation in the mass of the polymer.

Oligodimethylsiloxane-based modifiers are used to improve the viscosity characteristics of the polymer. Their introduction into the composition of phenylon contributes to a significant reduction in the viscosity of the polymer melt. At a temperature of 613 K and a shear stress of 2.0 MPa, the melt viscosity decreases by an order of magnitude [19–21].

The results of studies of dynamic melt viscosity of the obtained polymer composite materials (PCs) as a function of temperature (T) and the concentration of the modifier (C) in the polymer are shown in Fig. 1.

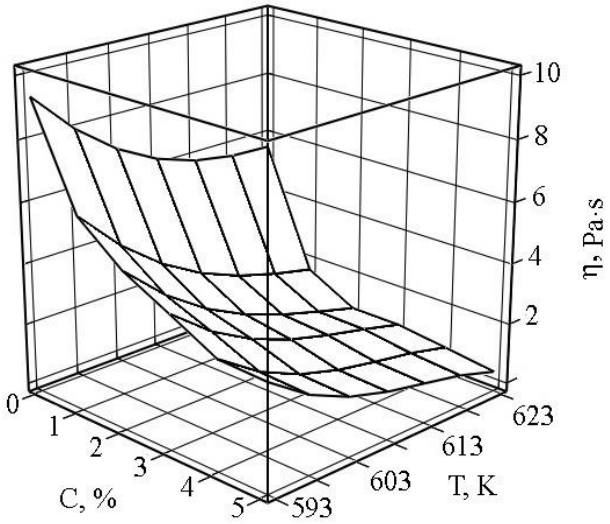


Fig. 1. Dependences of the dynamic melt viscosity (η) of a PCs based on phenylon and PMS-500 on the temperature (T) and concentration (C) of the modifier in the composition of phenylon

According to the obtained results the introduction of PMS-500 in phenylon C1 allows to reduce the dynamic viscosity of the PC melt based on it. In this case an intense decrease in dynamic viscosity is observed in composites with a PMS content of up to 2 %. A further increase in the concentration of the modifier does not significantly affect the decrease in viscosity and at certain values the incompatibility of the components and visible phase separation, which leads to a decrease in mechanical properties. At the same time, the temperature has a significant effect on the dynamic viscosity of the PC melt. The presence of a modifying agent that acts as an interstructural plasticizer increases the mobility of structural elements, which intensity increases with increasing temperature. This reduces the melt viscosity of the polymer to the point of its thermal degradation.

As a result of the research, PCs based on phenylone were obtained, the dynamic viscosity of the melt of which was significantly lower than that of the original phenylone, which contributed to better pore formation when creating foams based on phenylone.Therefore, as a basis for the production of foam selected PC based on phenylon which included 2 wt.% of polydimethylsiloxane (PMS-500).

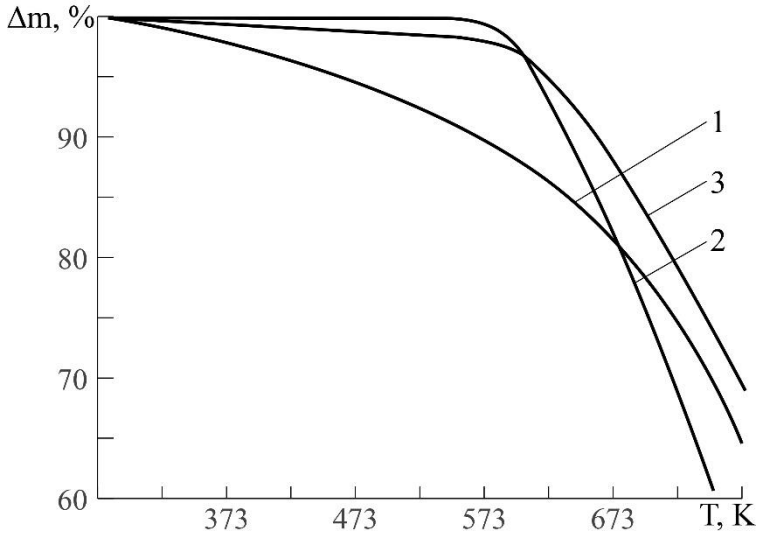
To obtain a phenylon-based foam the substances were used that form pores in the polymer. One of the methods to achieve this effect is the introduction into its composition of a pore-forming agent, which when heated decomposes with the release of gaseous products that form pores in the polymer during its transition to a viscous-fluid state.

For this purpose, a thermogravimetric analysis of compounds that decompose with the release of gaseous products during the transition of phenylon to a viscous-fluid state was performed. Compounds with a high level of thermal stability, which is close to the processing temperature of phenylon, are selected as gas creators. Fig. 2 shows the thermogravimetric curves of the substances selected as pore formers.

The thermogravimetric analysis of the above compounds indicates that PVA decomposes and loses mass when heated in the range of the investigated temperatures to 648 K. Compounds NH_4Cl and $MgCO_3$ begin to decompose intensively at temperatures from 498 to 648 K. PVA decomposes into acetaldehyde and carbon dioxide - magnesium on carbon dioxide and magnesium oxide, and ammonium chloride - on ammonia and hydrogen chloride.

Decomposition of PVA is carried out in a sufficiently wide range of temperatures, which will not allow obtaining the desired effect when foaming phenylon. The decomposition temperature of ammonium chloride is slightly lower than the transition of phenylon to a viscous-fluid state. In the process of decomposition, harmful substances are released into the environment. The decomposition of $MgCO_3$ occurs at temperatures that are almost identical to the transition temperature of phenylon to a viscous-fluid state, which allows the use of this material as an effective pore-forming agent in the formation of phenylon-based foam.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 120-127



1 - PVA; 2 - NH_4Cl; 3 - $MgCO_3$

Fig. 2.Thermogravimetric curves of compounds

Therefore, for further research magnesium carbonate ($MgCO_3$) was chosen as the pore former.

To determine the time of complete decomposition of $MgCO_3$, at which the maximum release of gaseous components that foam phenylon occurs, we studied the kinetics of decomposition of $MgCO_3$ at a temperature of 593K, which corresponds to the initial temperature of processing phenylon [22]. Fig. 3 shows the results of these investigations.

According to them, it was obtained that the most intense mass loss of $MgCO_3$ occurs in the initial period of time up to 400 seconds. With a further increase in exposure at temperature, the intensity of mass loss slows down and its values stabilize from 900 sec., that indicates almost complete decomposition of $MgCO_3$. Thus the optimal holding time of the polymer composition based on phenylon and $MgCO_3$ for the formation of high-quality gas-filled material should be in the range from 900 to 1000 seconds.

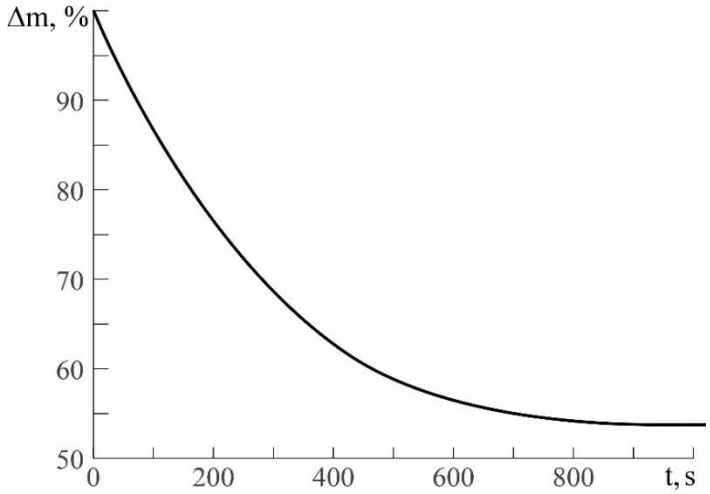


Fig. 3. Dependence of mass change (Δm) $MgCO_3$ on exposure time (t) at a temperature of 593 K

It should also be noted that the decomposition of $MgCO_3$ releases carbon dioxide and magnesium oxide, which, like most oxides, can have a heat-stabilizing effect on phenylon, which further increases its heat resistance and increases the operating temperature range of products from it. To support this assumption investigations have been performed to determine the effect of magnesium oxide on the softening temperature by Vicat of phenylon-based PCs. Table 1 shows the results of the investigations.

It has been established that as the concentration of magnesium oxide in phenylon increases to 20 % softening temperature by Vicat increases from 546 to 600 K. This indicates the thermostabilizing effect of magnesium oxide on phenylon, which in turn expands the range of operating temperatures of its products.

Table 1

Softening temperature by Vicat values for phenylon and based on it PCMs

№	Materials	Softening temperature by Vicat T_{VC}, K
1	100 % phenylon	546
2	95 % phenylon + 5% MgO	552
3	90 % phenylon + 10% MgO	557
4	85 % phenylon + 15% MgO	559
5	80% phenylon + 20% MgO	560

Based on the conducted studies it can be concluded that the most effective is the use of $MgCO_3$ as a foaming agent. Its use as a pore former allows not only to obtain phenylon-based foam due to the release of CO_2 during its decomposition, but also to improve its heat resistance due to the heat-stabilizing action of magnesium oxide, which is a by-product of thermal decomposition of $MgCO_3$.

Of particular interest there are investigations of the thermophysical characteristics of the developed foams based on phenylon, namely the apparent density, heat capacity, and thermal conductivity. These characteristics are especially relevant for foamed materials due to the fact that they are often used as thermal insulation materials.

Fig. 4 shows the concentration dependence of the apparent density of the developed phenylon-based foams.

According to presented investigations, as the concentration of magnesium carbonate in phenylon increases, there is a significant decrease in the apparent density, which is due to an increase in the amount of carbon dioxide, which is a pore former in the volume of the polymer. At the same time, exceeding the concentration of the pore-forming impurity above 15 % is not expedient, as there is a stabilization of the values of the apparent density, as well as some decrease in the mechanical characteristics of the obtained foam.

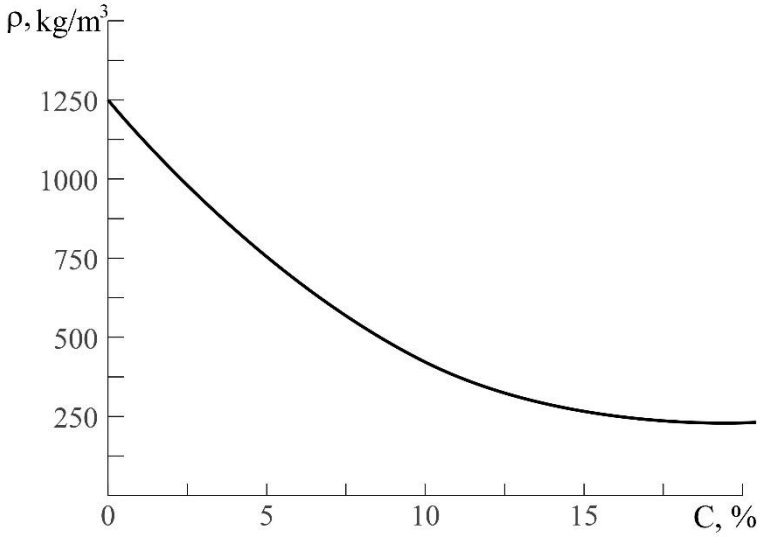


Fig. 4. Concentration dependence of the apparent density (ρ) of the developed foams based on phenylon filled with $MgCO_3$

The results of studies of the heat capacity of the developed phenylon-based foams (Fig. 5) showed that as the temperature increased, its values increased and reached a maximum within the glass transition temperature of phenylon. The change in heat capacity with increasing concentration of magnesium carbonate is a consequence of the fact that when the polymer is foamed, the absorbency of the material increases.

Of particular interest is the study of thermal conductivity of gas-filled compositions based on phenylon as the developed PCs can be recommended for implementation as thermal insulation materials (Fig. 6).

The change in thermal conductivity of gas-filled phenylon with increasing concentration of porophore and increasing temperature is a consequence of the fact that in the volume of the polymer there is a two-phase system "gas-polymer". As the concentration of porophore increases, the amount of gas component increases, its thermal conductivity is much lower than in the polymer matrix. This contributes to the total reduction of this figure in the gas-filled polymer.

Some increase in thermal conductivity with increasing temperature is a consequence of increasing the thermal motion of the structural elements of the gaseous and solid components of phenylon-based foams, which contributes to the intensity of heat transfer processes.

As a result of investigations of heat capacity and thermal conductivity developed by PCs based on phenylon, it was found that the values of the obtained foams are at the level of the best foreign analogues and exceed them [23–25].

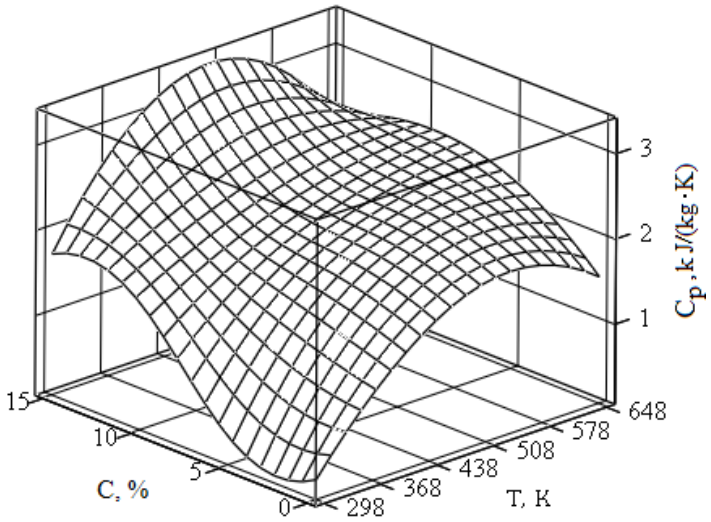


Fig. 5. Dependence of the change in heat capacity coefficient (C_P) of the PCs on the temperature (T) and concentration (C) of the foaming agent $MgCO_3$ in the composition of phenylon

The particular interest is the study of the morphology of the surface of composite materials based on phenylon.

Following the technique of foaming phenylon-based compositions, and obtaining foamed samples, an optical examination of their surface was performed, which indicated the presence of fine-grained polymer in the volume. The pore size is about 50–150 micrometers (Fig. 7).

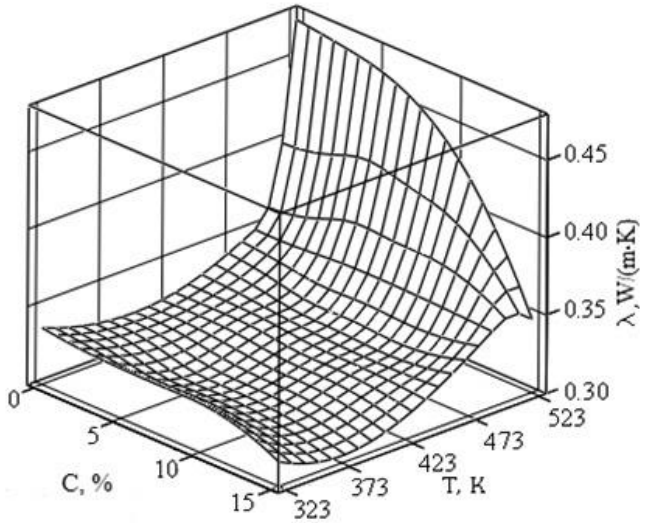
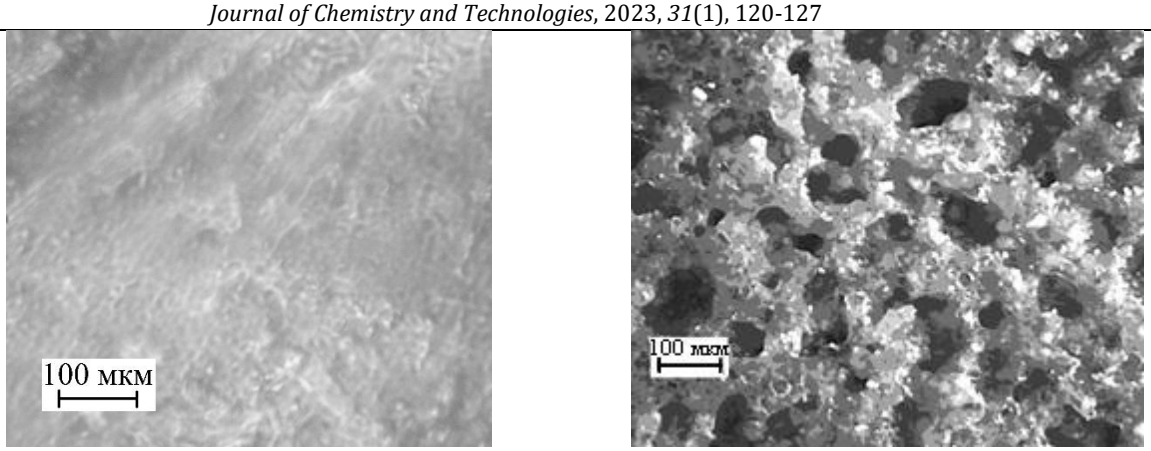


Fig. 6. Dependences of thermal conductivity (λ) of the PCs on the temperature (T) and concentration (C) of the foaming agent $MgCO_3$ in the composition of phenylon

At the same time, according to a visual assessment, it can be said that the quality of their distribution in the volume of the polymer matrix is quite high.It is of interest to compare the properties of the obtained gas-filled material based on phenylon with known industrial analogues. Their comparative analysis is shown in Table 2.

Based on a comparative analysis it can be argued that in most respects foamed phenylon exceeds the most common in the industry foams based on polymers currently in use.



a **b**

a – before foaming; b – after foaming

Fig. 7. Morphology of the surface composition of the composition phenylon C2 + 2 % PMS + 10 % $MgCO_3$

The maximum allowable operating temperature in most known polymers is about 373 K, while the foamed phenylon reaches a temperature of 557 K. The minimum allowable operating temperature of the known foamed polymers is about 213 K, and the foamed phenylon – 193 K.

Table 2

Comparative analysis of the properties of the developed foams based on phenylon with similar materials used in industry

№	Indicator of properties	Values of property indicators				
		phenylon-based foam	expanded polystyrene	polyethylene foam	PVC foam	polyurethane foam
1	Density, kg/m^3	230	40–600	20–70	90–120	60–220
2	Stress at the yield strength in compression, MPa	6.0	0.8–4.0	-	0.4-0.7	2.0–10.0
3	Maximum operating temperature, K	557	373	358	343	440
4	Minimum operating temperature, K	193	-	-	-	-
5	Thermal conductivity, W/(m·K)	0.3–0.4	0.2	0.3–0.4	-	0.4–0.6

An excellent indicator is also the stress at the yield strength under compression, which in the developed PCs reaches the mark of 6.0 MPa, in contrast to other foam polymers, which have values in the range of 3–5 MPa.

Conclusion

1. Studies have been carried out aimed at reducing the viscosity of the phenylone melt. As a result of modification of phenylon with organosilicon liquid PMS-500 its viscosity is reduced by 7–10 times that considerably simplified process of pore formation and promoted improvement of quality of the received material.

2. The influence of magnesium carbonate on the processes of pore formation in phenylon and its thermophysical characteristics has been established. The optimal concentrations of the pore former in the polymer composition were determined.

3. A comparative analysis was obtained of the properties of the developed foams based on phenylon with similar materials used in industry. It is established that the developed materials significantly exceed the known analogues in terms of physical-mechanical and thermophysical properties.

References

[1] Kornienko V.P., Shirshin K.V., Gorelov Yu.P., Kuznetsova A.V., Chervyakova G.N., Khokhlova T.A. (2013). [Poluchenie vspenennykh poliimidnykh materialov na osnove akrilonitrila i (met)akrilovoy kisloty]. Plasticheskie massy, 6, 14 - 18. (in Russian).

[2] Sytar, V.I., Kuzyayev, I.M., Sukhyy, K.M., Kabat, O.S., Belyanovskaya, E.A. (2019). A study of influence of nature and concentration of porogenes on phenylone structure and properties. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 6, 116–122.

http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-213-220

[3] Gur'ev, V., Nikitin, V., Kofanov, V. (2019). [Investigation of heat-humidity transfer in high-porous gas-filled polymers to calculate its heat conductivity]. *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering, 15*(1), 67–77. doi: 10.22337/2587-9618-2019-15-1-67-77 (in Russian).

[4] Feld, L., Hugo da Silva, V., Strand, J. (2022). Characterization of foamed plastic litter on Danish reference beaches – Pollution assessment and multivariate exploratory analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 180, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113774

[5] Wu, Y., Zhang, C., Wang, C., Wan, J., Wei, N., Zhu, C., Fang, H., Zou, Z. (2022). Micro-mechanical properties of foamed polymer rehabilitation material: A molecular dynamics study. *Polymer*, 263, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125480

[6] Mikhaylin, Yu. A. (2006) [*Heat-resistant polymers and polymeric materials*]. St. Petersburg: Profession (in Russian).

[7] González-Díaz, M. O., Cetina-Mancilla, E., Sulub-Sulub, R. Montes-Luna, A., Olvera, L. I., Zolotukhin, M. G., Cárdenas, J., Aguilar-Vega M. (2020). Novel fluorinated aromatic polymers with ether-bond-free aryl backbones for pure and mixed gas separation. *Journal of Membrane Science,* 606. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118114

[8] Kholkhoev, B. Ch., Bardakova, K.N., Minaev, N. V. (2019). Robust thermostable polymer composition based on poly[N,N′-(1,3-phenylene)isophthalamide] and 3,3-bis(4-acrylamidophenyl)phthalide for laser 3D printing. *Mendeleev Communications, 29*(2), 223–225. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-213-220

[9] Kabat, O., Sytar, V., Derkach, O., Sukhyy, K. (2021). Polymeric composite materials of tribotechnical purpose with a high level of physical, mechanical and thermal properties. *Chemistry & Chemical Technology, 15*(4), 543–550. https://doi.org/10.23939/chcht15.04.543

[10] Kabat, O.S., Kharchenko, B.G., Derkach, A.D., Artemchuk, V.V., Babenko, V.G. (2019). [Polymer composite materials based on fluoroplast and the method of their production]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 3*, 116–122. (in Russian). http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122

[11] Kabat, O.S., Derkach, O.D., Pavlushkina, N.V., Pikula I.I. (2019). Polymeric composites of tribotechnical purpose based on fluoropolymers. *Problems of Tribology, 92*(2), 75–81.

[12] Habib, S., Weinman, S. T. (2021). A review on the synthesis of fully aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Desalination, 502*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114939

[13] Wu, Z., He, J., Yang, H., Yang, S. (2022). Progress in Aromatic Polyimide Films for Electronic Applications: Preparation, Structure and Properties. *Polymers, 14*(6), 1–15. https://doi.org/10.3390/polym14061269

[14] Sokolov, L.B., Gerasimov, V.D., Savinov, V.M., Belyakov, V.K. (1967). [*Heat-resistant aromatic polyamides*]. M: Chemistry. (in Russian).

[15] Kabat, O., Makarenko, D., Derkach, O., Muranov, Y. (2021). Determining the influence of the filler on the properties of structural thermal-resistant polymeric materials based on phenylone C1. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6*(113), 24–29. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.243100

[16] Kabat, O., Sytar, V., Heti, K., Artemchuk, V. (2021). A Method for obtaining a polymer composite based on aromatic polyamide and silicon dioxide. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 56*(2), 283–288

[17] Kobets, A.S., Derkach, O. D., Kabat, O. S., Volovyk, I. A., Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Verbitskiy, V. V. (2020). Investigation friction and wear of constructional plastics based on aromatic polyamide. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 15*(10), 1189–1195. http://www.arpnjournals.com/jeas/volume_10_2020.htm

[18] 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

[19] Sitar, V.I., Kuzyaev, I.M., Danilin, D.S. (2003). [Research on melt rheology of modified systems based on fenilone]. *Questions of chemistry and chemical technology, 2*, 104–107. (in Ukrainian).

[20] Sytar, V.I., Burya, A.I., Danilin, D.S., Kholodilov, O. V. (2004). [Study of the influence of organosiloxanes on the properties of aromatic polyamide-phenylone*]. Materials, technologies, tools, 9*(3), 59–62 (in Russian).

[21] Sitar, V.I., Kabat, O.S., Kolyada, D.Yu., Khorenko, D.,I (2020). Ukraine Patent No. 121913. (in Ukrainian).

[22] Kabat, O. S., Sitar, V.I., Sykhy, K.M. (2017). Determination of optimal technological parameters during the processing of pressed powders of aromatic polyamides into products. *Polymer Journal, 4*, 248–252.

[23] Liu, Q., Tang, Z., Ou, B, Liu, L., Zhou, Z., Shen, S., Duan Y. (2014). Design, preparation, and application of ordered porous polymer materials. *Materials Chemistry and Physics, 144*(3), 213–225. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.01.013

[24] Gokmen, M. T., Du Prez, F. E. (2014). Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science, 37*(3), 365–405. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006

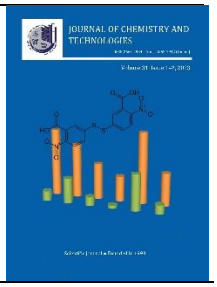
[25] Lermontov, S.A., Malkova, Al.N., Sipyagina, N.A. (2019). Properties of highly porous aerogels prepared from ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 182. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121824

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 664.68:633.34-021.633:658.589

INNOVATIVE TECHNOLOGY OF BISCUIT PRODUCTION BASED ON THE USE OF SECONDARY PRODUCTS OF SOYBEAN PROCESSING

Hanna Korkach[1], Olena Kotuzaki[1], Lena Breitenmoser[2], David Behner[2], Christoph Hugi[2], Galyna Krusir[2]

[1]*Odesa National University of Technology, St. Kanatna, 112, Odessa, Ukraine, 65039*

[2]*Institute for Ecopreneurship, School of Life Sciences, University of Applied Sciences und Arts Northwestern Switzerland, Hofackerstrasse 30, 4132 Muttenz, Switzerland*

Received 20 January 2023; accepted 1 April 2023; available online 25 April 2023

Abstract

There is a growing interest in nutrient-rich residues from the food industry, which can be used as alternative food ingredients. Okara is a nutrient-rich by-product of soy milk and tofu production. So far okara residues are already used as animal feed, but often they are openly burned or sent to landfills, which is environmentally hazardous. Including okara in the human diet is a promising valorization pathway. Flour confectionery products, particularly sugar cookies, could use okara flour as a substitute for conventional flour to increase its nutritional value. This study investigated the impacts of mixing okara flour into wheat sugar cookie dough on the contents and quality of gluten, the rheological properties of dough and the organoleptic quality and nutritional value of the sugar cookies. Okara flour was introduced into the dough in 10%weight by weight, 20 % w/w and 30 % w/w, replacing its equivalent amount of wheat flour. This reduced the raw gluten contents of the flour mixtures and, therefore, the elasticity and hydration capacity of the dough. With the addition of 20 % w/w of okara flour, the structural strength of the dough mass increased by 23 % and reduced the adhesive strength by 32%, making it less sticky and easier to form. The assessment of organoleptic quality indicators showed that the experimental sugar cookies with 10 % w/w and 20 % w/w okara flour surpassed the control wheat sugar cookies in taste, color, and appearance. Higher mass fractions of okara flour (30 % w/w) did not meet anymore organoleptic quality standards. It was found that compared with the control cookies the protein content in the 20 % w/w experimental sugar cookies was +30 %, dietary fiber 100 times, potassium +83.5 %, phosphorus +64 %, iron +57%, magnesium +20% and calcium 4.4 times. The 20 % w/w experimental sugar cookies also showed favourable isoleucine, leucine, tryptophan and phenylalanine+tyrosine contents. Overall, substituting wheat flour by okara flour in sugar cookies can improve the dough rheology and the nutritional value of the sugar cookies substantially. These results may help to further enhance and diversify confectionery products with okara flour and add to valorization pathways for food industry residues.

Keywords: okara; flour confectionery; sugar biscuits; rheological properties of dough; nutritional value; amino acid composition; dietary fiber.

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ПЕЧИВА НА ОСНОВІ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ СОЇ

Ганна Коркач[1], Олена Котузакі[1], Лена Брайтенмозер[2], Давід Бенер[2], Крістоф Хугі[2], Галина Крусір[2]

[1]*Одеський національний технологічний університет Odesa National University of Technology, вул. Канатна, 112, Одеса, Україна, 65039*

[2]*Інститут екопідприємництва, Школа наук про життя, Університет прикладних наук та мистецтв Північно-Західної Швейцарії, Хофакерштрассе 30, 4132 Муттенц, Швейцарія*

Анотація

Зростає інтерес до багатих на поживні речовини відходів харчової промисловості, які можна використовувати як альтернативні харчові інгредієнти. Окара – це багатий на поживні речовини побічний продукт виробництва соєвого молока та тофу. На сьогоднішній день залишки окари вже використовуються як корм для тварин, але часто їх відкрито спалюють або відправляють на звалища, що є екологічно небезпечним. Включення окари в раціон харчування людини є перспективним шляхом валоризації. Борошняні кондитерські вироби, зокрема цукрове печиво, можуть використовувати борошно окари як замінник звичайного борошна для підвищення їхньої поживної цінності. У цьому дослідженні вивчали вплив додавання борошна окари до тіста для пшеничного цукрового печива на вміст і якість клейковини, реологічні властивості тіста, а також органолептичні властивості та поживну цінність цукрового печива. Борошно сорту

**Corresponding author: e-mail address: krussir.65@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.263187

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

Окара вносили в тісто у кількості 10 % мас., 20 % мас. та 30 % мас., замінюючи еквівалентну кількість пшеничного борошна. Це зменшило вміст сирої клейковини в борошняних сумішах і, відповідно, еластичність та гідратаційну здатність тіста. З додаванням 20 % мас. борошна окари структурна міцність тістової маси збільшилася на 23 %, а адгезійна міцність зменшилася на 32 %, що зробило його менш липким і легшим у формуванні. Оцінка органолептичних показників якості показала, що дослідне цукрове печиво з 10 % та 20 % борошна окари перевершило контрольне пшеничне цукрове печиво за смаком, кольором та зовнішнім виглядом. Більші за 30 % масові частки борошна окари не відповідали органолептичним показникам якості. Було виявлено, що порівняно з контрольним печивом вміст білка в дослідному цукровому печиві з 20 % мас. ч. збільшився на 30 %, харчових волокон – у 100 разів, калію – на 83.5 %, фосфору – на 64 %, заліза – на 57 %, магнію – на 20 % і кальцію – у 4.4 рази. Експериментальне цукрове печиво з 20 % мас. ч. також показало сприятливий вміст ізолейцину, лейцину, триптофану та фенілаланіну + тирозину. Загалом, заміна пшеничного борошна борошном окари в цукровому печиві може суттєво покращити реологію тіста та поживну цінність цукрового печива. Ці результати можуть сприяти подальшому вдосконаленню та урізноманітненню кондитерських виробів з борошном окари та доповнити шляхи валоризації відходів харчової промисловості.

Ключові слова: окара; борошняні кондитерські вироби; цукрове печиво; реологічні властивості тіста; харчова цінність; амінокислотний склад; харчові волокна.

Introduction

Food products based on soybeans are in high and fast growing demand. At the same time, the disposal of residues obtained from the processing of soybeans to soy milk and tofu is a challenge [1]. It is estimated that each kilogram of tofu produces about 1.2 kg of residues, called okara, consisting of insoluble parts of the soybeans that remain after pureed soybeans are filtered to produce soy milk and tofu [2]. In China, for example, yearly over 2.8 million tons of okara are made, of which the largest amounts remain unused [3], and are openly burned or sent to a landfill, which is environmentally hazardous [1]. Therefore, feasible valorization routes for the residual resource okara should be explored to transfrom the by-products to value-addedd products and stimulate environmental benefits. Value-added products from biodegradable wastes, such as okara, are livestock feed, biofuels, bioaactive compounds, e.g. isoflavones, biopolymers or bioplastics.

Okara proteins have high moisture retention, fat binding ability, and good emulsion properties [3]. Okara protein contains 16 amino acids, including all nine essential ones [4]. Except for tyrosine, cysteine, and methionine contents, it is close to the requirements for ideal proteins [5] and has a high degree of digestibility [6]. Dietary fiber of okara has high sorption properties, high moisture-binding ability, and a therapeutic and physiological effect on motility and intestinal microflora [3; 7]. Okara can be consumed raw, dried as flour, or fermented [2]. It is used in vegetarian burger patties or as dough ingredients in baked goods [1]. Okara flour is also used in bakery products intended for patients with celiac disease, as it is gluten-free [8; 9].

The confectionery industry is well-established in Ukraine. With 15 kg of confectioneries per capita per year, Ukraine has the 8th largest per capita consumption in the world [10]. The Ukrainian confectionery industry produces about 500,000 tons of products per year. The largest market segment comprises flour confectionery products (FCPs, such as biscuits, waffles, cakes and crackers) with 52 % of the total production volume [10]. The segment of sugar products (caramel, dragees and candies) has 20 %, and the segment of chocolate products has 28 % of the total production [10]. FCPs, along with bread and other bakery products, are thus regularly consumed products in Ukraine. Bakery products and FCPs have an unbalanced nutritional composition: high caloric and carbohydrate content, relatively low protein content and almost complete absence of important biologically active substances such as vitamins, macro- and microelements or dietary fibers.

Reducing calories and introducing raw materials containing high protein, vitamins, or minerals are strategies to improve the nutritional values of FCPs and have been investigated by several researchers [11–13]. A recent study investigated the use of legumes, in particular pea flour, in the production of FCP [14]. They determined the optimal mass fraction of pea flour in the recipe of FCPs to improve the organoleptic quality of those products [14]. Similarly, the cookie recipe can add flaxseed flour as a biologically active food additive [15]. Flaxseed is becoming an important functional food ingredient due to its high contents of α-linolenic acid, lignans and dietary fiber. Flax protein helps prevent and treat cardiovascular diseases and supports the immune system [15]. Other researchers [16] found that the most promising raw materials for the enrichment of FCPs were vegetable powders, as those would supplement the population with biologically active substances. Results suggested

positive effects on the chemical composition of the products, saturating them with the necessary micro- and macronutrients [16; 17].

Fresh okara and okara flour were recently used to increase sugar cookies' nutritional and biological value. Park et al. [18] used fresh okara without and with starch, soy flour and hydroxypropyl methylcellulose additives to produce okara cookies. Lee et al. [9] incorporated dried okara, autoclaved okara and fermented okara into wheat flour sugar cookies (20–40 % w/w flour substitution). Ostermann et al. [8] used okara flour and commercial manioc flour with four different okara mass fractions (0 %, 15 %, 30 % and 50 % weight by weight (w/w) of okara flour). Momin et al. [20] produced sugar cookies with wheat and okara flour (2 %, 4 %, 6 % and 8 % w/w okara flour). Results suggested that mixed flour cookies surpassed wheat flour cookies in physicochemical, nutritional, textural, and sensory characteristics [20]. Higher mass fractions of okara flour to wheat sugar cookies should thus be investigated further to increase the nutritional values of wheat sugar cookies as often consumed in Ukraine.

This study aimed to develop a recipe for sugar cookies with higher mass fractions of okara flour and test them for their nutritional values and organoleptic qualities. The study i) determines the effect of okara flour on the gluten contents and quality, ii) investigates the rheological properties of dough with added okara flour, iii) determines the organoleptic quality of end products, and iv) comparatively assesses the nutritional value of cookies with and without okara flour.

The enterprises produce about 500 thousand tons of confectionery products per year. The structure of the confectionery industry is successfully dominated by flour products and chocolate. The most significant segment - flour products (biscuits, waffles, cakes and crackers) occupies up to 52% of the total production volume. The segment of sugary confectionery products (caramel, dragees and candies) occupies 20.05 %, and the segment of chocolate products - 27.95 % (Fig. 1) [10].

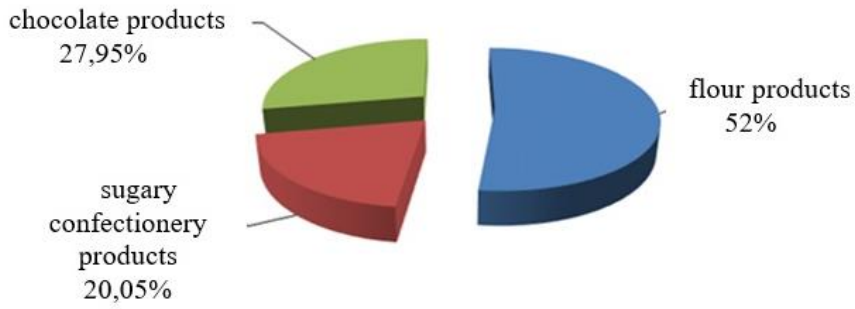


Fig. 1. Structure of confectionery market of Ukraine

As can be seen, flour products occupy an important place in the structure of the range of confectionery products, and the share of biscuits accounts for about half of the total production and it is the most popular among all products. The stability of consumption of flour confectionery products (FCP) by the population of Ukraine makes it possible to consider them, along with bread and other bakery products, as products of paramount importance. Despite the wide range of bakery products, their common distinguishing feature is their unbalanced composition: high calorie content, high carbohydrate

Materials and methods

Sugar cookie samples

Control and experimental dough samples were produced. The control sample for this study was the sugar cookie "Voloshka" according to the unified recipe № 23 [21]. As experimental samples, sugar cookies with a mass fraction of okara of 10 %, 20 % and 30 % weight by weight (w/w), replacing its equivalent amount of wheat flour, were produced. The okara flour used was produced by "Soybean factory agroprod" LLC. Preparation of sugar cookies in the laboratory was carried out with the following steps: (1) preparation of emulsion and adding of flour, (2) dough kneading, (3) dough moulding, (4) baking of dough pieces, (5) cooling of biscuits (Fig. 2).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

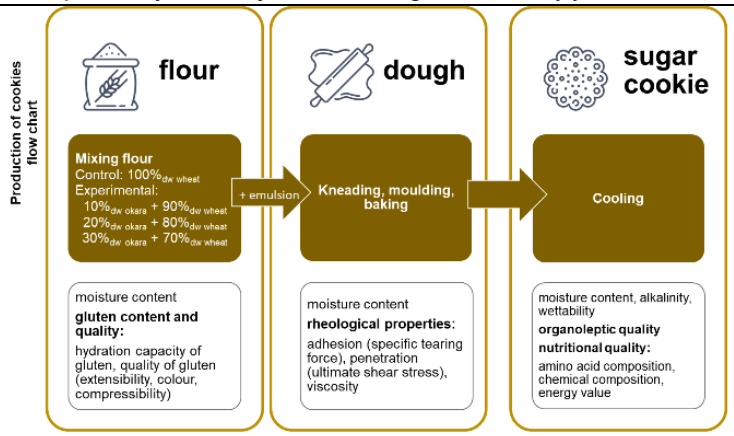


Fig. 2. Flow chart for the production of sugar cookies and quality assessment parameters investigated in this study

Different methods were used to assess the quality parameters of the flour, dough, and sugar cookies (Figure 2). For each quality assessment, triplicates of control and experimental samples were measured.

Flour Quality Assessment

The moisture content of okara flour was determined following the State Standard of Ukraine (DSTU) GOST 29144:2009 [22]. The content of raw gluten in okara flour, hydration capacity and gluten quality assessment (i.e., extensibility, colour and compressibility of gluten) were carried out according to the methods in Drobot [23].

Dough quality assessments

The moisture content of the dough was determined by an accelerated method (DSTU 4910:2008) [24]. This entailed drying a crushed weight of 5 g in pre-dried buns in a drying oven at a temperature of 130 ± 2 °C for 40 min [23]. The adhesive stress was determined by the normal detachment of the plate from the structured body (dough) using the apparatus developed by the Odessa National Academy of Food Technology [23]. The ultimate shear stress was determined on a penetrometer AR-4/1. The value was calculated using the Rebinder formula [23].

Dough quality assessments

The moisture content of the dough was determined by an accelerated method (DSTU 4910:2008) [24]. This entailed drying a crushed weight of 5 g in pre-dried buns in a drying oven at a temperature of 130±2 °C for 40 min [23]. The adhesive stress was determined by the normal detachment of the plate from the structured body (dough) using the apparatus developed by the Odessa National Academy of Food Technology [23]. The ultimate shear stress was determined on a penetrometer AR-4/1. The value was calculated using the Rebinder formula [23].

The viscosity of the dough was determined on a rotational viscometer RV-8 by M. P. Vola-Sidorovich. The device gives good convergence of results and allows to obtain viscosity values in a wide range of 0.5–106 Pa·s^{-1}. Viscosity was determined using two vertically arranged coaxial cylinders with hemispheres in the lower part, the radius of which is equal to the radius of the cylinders. The test substance was placed in the gap between them. The inner cylinder is rotating, and the outer one is fixed using an installation flange. The cylinder is driven in rotation by a shaft and pulley, on which threads are wound and thrown over the blocks and cups with weights. There is a brake for starting and stopping the cylinder. The frequency of rotation of the cylinder during the study period was measured. The cylinders are placed in a water thermostat equipped with electric heating elements in the assembled device. Three thermocouples are placed in the outer cylinder at different heights to control the temperature.

The determination was carried out as follows. First, the idle friction force of the viscometer P_0 (in g) was determined. Then the device was loaded with the test substance, and the minimum load P_1 (< 2.5 g) required for the cylinder rotation was determined. After that, the static ultimate shear stress Ƭ (Pa) was calculated by:

$$Ƭ = 10^5 \cdot (P_1 - P_0) \cdot K_1,$$

where P_1 is the minimum load required to rotate the cylinder (g); P_0 is the idling friction force of the viscometer (g); K1 is a constant that depends on the size of the device and is calculated by

$$K_1 = R \cdot g / (2 \cdot \pi \cdot r_1^2 \cdot h + \pi \cdot r_1^3 / 2),$$

where R is the radius of the pulley on which the thread is wound (cm); g is (981 cm·s^{-2}); ɲ is plastic viscosity; r_1 is the radius of the inner cylinder and hemisphere (cm); and h is the height of the

cylindrical part of the body of revolution immersed in the test medium (cm).

After that, the load was increased, and the plastic viscosity n_p (Pa·s^{-1}) was determined at increasing loads and rotational speeds of the cylinder by the formula:

$$n_p = 10^5 \cdot (P_2 \cdot P_0) \cdot K_2 / N,$$

where P_2 is the weight (g) rotating the cylinder of the viscometer (the sum of two equal weights suspended on both threads of the device); P_0 is the idling friction force of the viscometer; N is the frequency of rotation of the cylinder (s^{-1}); and K_2 is the constant depending on the size of the device (cm^{-1} · s^{-2}) and is calculated by:

$$K_2 = R \cdot g/8 \cdot \eta^2 \cdot [h \cdot r_1^2 \cdot r_2^2/ (r_2^2 \cdot r_1^2) + + r_1^3 \cdot r_2^3 / (r_2^3 \cdot r_1^3)],$$

where R is the radius of the pulley on which the thread is wound (cm); g is (981 cm· s^{-2}); η is plastic viscosity; h is the height of the cylindrical part of the body of revolution immersed in the test medium (cm); r_1 is the radius of the inner cylinder and hemisphere (cm); and r_2 is the radius of the outer cylinder and hemisphere (cm).

The deformation rate D (s^{-1}), was calculated by the formula:

$$D = 2 \cdot \eta \cdot r_1 \cdot N / (r_2 \cdot r_1),$$

where η is plastic viscosity; N is the frequency of rotation of the cylinder (s^{-1}); r_1 is the radius of the inner cylinder and hemisphere (cm); and r_2 is the radius of the outer cylinder and hemisphere (cm).

The adhesion experiments of dough were carried out on an adhesiometer, which tears a plate made of a particular structural material from the food mass. For the experiments, a plate made of St. 3 with a fineness of processing RZ 6.3 was used as an enclosing surface; the surface temperature of the plate was 18 ± 2 °C in all experiments.

Sugar cookie guality assessment

The moisture content of sugar cookies was determined by an accelerated method (DSTU 4910:2008) [24]. A crushed weight of 5 g was placed in pre-dried buns in a drying oven at a temperature of 130 ± 2 °C for 30 min [23]. The alkalinity of the cookies (DSTU 5024:2008) [25] was determined by titrating the product filtrate with a solution of hydrochloric acid of a molar concentration of 0.1 mol·L with a bromothymol blue indicator (Drobot, 1999) [23]. The ability to wetting (DSTU 5023:2008) [26] was measured by increasing the weight of flour confectionery products when immersed in water at a temperature of 20 °C for a specified time [23].

The organoleptic quality score is based on the quantitative expression of individual quality indicators of products using a 5-point rating scale and the determination of the overall quality as the sum of the rated quality indicators [27]. An organoleptic quality of the control and experimental sugar cookies was carried out in a blind-tasting evaluation. The control and experimental cookies were rated by a tasting commission of 7 people using a 5-point rating scale (1 = very unpleasant to 5 = very pleasant). The sensory assessment was conducted at the Sensory Analysis Laboratory of the Odesa National University of Technology. The sensory panel consisted of seven qualified experts (aged 30 to 49 years, 85,7 % women) who were trained in the use of the sensory profiling method [28] and provided consents to the quality testing.

Distribution chromatography determined qualitative and quantitative analysis of products' amino acid composition [27]. The amino acid score of flour was calculated as the ratio of the actual amount of essential amino acids compared to the reference protein [27]. The chemical composition and energy value of sample and experimental sugar cookies were calculated according to [27] based on the determined chemical composition of flour raw materials and reference tables of the chemical composition of food products.

Statistical analysis

Results of triplicate measurements are presented as means with standard deviations. One-way analysis of variance and Tukey's tests were performed using R Statistical Software (v4.2.3; R Core Team 2023) [29] to test the significance of differences among mean values at $p \leq 0.05$.

Results and discussion

Flour quality of control and experimental samples

The main component of the control cookie is wheat flour, which plays a significant role in the formation of the rheological properties of the dough and the texture of the finished products. The experimental samples contained okara flour with 10 % w/w, 20 % w/w and 30 % w/w mass fractions substituting the amount of wheat flour. The resulting change in quantity and quality of gluten in the wheat-okara flour mixtures can impact the quality of the dough and was determined (Table 1).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

Table 1

Quantity and quality of gluten extracted from the flour mixtures

	Mass fraction of okara flour in the flour mixture			
	0% w/w	10% w/w	20% w/w	30% w/w
Amount of raw gluten in flour (% w/w)	34 ± 0.50[a]	30 ± 0.50[b]	27 ± 0.50[c]	24 ± 0.0[d]
Extensibility of gluten (cm)	13 ± 0.20[a]	11± 0.20[b]	11 ± 0.44[b]	10 ± 0.15[c]
Colour of gluten	light	light	light	light grey
Compressibility of gluten (unit of device, IDC^{-1})	60 ± 0.27[a]	58 ± 0.17[b]	56 ± 0.10[c]	54 ± 0.27[d]
Hydration capacity of gluten (%)	176 ± 0.47[a]	170 ± 0.20[b]	168 ± 0.60[c]	163 ± 0.30[d]

All values (except the colour of gluten) are means with standard deviation (n=3). Different letters within the same row differ significantly from each other ($p< 0.05$)

The introduction of okara flour significantly reduced the gluten content in the mixed flours ($p < 0.05$). The gluten protein of bakery wheat flour forms threads or fibres when swelling during the dough-kneading process. These threads are connected to each other in the form of bundles, which are facilitated by vigorous mixing. As a result, gluten forms a cohesive elastic skeleton of wheat dough. With the introduction of okara, which contains a high amount of dietary fibers, the ability of gluten to resist compression is less than that of the control sample ($p<0.05$). This is explained by the high moisture-binding ability of dietary fibers, which is manifested while kneading the dough and prevents the ability of gluten to swell and form complexes between gluten proteins. The decrease in the amount of crude gluten with an increase in the mass fraction of okara is explained by the fact that more dietary fibers bind more water and thus prevent the swelling of gluten, which in turn contributes to their washing out of the dough along with starch and other components. It can be assumed that a large part of the gluten is washed out, which generally builds short-stretchable structures with high resistance to deformation. The hydration capacity of gluten is the ability of gluten dredges to absorb water and then swell. As the amount of raw gluten in the test samples decreases with increasing mass fractions of okara, the hydration capacity of the dough also decreases significantly ($p<0.05$). As also found by Yildiz et al. [30], the change in the amount of gluten in the dough can make it less extensible and, consequently, improve the quality of sugar cookies, i.e. the cookies can have a more uniform porosity and keep their shape better.

Dough quality of control and experimental samples

The effect of okara flour on the physicochemical and rheological parameters of the dough was investigated (Table 2).

Table 2

Physico-chemical and rheological parameters of the control and experimental dough

	Mass fraction of okara flour in the dough			
	0% w/w	10% w/w	20% w/w	30% w/w
Moisture content (%)	16 ± 0.30a	17.5 ± 0.17b	18.5 ± 0.26c	21 ± 0.42d
Ultimate shear stress, τo, (kPa)	5.1 ± 0.05a	5.7 ± 0.05b	6.3 ± 0.21b	6.0 ± 0.17b
Specific tearing force, T (Pa)	128.9 ± 0.22a	109.5 ± 0.28b	87.5 ± 0.40c	86.9 ± 0.24c

All values are means with standard deviation (n = 3). Different letters within the same row differ significantly from each other ($p < 0.05$)

Dough moisture is an important property. Moisture content affects all biochemical processes occurring in the dough, its structural and mechanical properties and the quality of end products, i.e. the sugar cookie. With an increase in the mass fraction of okara flour, the moisture content of the dough increases significantly (Table 2, $p < 0.05$). Specifically, when 30 % w/w okara is used, the dough moisture content increases by 31 % compared to the control sample. As stated by Lian et al. [31], the increase in moisture in the dough mass occurs due to the binding of additional moisture by dietary fibers, which will prevent the biscuits from drying out during storage, reducing the water activity index.

Confectionery dough is a complex heterogeneous, colloidal, dispersed system. The mass fractions and properties of the main ingredients determine its mechanical properties. When developing new confectionery products, the rheological characteristics, need investigation, as they mainly influence the quality of the endproducts, such as porosity or shape of the sugar cookies. Important rheological characteristics are yield stress, relaxation times, penetration properties and viscosity. Penetration

characteristics are approximated by the ultimate shear stress τo (kPa) of penetration through the penetrometer cone into the dough mass and is an objective characteristic that reflects the material's resistance to crushing and shear stresses. Therefore, the penetration properties of the material are related to its structural strength (strength of dough), which the ultimate shear stress τo can quantify.

The experimental samples showed a significantly increased strength of the sample doughs (Table 2; $p < 0.05$). For the experimental samples of the dough containing 10 % w/w, 20 % w/w, and 30 % w/w okara flour, τo was 11 %, 23 % and 17 % higher than in the control sample. The increase in the strength of the dough mass between experimental cookies is not statistically significant ($p > 0.05$). The increase in the strength of the dough can be explained by the formation of disulfide bonds between the protein fractions of gluten that are stabilized by the okara dietary fiber, as discussed, e.g. in Yang et al. [32]. However, increasing the mass fraction of okara up to 30 % w/w leads to some weakening of this effect, probably due to the content of okara insoluble dietary fibers with its sorption characteristics. This would need additional investigation.

During the dough kneading, molding, and baking of dough pieces, there is a contact interaction of the dough mass with the surface of the working bodies of machines, devices and apparatus. The formation of an adhesive bond between the biopolymers of the dough and the surface of the structural materials of the equipment is influenced by the rheological properties of the dough, the roughness of the contacting surface, the duration of contact and voltage of the contact devices, the temperature of the food mass and the surface, and the method and speed of detachment. The amount of adhesion of the dough on the surface is characterized by the specific tearing force T (Table 2). The increasing mass fraction of okara flour in the dough decreases its adhesive strength significantly ($p < 0.05$), probably because the dietary fibers that make up the okara have a high water-binding capacity and bind the free moisture. As a result, the dough is less sticky, will interact weaker with the contact surface, and baked products will be easier to remove from the kneading, forming, and baking devices [33]. No significant difference in the adhesive strength of 20 % w/w and 30 % w/w cookies was found.

The influence of varying mass fractions of okara flour on the viscosity properties of the dough at a temperature of 25 °C was determined (Fig. 3).

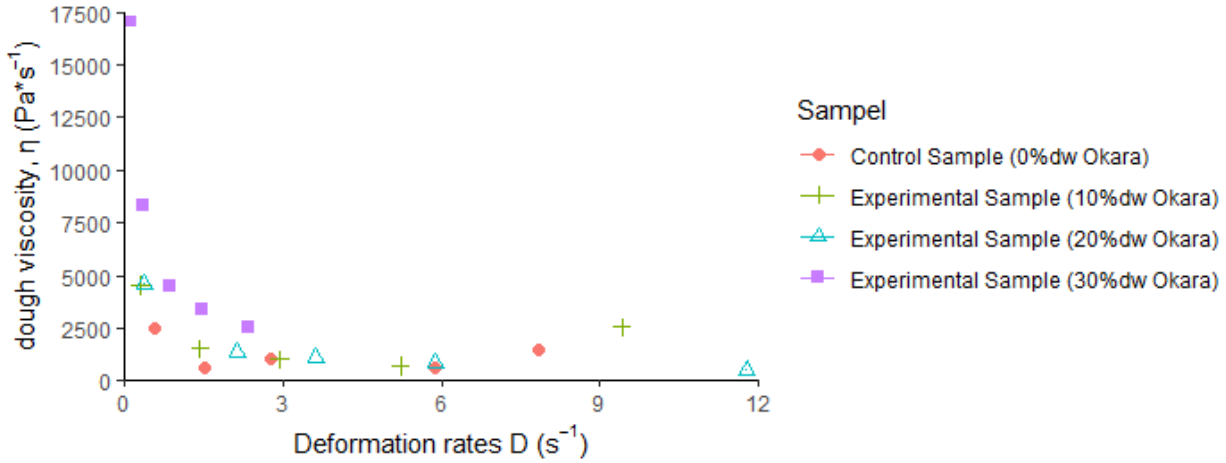


Fig. 3. Change of dough viscosity, η, with varying mass fractions of okara flour (% w/w) in the dough under different deformation rates, D.

The dough mass's viscosity increases with the increasing mass fraction of okara flour in the dough. This is because high molecular weight carbohydrates are introduced into the dough mass, i.e. by adding dietary fibers [31]. A viscosity increase will positively affect the process of dough molding.

Sugar cookie quality of control and experimental samples

All samples meet the requirements of the regulatory quality indicators as per the standard DSTU 3781-98 [34] (Table 3).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

Table 3

Physico-chemical parameters of the control and experimental sugar cookies

	Mass fraction of okara flour in the sugar cookie			
	0 % w/w	10% w/w	20% w/w	30% w/w
Moisture content (%)	7.0 ± 0.18[a]	7.5 ± 0.10[b]	7.7 ± 0.17[b,c]	8.0 ± 0.10[c]
Titratable alkalinity* (mL/100g)	0.7 ± 0.00[a]	0.7 ± 0.05[a]	0.7 ± 0.04[a]	0.7 ± 0.02[a]
Wettability (%)	171.0 ± 0.87[a]	185.0 ± 0.50[b]	200.0 ± 1.73[c]	230.0 ± 3.00[d]

All values are means with standard deviation (n=3). Different letters within the same row differ significantly from each other ($p < 0.05$)

*The degree of titratable alkalinity is determined by the amount of mL of 1 n hydrochloric acid (sulphuric acid) solution required to neutralise the alkaline substances contained in 100 g of product, with the indicator bromthymol blue. The method is applicable to flour confectionery made with chemical leavening agents.

The moisture content with the addition of okara increased significantly ($p < 0.05$) but remained within the range prescribed by the standard, according to which the moisture content of sugar biscuits should not exceed 8.5 %. The alkalinity index of the control and experimental samples of biscuits with the addition of okara did not significantly change ($p > 0.05$). The results of studies on the wettability of biscuits, as an indirect indicator of porosity, show that adding okara to the cookie recipe leads to a significant increase in wettability by 8, 17 and 35 %, respectively, for samples with 10 % w/w 20 % w/w and 30 % w/w okara ($p < 0.05$). Based on the results, it can be concluded that all sugar cookies made with okara meet the regulated quality characteristics of food products according to DSTU 3781-98 [34].

The introduction of 10 % w/w and 20 % w/w of okara flour into the composition of the sugar cookies led to an increase in perceived organoleptic quality (Fig. 4). A total of 29 and 30 points were reached respectively compared to 26 points for the control sample and 23 points for the 30 % w/w sample.

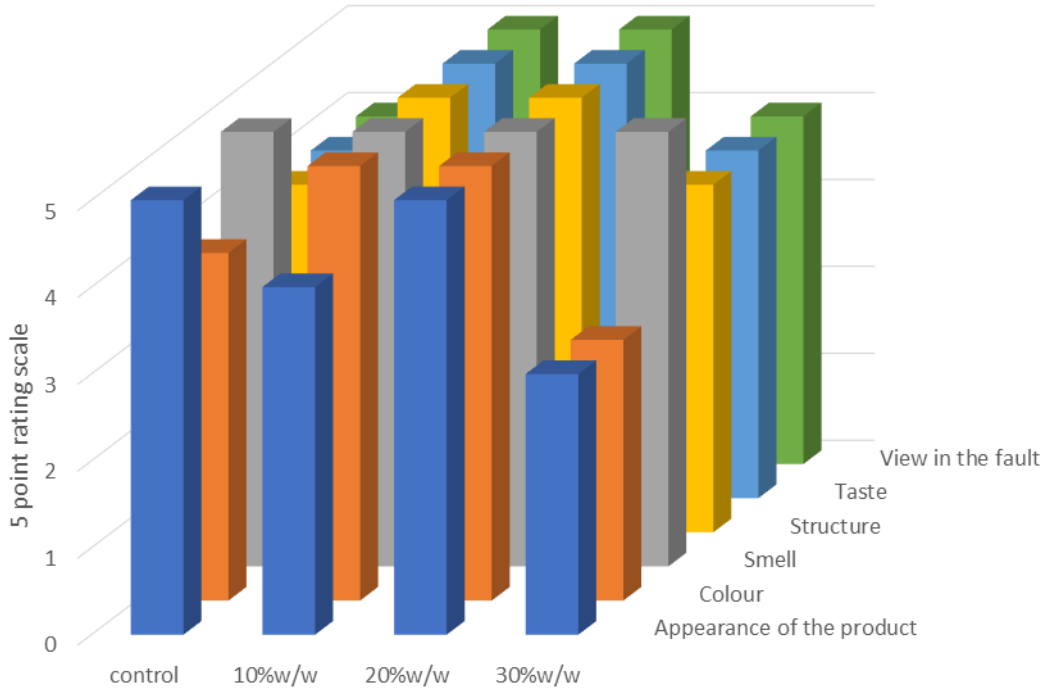


Fig. 4. Ratings of organoleptic quality of control and experimental cookies (mean values of n =7 tasters; 1 = very unpleasant to 5 = very pleasant).

Experimental sugar cookies with 10 % w/w and 20 % w/w had an attractive appearance, a pleasant golden color, a pronounced taste, a uniform porosity, no traces of unprocessed dough, a glossy surface without microcracks, and the cookies held their shape well (Fig. 5). In the sample with 30 % w/w of okara flour however, the organoleptic characteristics deteriorated, i.e., replacing wheat flour with okara led to the spreading of the biscuits and brown color, its structure became denser, harder, cracks and irregularities formed on the surface. Thus, the

maximum amount of okara flour that should be added to sugar cookie recipes not to risk negative organoleptic characteristics is about 20 % w/w.

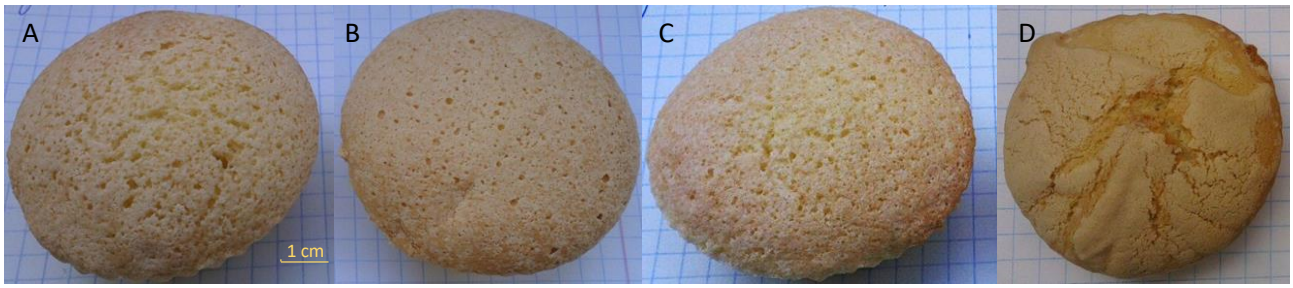


Fig. 5. Pictures of cookies containing different weight fractions of okara after backing (A) 0 % w/w okara, B) 10 % w/w okara, C) 20 % w/w okara D) 30 % w/w okara)

Nutritional values of the 20 % w/w were compared to the control cookies (Table 4). Protein contents in sugar cookies with 20 % w/w of okara flour increased by 30 %. In addition, it compared favourably with the control sample in terms of dietary fibers and minerals. The amount of dietary fibers increased 100 times. In the experimental sample, the content of minerals increased: potassium +83.5 %, phosphorus +64 %, iron +57 %, magnesium +20 % and calcium 4.4 times. The energy content of the experimental and control samples remained almost unchanged, with a slightly higher value in the experimental cookies. This might be due to the experimental cookies' higher fat content than the control cookies. Despite its higher calorific values, it is to be noted that previous studies indicate that okara fatty acid esters can have additional health benefits, such as antioxidant, antimicrobial, anticancer and immune-modulating properties [35]. No triplicate measures were performed for these properties thus, these results are indicative and need further investigations for significant results.

Table 4

Chemical composition and energy value of control and experimental cookie with 20 % w/w okara flour

Indicators	Control	Biscuits with 20 % w/w okara
Moisture (%)	7.0	7.7
Protein (g ·100 g^{-1})	7.3	9.5
Fat (g ·100 g^{-1})	14.9	16.4
Carbohydrates, (g *100 g^{-1}) including dietary	71.2	67.6
fiber, (g ·100 g^{-1})	0.1	6.0
Ashes, (g ·100 g^{-1})	0.7	1.1
Energy value (kcal)	429.2	438.1
Mineral substances (mg *100 g^{-1})		
Na	134.3	136.9
K	91.5	167.9
Ca	21.3	94.4
Mg	11.3	13.7
P	68.8	112.7
Fe	1.02	1.6

The biological value of food proteins is characterized by the amino acid ratio, which is calculated as a percentage of the amino acid contents in the studied proteins compared to their contents in an "ideal protein" that meets the body's needs (FAO & WHO, 2001) [5]. A comparative analysis of the amino acid composition of the control and experimental sugar cookies (20 % w/w of okara flour) is shown in Table 5.

In the experimental cookie samples, the amount of isoleucine increased by 11 % compared to the control cookie, lysine by 38 %, tryptophan by 20%, and phenylalanine + tyrosine by 4 %. Lower amounts of amino acids in the experimental cookies compared to the control cookies were found for leucine (–9 %) and methionine + cystine (–22 %). Comparable values were found for valine and threonine.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 128-139

Table 5

Amino acid contents (g ·100 g^{-1} protein) of control and experimental cookie proteins and ideal protein (FAO & WHO, 2001)

	Protein (g)	Amino acids (g·100 g^{-1} protein)							
		Valine	Isoleucine	Leucine	Lysine	Methio-nine+ cystine	Threonine	Tryptophan	Phenylal-anine+ tyrosine
amino acid composition in ideal protein	100	5.0	3.5	7.0	5.5	3.5	4.0	1.0	6.0
control sample	100	4.6	4.5	7.7	3.4	3.69	3.1	0.97	7.54
with 20%w/w of Okara	100	4.52	4.9	6.95	4.69	2.87	3.17	1.17	7.77

Compared to the ideal protein, the experimental cookies show favorable isoleucine, leucine, tryptophan, and phenylalanine + tyrosine contents. No triplicate measures were performed thus these results need further investigations.

Based on the results of the research, a recipe for biscuits "Sunshine" with an okara content 20 % was developed (Table 6).

Table 6

Recipe of "Sunshine" biscuits

Name of raw materials	Mass fraction of SR, %	Raw material consumption, kg per 1 ton of finished products (without wrapping materials)	
		In nature	In dry substances
Wheat flour of the highest grade	85.5	510.12	436.15
Powdered sugar	99.85	239.11	238.75
Egg melange	27.0	40.17	10.85
Cream butter	84.0	165.15	138.72
Salt	96.5	3.19	3.08
Ammonium	-	0.77	-
Soda	50.0	3.83	1.92
Vanilla powder	99.85	5.36	5.35
Inverted syrup	70.0	31.24	21.86
Milk	12.0	31.88	3.82
Okara	94.6	115.26	109.04
Total	-	1158	969.54
Output	95.5	1000.0	955.0

As a result of a comparative assessment of the chemical composition of the finished product, it was found that the protein content in biscuits with okara increased, in addition, it compared favorably with the control sample in terms of dietary fiber and minerals. Thus, the protein content in the experimental samples was 30 % higher than in the control, and the amount of dietary fiber increased 100 times. In the experimental sample, the content of minerals increased significantly: potassium – by 83.5 %; phosphorus – by 64 %; iron – by 57 %, magnesium – by 20 % and calcium – by 4.4 times. The energy value of the experimental and control samples remained almost unchanged.

Adding okara to the biscuits will enrich them with protein, dietary fiber, minerals and, as a result, increase their nutritional value.

Conclusions

This study investigated the feasibility of okara flour as a substitute for conventional wheat flour to explore a new valorization pathway for okara residues. When adding mass fractions of 10 – 30% w/w of okara flour to the recipe of sugar biscuits, the amount of raw gluten is reduced.

This reduces the elasticity and hydration capacity of the dough. The change in the rheological properties of the control and experimental doughs were investigated, and it was found that with the addition of okara, the strength of the dough mass increases by 11 % (10 % w/w okara), 23 % (20 % w/w) and 17 % (30 % w/w).

Also, the addition of okara helps to reduce the adhesive strength, as a result of which the dough

becomes less sticky, and its interaction with the contact surface decreases.

The experimental sugar cookies with 20 % w/w achieved the highest organoleptic quality ratings and surpassed the control cookies' perceived quality.

Adding okara flour in the amount of 20 % w/w in the experimental samples increases the protein contents of the cookies by 30 %, potassium by 83.5 %, phosphorus by 64 %, iron by 57 %, magnesium by 20 % and calcium by 4.4 times.

Also, the contents of dietary fiber increased by 100 times, and the experimental cookies show favorable contents of isoleucine, leucine, tryptophan, and phenylalanine+tyrosine.

Overall, it was found that substituting okara flour in wheat sugar cookies is feasible and improves the dough rheology and the nutritional value of the sugar cookie.

These results may help to further enhance and diversify confectionery products with okara flour and add to circular valorization pathways for food industry's residues.

References

[1] Privatti, R. T., Rodrigues, C. E. da C. (2021). An Overview of the Composition, Applications, and Recovery Techniques of the Components of Okara Aimed at the Biovalorization of This Soybean Processing Residue. Food *Reviews International*, 1–24. https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1926484

[2] O'Toole, D. K. (1999). Characteristics and Use of Okara, the Soybean Residue from Soy Milk ProductionA Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47*(2), 363–371. https://doi.org/10.1021/jf980754l

[3] Li, B., Qiao, M., Lu, F. (2012). Composition, Nutrition, and Utilization of Okara (Soybean Residue). *Food Reviews International, 28*(3), 231–252. https://doi.org/10.1080/87559129.2011.595023

[4] Coletti, A., Attrovio, A., Boffa, L., Mantegna, S., Cravotto, G. (2020). Valorisation of By-Products from Soybean (Glycine max (L.) Merr.) Processing. *Molecules,* 25, 2129; doi:10.3390/molecules25092129

[5] FAO/WHO (2001). Report of the FAO/WHO Working Group on Analytical Issues Related to Food Composition and Protein Quality. Rome: FAO.

[6] Ma, C.-Y., Liu, W.-S., Kwok, K. C., Kwok, F. (1996). Isolation and characterization of proteins from soymilk residue (Okara). *Food Research International, 29*(8), 799–805. https://doi.org/10.1016/0963-9969(95)00061-5

[7] Swallah, M.S., Fan,H., Wang, S., Yu, H., & Piao, C. (2021). Prebiotic Impacts of Soybean Residue (Okara) on Eubiosis/Dysbiosis Condition of the Gut and the Possible Effects on Liver and Kidney Functions. *Molecules, 26*, 326. https://doi.org/10.3390/ molecules26020326.

[8] Ostermann-Porcel, M. V., Rinaldoni, A. N., Rodriguez-Furlán, L. T., Campderrós, M. E. (2016). Quality assessment of dried okara as a source of production of gluten-free flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 97*, 2934–2941

[9] Lian, H., Luo, K., Gong, Y., Zhang, S., Serventi, L. (2019). Okara flours from chickpea and soy are thickeners: Increased dough viscosity and moisture content in gluten-free bread. *International Journal of Food Science & Technology, 55*, 805-812.

[10] Pro Consulting (2021). Market Research Report on Confectionery Market in Ukraine.

[11] Feofilaktova, O. V., Ponomarev, A. S. (2019). Technological property research of the alternative flour types while food producing in catering in catering. *Food industry, 4*(2), 28–34. https://doi.org/ 10.29141/2500-1922-2019-4-2-4.

[12] Aleman, R. S., Paz, G., Morris, A., Prinyawiwatkul, W., Moncada, M., King, J. M. (2021). High protein brown rice flour, tapioca starch & polato starch in the development of gluten-free cupcakes. *LWT, 152*. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112326.

[13] Paz, G., King, J. M., Prinyawiwatkul, W., Tyus, C. M. O., Aleman, R. S. (2020). High-protein rice flour in the development of gluten-free muffins. *Journal of Food Science, 85*(5), 1397–1402. doi: 10.1111/1750-3841.15140.

[14] Aobosova, L. A., Nesterova, I. Yu. (2019). Buckwheat flour in cake production. *Confectionery and Baking Industry, 183*(9–10), 36–38.

[15] Goyal, A., Sharma, V., Upadhyay, N., Gill, S., Sihag, M. (2014). Flax and flaxceed oil: an ancient medicine & modern functional food. Journal of Food Scitnce and Technology, 51(9), 1633–1653. doi: 10.1007/s13197-013-1247-9.

[16] Myroshnyk, Y., Dotsenko, V., Sharan, L., Tsyrulnikova, V. (2020). Use of non-traditional vegetable raw materials in the technology of floury confectionary products for restaurant economy enterprises. Eureka:Life of Science, 1, 32–40. doi: 10.21303/2504-5695.2020.001113

[17] Bachinska, A. (2017). The use of non-traditional raw materials in the production of flour confectionery as a progressive direction of creating products with increased biological value International Electronic Scientific Journal, 3(2), 7.1-7.10. doi:10.22178/pos.19-11.

[18] Park, J., Choi, I., Kim, Y. (2015). Cookies formulated from fresh okara using starch, soy flour and hydroxypropyl methylcellulose have high quality and nutritional value, LWT - Food Science and Technology, 63(1): 660 – 666. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.110

[19] Lee, D.P.S., Gan, A.X., Kim, J.E. (2020). Incorporation of biovalorised Okara in biscuits: Improvements of nutritional, antioxidant, physical, and sensory properties, LWT - Food Science and Technology, 134, https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109902.

[20] Momin, M. A., Jubayer, M. F., Begum, A. A., Nupur, A. H., Ranganathan, T.V., Mazumder, M.A.R. (2020). Substituting wheat flour with okara flour in biscuit production. *Foods and Raw Materials*. *8*(2), 422–428. DOI: http://doi.org/10.21603/2308-4057-2020-2-422-428

[21] Recepturi na pečivo ta galeti. (1999). K.:ZAT «Ukrkonditer».

[22] State Standard of Ukraine (DSTU) GOST 29144:2009 Grain and grain products. Determination of moisture content (basic reference method). http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=50866

[23] Drobot, V. I. (Ed.) (2006). *Laboratory workshop on the technology of bakery and pasta production*. Kiev. Centre of Educational Literature.

[24] State Standard of Ukraine (DSTU) 4910:2008 Confectionery products. Methods for determination of mass fractions of moisture and dry matter. http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=95233

[25] State Standard of Ukraine (DSTU) 5024:2008 Confectionery products. Methods for determination of acidity and alkalinity. http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=92646

[26] State Standard of Ukraine (DSTU) 5023:2008 Confectionery flour products. Method for determination of wetting ability. http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=84588

[27] Iorgachova K.G., Makarova O.V., Gordiyenko L.V., Korkach G.V. (2019). *The technology of confectionery manufacture.* Workshop. Odessa. ONAHT.

[28] Lawless, H. T., Heymann, H. (2010). Sensory evaluation of food principles and practices, descriptive analysis (2nd edn.). Gaithersburg: Chapman & Hall/Aspen Publishers, Inc.

[29] Core Team, R. (2023). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/.

[30] Yildiz, E., Şumnu, S.G., Şahin, S. (2018). Effects of buckwheat flour, gums and proteins on rheological properties of gluten-free batters and structure of cakes. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods, 10*(3), 245–254. https://doi.org/10.3920/QAS2017.1221.

[31] Lian, H., Luo, K., Gong, Y., Zhang, S., Serventi, L. (2019). Okara flours from chickpea and soy are thickeners: Increased dough viscosity and moisture content in gluten-free bread. *International Journal of Food Science & Technology*, 55, 805–812.

[32] Yang, L., Zhao, Y., Huang, J., Zhang, H., Lin, Q., Han, L., Liu, H. (2019). Insoluble dietary fiber from soy hulls regulates the gut microbiota in vitro and increases the abundance of bifidobacteriales and lactobacillales. Journal of Food Science and Technologies, 57,152–162.

[33] Rani, R., Badwaik, L. S. (2021). Functional Properties of Oilseed Cakes and Defatted Meals of Mustard, Soybean and Flaxseed. *Waste Biomass-Valorization*, 12, 5639–5647.

[34] State Standard of Ukraine (DSTU) 3781-98 Biscuits. General technical conditions. http://www.ksv.biz.ua/GOST/DSTY_ALL/DSTY1/dsty_3781-98.pdf

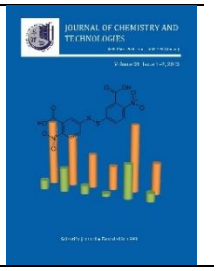
[35] St-Coeur, P.D., Poitras, J.J., Cuperlovic-Culf, M., Touaibia, M., Morin, P.Jr. (2015). Investigating a signature of temozolomide resistance in GBM cell lines using metabolomics. *J Neurooncol*., 125, 91–102

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 140-146

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 665:664.3

OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS OF BIOCATALYTIC HYDROLYSIS OF VEGETABLE OIL USING THE METHODS OF NEURAL NETWORKS AND GENETIC ALGORITHMS

Pavlo O. Nekrasov*, Tetiana O. Berezka, Oleksandr P. Nekrasov, Olga M. Gudz, Svitlana M. Molchenko, Svitlana I. Rudneva

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Received 28 February 2023; accepted 3 April 2023; available online 25 April 2023

Abstract

At present, ensuring the competitiveness of domestic oil and fat products on the domestic and foreign markets should be implemented at the expense of knowledge-intensive production based on the introduction of innovations that provide a qualitatively new level of technological development. In this regard, in the presented work, research was carried out on the optimization of the parameters of biocatalytic hydrolysis of sunflower oil. NovoCor AD L (Novozymes, Denmark) enzyme preparation was used as a biocatalyst. The mathematical apparatus of artificial neural networks was used for the process modelling. The three-layer direct signal transmission network developed as a result of construction, learning and verification was used to calculate the fitness function in the optimization of biocatalytic hydrolysis using genetic algorithms. The software implementation of the mathematical apparatus was performed in the MATLAB environment. The conducted research made it possible to establish the optimal values of the main parameters of the biocatalytic hydrolysis of vegetable oil: the molar ratio of water to oil is 14 : 1, the amount of enzyme is 3.75 % in relation to the mass of oil, the temperature is 60 °C, and the reaction time is 480 minutes. The set optimal parameters were tested in the conditions of experimental and industrial production. According to the test results, the degree of oil hydrolysis was 96 ± 1.8 %, which correlates well with the modelling data.

Keywords: hydrolysis; lipase; biocatalysis; artificial neural network; genetic algorithm.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ БІОКАТАЛІТИЧНОГО ГІДРОЛІЗУ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ НЕЙРОННИХ МЕРЕЖ І ГЕНЕТИЧНИХ АЛГОРИТМІВ

Павло О. Некрасов, Тетяна О. Березка, Олександр П. Некрасов, Ольга М. Гудзь, Світлана М. Мольченко, Світлана І. Руднєва

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна

Анотація

В теперішній час забезпечення конкурентоспроможності вітчизняної олійно-жирової продукції на внутрішньому та зовнішніх ринках повинне бути реалізоване за рахунок наукоємного виробництва на основі впровадження інновацій, які забезпечують якісно новий ступінь розвитку технологій. У зв'язку із цим у представленій роботі виконано дослідження щодо оптимізації параметрів біокаталітичного гідролізу соняшникової олії. В якості біокаталізатора був використаний ферментний препарат NovoCor AD L («Novozymes», Данія). Для моделювання процесу було застосовано математичний апарат штучних нейронних мереж. Розроблена в результаті конструювання, навчання і верифікації тришарова мережа прямої передачі сигналу використовувалась для обчислення функції пристосованості при оптимізації біокаталітичного гідролізу методом генетичних алгоритмів. Програмну реалізацію математичного апарату було виконано у середовищі MATLAB. Проведені дослідження дозволили встановити оптимальні значення основних параметрів біокаталітичного гідролізу рослинної олії: мольне співвідношення води до олії – 14 : 1, кількість ферменту – 3.75 % по відношенню до маси олії, температура – 60 °C, час реакції – 480 хвилин. Встановлені оптимальні параметри були апробовані в умовах дослідно-промислового виробництва. Відповідно до результатів випробувань ступінь гідролізу олії складав 96 ± 1.8 %, що добре корелюється із даними моделювання.

Ключові слова: гідроліз; ліпаза; біокаталіз; штучна нейронна мережа; генетичний алгоритм.

**Corresponding author: e-mail address: Pavlo.Nekrasov@khpi.edu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.274704

Introduction

One of the large-scale productions of the oil and fat industry is the production of fatty acids by hydrolysis of fatty raw materials. Millions of tons of fatty acids are produced annually in the world, which are used as a food additive, foam stabilizer, glazing agent and foam extinguisher, they are also a raw material for the synthesis of biodiesel and surfactants [1]. Among all fatty acids, a special place belongs to unsaturated acids. These substances are widely used in the food industry as a substrate for the synthesis of health-promoting compounds [2].

Fat hydrolysis is a catalytic process. Catalysts are hydrogen ions and hydroxide ions, they are either introduced into the fat-water system by adding acids or other substances, the dissociation of which leads to the creation of H^+ and OH^- ions, or they increase their concentration, creating conditions for increasing the degree of water dissociation [3].

The existing methods of fat hydrolysis are associated with the use of toxic catalysts (acids, alkalis), high temperatures (200–225 °C) and pressure (2.0–2.5 MPa), which does not allow obtaining unsaturated fatty acids of high degree of purity due to the processes of polymerization and oxidation [4; 5].

One of the ways to avoid these defects is to replace chemical processes with biocatalytic ones. Biocatalytic processes take place in mild conditions and do not require complex hardware design [6–9]. All this ensures a significant reduction in material and energy costs by increasing the output of high-quality target products along with minimizing the formation of byproducts [10–13].

Lipases are the main biocatalysts used for the conversion of fatty raw materials [14]. Lipases (triacylglycerol hydrolases) are versatile enzymes used for conversion of lipids [15]. In recent years, researches have been carried out in Ukraine on the use of these biocatalysts in the processes of glycerolysis and interesterification of fats [16–18].

Lipases of vegetable, animal and microbial origin are used for the hydrolysis of fats [19; 20]. In practice, the lipases, the producers of which are various microorganisms, are most often used [21; 22]. For example, Pseudomonas fluorescens, Rhizopus niveus, Thermomyces lanuginosa, Rhizopus delemar, Geotrichum candidum etc. [23].

The hydrolysis reaction takes place on the surface of the fat-water phase distribution and is determined by four main factors: the ratio of the starting substrates, the amount of enzyme, temperature and time [24, 25]. At the same time, a reduced water content leads to a low degree of fat hydrolysis, and an excess leads to a decline in the reaction rate due to a decrease in the concentration of the enzyme. Considering the relatively high cost of the enzyme preparation, it is necessary to minimize its amount in the reaction mixture, while ensuring the flow of the biocatalytic process with the maximum yield of reaction products. This process is endothermic, i.e. it requires the introduction of heat. At the same time, beyond the temperature limit of lipase stability, the positive effect of temperature increase due to the protein nature of the enzyme is to some extent compensated by the negative effect of thermal denaturation. The point of full compensation is the optimal temperature for enzyme action. It should be noted that the optimum time for biocatalytic hydrolysis is determined by ensuring the maximum degree of hydrolysis possible under the given conditions and economic feasibility.

The aim of the study was to establish the optimal parameters of biocatalytic hydrolysis of vegetable oil using the maximum degree of its hydrolysis as a criterion for optimization.

The joint use of artificial neural networks and genetic algorithms in the processing of experimental data became a tool for achieving this goal. This method is one of the most effective mathematical tools for optimizing complex multiparameter functional dependencies [26–28].

Artificial neural networks are mathematical models, as well as their software or hardware implementations, built according to the principle of organization and functioning of biological neural networks [29]. Neural networks are a system of connected and interacting simple processors (artificial neurons). These networks are not programmed in the usual sense of the word, they learn. The ability to learn is one of the main advantages of neural networks over traditional algorithms. Technically, learning consists in finding the coefficients of connections between neurons. In the process of learning, a neural network is able to detect complex dependencies between input data and output data, as well as perform generalizations. This means that in the case of successful learning, the network will be able to return the correct result based on data that were missing from the learning sample.

Genetic algorithms are search procedures based on the mechanisms of natural selection and inheritance [30]. They use the evolutionary principle of survival of the fittest individuals.

These algorithms differ from traditional optimization methods in several basic elements. In particular: they process not the values of the parameters of the task itself, but their coded form; search for a solution based not on a single point, but on some of their population; use only the target function, and not its derivative or other additional information; apply probabilistic rather than deterministic selection rules. All of the listed properties determine the fact that at this time the apparatus of genetic algorithms is one of the most modern and best methods of optimizing complex polyparametric and multi-extreme functional dependencies, which include the process of enzymatic hydrolysis.

Experimental part

The model mixtures consisted of sunflower oil (manufactured by Bunge Limited) and water, the amount of which varied from 3 mol to 15 mol per 1 mol of oil. The reaction was catalyzed by the enzyme preparation NovoCor AD L (Novozymes, Denmark). NovoCor AD L is a liquid preparation of microbial non-specific lipase type A of Candida antarctica. The amount of biocatalyst was from 0.5 % to 5.0 % in relation to the mass of the oil. The process was carried out at temperatures from 30 °C to 70 °C with continuous stirring under a layer of nitrogen. The reaction time was from 120 to 600 minutes. The choice of the enzyme preparation and the intervals of parameter variation was carried out based on the results of preliminary studies. At certain time intervals, samples were taken, in which the degree of oil hydrolysis (DH, %) was determined according to equation (1):

$$DH = 100\% \cdot \frac{AV}{SV}, \qquad (1)$$

where AV is the acid value of the sample, mg KOH/g; SV is the saponification value of the original sunflower oil, mg KOH/g. The analysis of acid values and saponification values was carried out according to the methods [31] and [32], respectively.

The obtained experimental data (the average value of two parallel studies) were used as input for modeling and optimizing the parameters of the biocatalytic hydrolysis process through the combined use of neural networks and genetic algorithms. The software implementation of the mathematical apparatus was performed in the MATLAB environment (The Mathworks, Inc.).

Results and their discussion

Preliminary modeling of the process of biocatalytic hydrolysis consisted in determining the structure of the network, which was carried out by conducting a number of computational experiments with various parameters of the topology – the number of layers, the number of neurons in a layer, the activation function etc. As a result, to approximate the experimental data, we built a three-layer direct signal transmission network with 17 and 11 neurons in the first and second (hidden) layers, respectively, and 1 neuron in the third (output) layer. The structure of the developed network is presented in fig. 1.

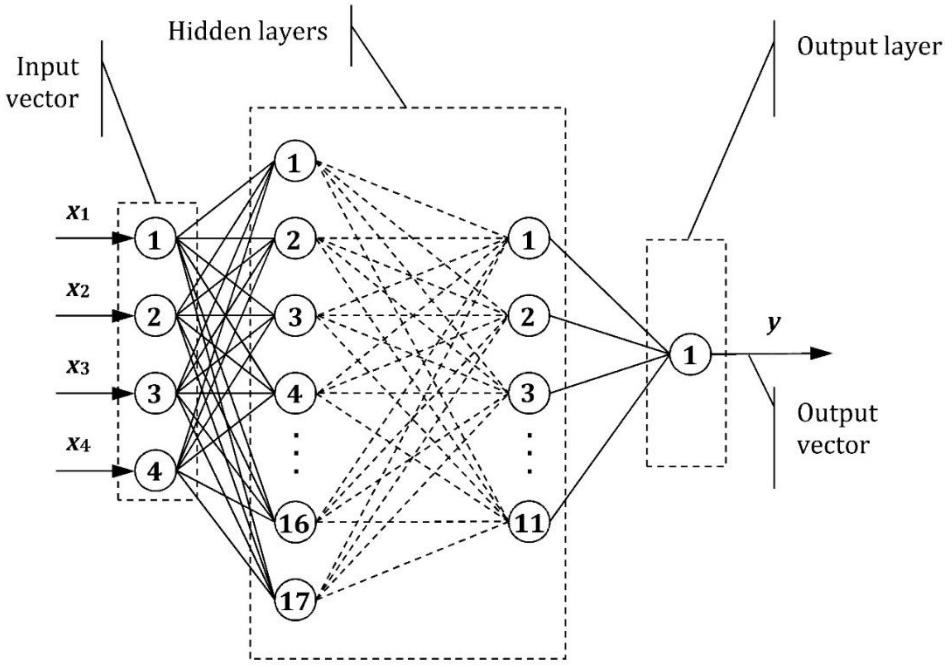


Fig. 1. Scheme of a three-layer direct signal transmission network used to approximate experimental data of the biocatalytic hydrolysis process

The hyperbolic tangent function was chosen as the activation function of the hidden layers and the output layer. A combined quality criterion was used as a function of evaluating the quality of learning. The Levenberg-Marquardt algorithm is used as an adaptation and learning algorithm. The number of learning epochs is 100. Accuracy – 0.0001.

The data from biocatalytic hydrolysis experiments were used for learning and verification of an artificial neural network. The volume of learning and verification samples was equal to 95 and 20 measurements, respectively. Their structure and meaning are presented in Tables 1 and 2, respectively.

Table 1

A fragment of the learning sample

H_2O:oil, mol/mol	The amount of enzyme, % mass	Temperature, °C	Time, min.	Degree of hydrolysis, %		Absolute deviation, %
				Experiment	Model	
3	0.50	30	600	17.0	16.7	1.9
3	5.00	30	600	32.4	32.6	0.6
3	0.50	70	480	19.0	19.2	1.2
3	5.00	50	120	27.5	27.6	0.5
3	5.00	50	480	45.6	44.9	1.5
6	3.75	60	360	45.2	44.5	1.5
6	3.75	40	360	32.9	33.7	2.6
6	3.75	40	600	55.2	53.6	2.9
9	2.50	50	480	49.1	47.3	3.6
9	0.50	50	480	33.0	32.1	2.7
9	1.25	50	540	43.0	43.3	0.8
9	1.25	70	540	41.5	41.0	1.2
9	2.50	40	540	44.5	43.1	3.1
12	0.50	60	240	39.3	40.0	1.9
12	2.50	60	240	61.3	62.2	1.4
12	5.00	60	240	83.0	83.6	0.7
12	5.00	70	120	35.2	34.9	0.8
12	5.00	70	360	53.4	53.6	0.3
12	5.00	70	600	75.9	77.0	1.5
15	1.25	50	360	56.6	57.6	1.9
15	2.50	50	360	73.1	72.8	0.4
15	5.00	50	360	79.2	79.4	0.3
15	2.50	40	540	72.1	72.8	0.9
15	2.50	60	540	89.8	90.2	0.4
15	3.75	60	240	76.2	76.5	0.4

Table 2

Verification sample

H_2O:oil, mol/mol	The amount of enzyme, % mass	Temperature, °C	Time, min.	Degree of hydrolysis, %		Absolute deviation, %
				Experiment	Model	
3	2.50	30	600	22.7	21.8	3.9
3	0.50	70	240	17.3	16.6	3.8
3	0.50	70	600	24.0	23.8	0.9
3	5.00	50	540	49.4	50.8	2.8
6	2.50	60	360	33.7	34.2	1.4
6	5.00	60	360	59.0	58.4	0.9
6	3.75	40	120	21.9	21.6	1.2
6	3.75	40	540	46.0	44.7	2.8
9	1.25	50	480	35.5	35.6	0.4
9	3.75	50	480	64.9	63.7	1.8
9	1.25	40	540	38.0	37.5	1.4
9	1.25	60	540	45.4	45.2	0.4
9	2.50	60	540	55.4	56.3	1.7
9	2.50	70	540	50.3	50.7	0.9
12	1.25	60	240	51.7	51.3	0.8
12	3.75	60	240	79.8	79.1	0.8
12	5.00	70	240	46.3	44.6	3.7
15	3.75	50	360	78.3	80.5	2.9
15	2.50	50	540	80.8	79.6	1.5
15	2.50	70	540	69.0	67.9	1.6

The data given in tables 1 and 2 testify to the adequacy of the neural network to the experimental data. The average value of the absolute deviation of model data from experimental data in the learning sample was 1.4 %, and in the verification sample – 1.8 %.

The multilayer artificial neural network developed as a result of construction, learning and verification was further used to compute the fitness function in the optimization of biocatalytic hydrolysis using genetic algorithms. The following values of the parameters of the genetic algorithm apparatus were set: sample size – 200, number of elite descendants – 20, number of generations – 50. Adaptive and heuristic functions were used as mutation and crossover functions, respectively.

The best (maximum) values of the fitness function on the corresponding generation of the functioning of genetic algorithms are presented in fig. 2.

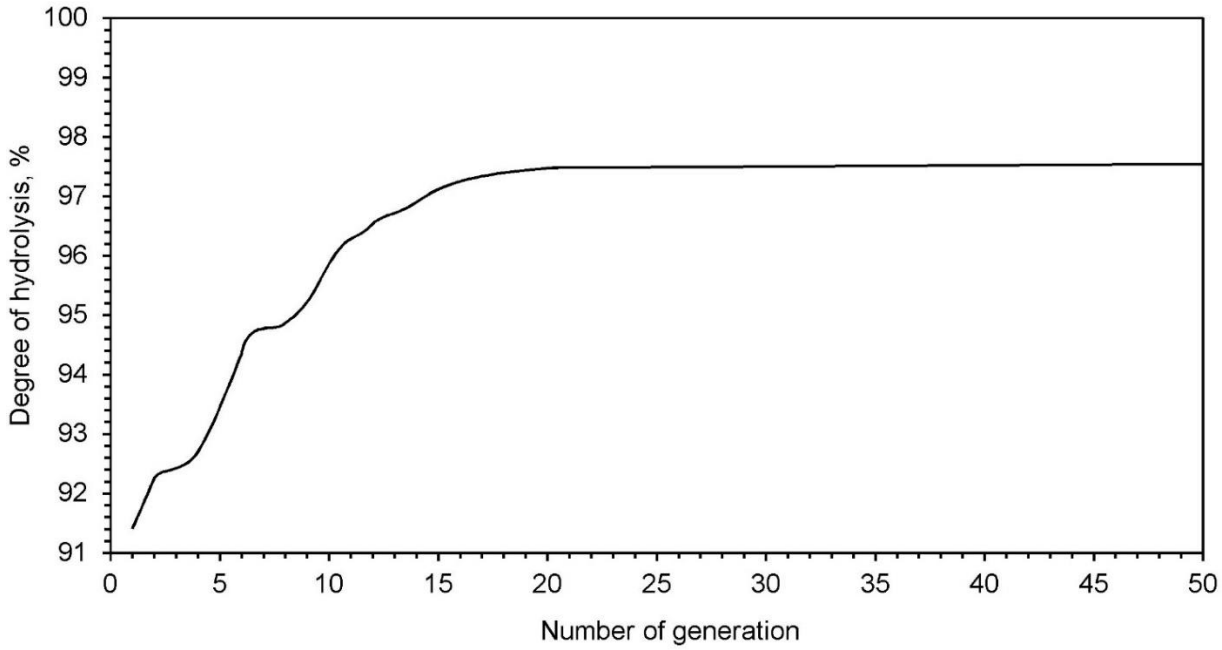


Fig. 2. Optimization process of biocatalytic hydrolysis of vegetable oil

As can be observed (Fig. 2), starting from the 21st generation, the presence of a constant value of the response function is noted, which corresponds to the establishment of its optimum – 97.5 % of the degree of hydrolysis of sunflower oil. This result is achieved with the following calculated values of the initial parameters: the molar ratio of water to oil is 14 : 1, the amount of enzyme is 3.7 5% in relation to the mass of oil, the temperature is 60 °C, and the reaction time is 480 minutes.

The established optimal parameters of biocatalytic hydrolysis were tested in the conditions of experimental and industrial production. According to the test results, the degree of hydrolysis of sunflower oil was 96 ± 1.8 %, which correlates well with the simulation data.

Conclusions

The optimal parameters of biocatalytic hydrolysis of vegetable oil were determined by the method of combined use of genetic algorithms and neural networks. Research and industrial tests confirmed the adequacy of mathematical modeling. The results of the conducted research will serve as a scientific basis for the development of biocatalytic technology for the production of unsaturated fatty acids.

References

[1] Ahmad, M.U. (2017). *Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications*. USA: Academic Press and AOCS Press.

[2] Nekrasov, P.O., Berezka, T.O., Nekrasov, O.P., Gudz, O.M., Rudneva, S.I., Molchenko, S.M. (2022). Study of biocatalytic synthesis of phytosterol esters as formulation components of nutritional systems for health purposes. *Journal of Chemistry and Technologies*, (3), 404–409. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i3.265174

[3] Shahidi, F. (2020). *Bailey's industrial oil and fat products*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons Inc.

[4] Satyarthi J.K., Srinivas D., Ratnasamy, P. (2011). Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts, *Appl. Catal., A.,* 391 (1–2), 427–435. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047

[5] Milliren, A.L., Wissinger, J.C., Gottumukala, V., Schall C.A. (2013). Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. *Fuel*, 108, 277–281. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.068

[6] de María, P. D., de Gonzalo, G., Alcántara, A. R. (2019). Biocatalysis as useful tool in asymmetric synthesis: An assessment of recently granted patents (2014-2019). *Catalysts, 9*(10), 802. https://doi.org/10.3390/catal9100802

[7] Basso, A., Serban, S. (2019). Industrial applications of immobilized enzymes – A review. *Mol. Catal.*, 479, 110607. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607

[8] Britton, J., Majumdar, S., Weiss, G. A. (2018). Continuous flow biocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, *47*(15), 5891–5918. https://doi.org/10.1039/c7cs00906b

[9] Prasad, S., Roy, I. (2018). Converting enzymes into tools of industrial importance. *Recent Pat. Biotechnol.*, 12(1), 33–56. https://doi.org/10.2174/1872208311666170612113303

[10] Cerminati, S., Eberhardt, F., Elena, C. E., Peirú, S., Castelli, M. E., Menzella, H. G. (2017). Development of a highly efficient oil degumming process using a novel phosphatidylinositol-specific phospholipase C enzyme. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, *101*(11), 4471–4479. https://doi.org/10.1007/s00253-017-8201-0

[11] Gligor, O., Mocan, A., Moldovan, C., Locatelli, M., Crişan, G., Ferreira, I. C. F. R. (2019). Enzyme-assisted extractions of polyphenols – A comprehensive review. *Trends Food Sci. Technol.*, 88, 302–315. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.03.029

[12] Xiaoyang, S., Shaojun, T., Lifen, Z., Jianchun, X. (2019). Effect of phospholipase A_1 -catalyzed degumming on oryzanol, tocopherols, and tocotrienols of dewaxed rice bran oil. *J. Chem.*, *2019*, 1608750. https://doi.org/10.1155/2019/1608750

[13] Tufiño, C., Bernal, C., Ottone, C., Romero, O., Illanes, A., Wilson, L. (2019). Synthesis with immobilized lipases and downstream processing of ascorbyl palmitate. *Molecules*, *24*(18), 3227. https://doi.org/10.3390/molecules24183227

[14] Zorn, K., Oroz-Guinea, I., Brundiek, H., Bornscheuer, U.T. (2016). Engineering and application of enzymes for lipid modification, an update. *Prog. Lipid Res.*, 63, 153–164. https://doi.org/10.1016/j.plipres.2016.06.001

[15] Serrano-Arnaldos, M., Bastida, J., Máximo, F., Ortega-Requena, S., Montiel, C. (2018). One-step solvent-free production of a spermaceti analogue using commercial immobilized lipases. *ChemistrySelect*, *3*(2), 748–752. https://doi.org/10.1002/slct.201702332

[16] Nekrasov, P.O., Piven, O.M., Nekrasov, O.P., Gudz, O.M., Kryvonis, N.O. (2018). Kinetics and thermodynamics of biocatalytic glycerolysis of triacylglycerols enriched with omega-3 polyunsaturated fatty acids. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (5), 31–36.

[17] Nekrasov, P.O., Gudz, O.M., Nekrasov, O.P., Kishchenko, V.A., Holubets, O.V. (2019). [Fatty systems with reduced content of trans-fatty acids]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (3), 132–138 (in Ukrainian). https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-132-138

[18] Nekrasov, P.O., Gudz, O.M., Nekrasov, O.P., Berezka, T.O. (2020) Optimizing the parameters of the production process of fat systems with a minimum content of trans-isomers. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (3), 128–133. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-128-133

[19] Sarmah, N., Revathi, D., Sheelu, G., Yamuna Rani, K., Sridhar, S., Mehtab, V., Sumana, C. (2018). Recent advances on sources and industrial applications of lipases. *Biotechnol. Prog.*, *34*(1), 5–28. https://doi.org/10.1002/btpr.2581

[20] Filho, D. G., Silva, A. G., Guidini, C. Z. (2019). Lipases: sources, immobilization methods, and industrial applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 103(18), 7399–7423. https://doi.org/10.1007/s00253-019-10027-6

[21] Javed, S., Azeem, F., Hussain, S., Rasul, I., Siddique, M. H., Riaz, M., Afzal, M., Kouser, A., Nadeem, H. (2018). Bacterial lipases: A review on purification and characterization. *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 132, 23–34. https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2017.07.014

[22] Ávila, S. N. S., Gutarra, M. L. E., Fernandez-Lafuente, R., Cavalcanti, E. D. C., Freire, D. M. G. (2019). Multipurpose fixed-bed bioreactor to simplify lipase production by solid-state fermentation and application in biocatalysis. *Biochem. Eng. J.*, 144, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.12.024

[23] Priyanka, P., Tan, Y., Kinsella, G. K., Henehan, G. T., Ryan, B. J. (2019). Solvent stable microbial lipases: Current understanding and biotechnological applications. *Biotechnol. Lett.*, *41*(2), 203–220. https://doi.org/10.1007/s10529-018-02633-7

[24] Carpen, A., Bonomi, F., Iametti, S., Marengo, M. (2019). Effects of starch addition on the activity and specificity of food-grade lipases. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 66(4), 607–616. https://doi.org/10.1002/bab.1761

[25] Melani, N. B., Tambourgi, E. B., Silveira, E. (2020). Lipases: from production to applications. *Sep. Purif. Rev.*, 49(2), 143–158. https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1564328

[26] Abdullah, S., Pradhan, R. C., Pradhan, D., Mishra, S. (2021). Modeling and optimization of pectinase-assisted low-temperature extraction of cashew apple juice using artificial neural network coupled with genetic algorithm. *Food Chem.*, 339, 127862. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127862

[27] Sales de Menezes, L. H., Carneiro, L. L., Maria de Carvalho Tavares, I., Santos, P. H., Pereira das Chagas, T., Mendes, A. A., Paranhos da Silva, E.G., Franco, M., Rangel de Oliveira, J. (2021). Artificial neural network hybridized with a genetic algorithm for optimization of lipase production from penicillium roqueforti ATCC 10110 in solid-state fermentation. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 31, 101885. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101885

[28] Bhagya Raj, G. V. S., Dash, K. K. (2022). Ultrasound assisted osmotic dehydration of dragon fruit slices: Modeling and optimization using integrated artificial neural networks and genetic algorithms. *J. Food Process. Preserv.*, *46*(11), e16993. https://doi.org/10.1111/jfpp.16993

[29] Das, S., Samanta, T., Datta, A. K. (2021). Improving black tea quality through optimization of withering conditions using artificial neural network and genetic algorithm. *J. Food Process. Preserv.*, *45*(3), e15273. https://doi.org/10.1111/jfpp.15273

[30] Lee, G. E., Kim, R. H., Lim, T., Kim, J., Kim, S., Kim, H. -G., Hwang, K. T. (2022). Optimization of accelerated solvent extraction of ellagitannins in black raspberry seeds using artificial neural network coupled with genetic algorithm. *Food Chem.*, 396, 133712. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133712

[31] International Organization for Standardization. (2020). *Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and acidity*. (ISO 660:2020). Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

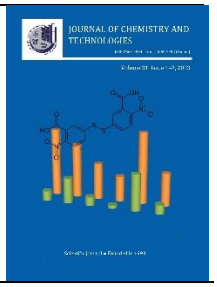
[32] International Organization for Standardization. (2020). *Animal and vegetable fats and oils – Determination of saponification value*. (ISO 3657:2020). Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 147-157

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 541.1

CHAOS CONTROL VIA EXTERNAL PERIODIC FORCING IN AN AUTOCATALYTIC DISSIPATIVE CHEMICAL SYSTEM

K. Suddalai Kannan,[1] A. Zeenath Bazeera,[1] M. V. Sethu Meenakshi,[2]
I. Antony Danish,[3] Veerapadran Chinnathambi[1,*]

[1]*Department of Physics, Sadakathullah Appa College, Tirunelveli-627 011, Tamilnadu, India*
[2]*Department of Mathematics, Fatima College, Madurai-625 018, Tamilnadu, India*
[3]*Department of Chemistry, Sadakathullah Appa College, Tirunelveli-627 011, Tamilnadu, India*

Received 5 August 2022; accepted 29 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

In this paper, we study the controlling of chaotic behaviours in an autocatalytic dissipative chemical system governed by a forced modified Duffing – Van der Pol (DVP) oscillator driven by various sinusoidal periodic forces. The external sinusoidal periodic forces considered are sine wave, modulus of sine wave and rectified sine wave. The effects of the sinusoidal forces and the perturbation parameter *Γ* on chaotic motions of the chemical system have been strongly analyzed. Controlling of chaotic behaviours have been investigated through bifurcation structures, Lyapunov exponent, phase portrait, Poincar´*e* section and time series. Coexistence of several attractors and hysteresis phenomenon have been studied in detail in the system with sinusoidal excitations.

Keywords: Autocatalytic dissipative chemical system; bifurcation; chaos; hysteresis; sinusoidal excitation.

КЕРУВАННЯ ХАОСОМ ЗА ДОПОМОГОЮ ЗОВНІШНЬОГО ПЕРІОДИЧНОГО ПРИМУСУ В АВТОКАТАЛІТИЧНІЙ ДИСИПАТИВНІЙ ХІМІЧНІЙ СИСТЕМІ

К. Суддалаї Каннан,[1] А. Зенатх Базіра,[1] М. В. Сету Мінакші,[2] І. Ентоні Даніш,[3]
Вірападран Чіннатхамбі[1,*]

[1]*Кафедра фізики, Коледж Садакатхулла Аппа, Тірунельвелі-627 011, Тамілнаду, Індія*
[2]*Кафедра математики, Коледж Фатіма, Мадурай-625 018, Тамілнаду, Індія*
[3]*Кафедра хімії, Коледж Садакатхулла Аппа, Тірунельвелі-627 011, Тамілнаду, Індія*

Анотація

У цій статті вивчено керування хаотичною поведінкою в автокаталітичній дисипативній хімічній системі, керованій примусово модифікованим осцилятором Даффінга – Ван дер Поля (DVP), що приводиться в дію різними синусоїдальними періодичними силами. Розглянуто зовнішні синусоїдальні періодичні сили: синусоїдальна хвиля, модуль синусоїди та випрямлена синусоїдальна хвиля. Ретельно проаналізовано вплив синусоїдальних сил і параметра збурення *Γ* на хаотичні рухи хімічної системи. Керування хаотичною поведінкою досліджено за допомогою біфуркаційних структур, експоненти Ляпунова, фазового портрета, перерізу Пуанкаре та часових рядів. Детально вивчено співіснування кількох атракторів та явище гістерезису в системі з синусоїдальними збудженнями.

Ключові слова: автокаталітична дисипативна хімічна система; біфуркація; хаос; гістерезис; синусоїдальне збудження.

**Corresponding author: e-mail address: veerchinnathambi@gmail.com*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.262503

Introduction:

A chemical reaction is called autocatalytic if at least one of the reaction products acts as a catalyst in the same or in one of the coupled reactions. Reactions of this type have the property that the rate equations are nonlinear, that is, the reaction is very slow in the beginning but steadily increases as more products are formed. The simplest autocatalytic chemical reaction is of the following form:

$$A + p\,B \rightarrow (p+1)B \qquad (1)$$

where A is the reactant and B is the autocatalyst, and the integer $p \geq 1$ is the order of the reaction (number of autocatalyst molecules involved in a reaction). While the most common case is $p = 1$, the higher order reactions with $p \geq 2$ have been considered in recent years [1; 2]. There are many chemical and biological reactions, which are autocatalytic. Some examples are, (i) the reaction of oxalic acid with permanganate, here Mn^{2+} ions are products and also act as a catalyst (ii) haloform reaction (iii) decomposition of Arsine is catalysed by Arsenic, which is produced in the reaction $2As\ H_3 \rightarrow 2As + 3H_2$, (iv) binding of oxygen by haemoglobin, (v) DNA replication (vi) Formoss or Butlerov reaction, (vii) Tin pest (viii) Vinegar syndrome and (ix) photographic processing of silver halide film/paper [3–7].

Chemical systems may exhibit chaotic behaviour if they contain certain elements of dynamical feedback. While chaos is intriguing, it is not clear what role it plays in real chemical processes, in living systems and otherwise. One suggestion is that chaotic systems possess a virtually unlimited wealth of dynamical behaviours and these behaviours can be brought under control in a deliberate and selective manner. Controlling chaos can be understood as a process or mechanism which enhances existing chaos or creates chaos in a dynamical system when it is useful or beneficial and suppresses it when is harmful. Controlling chaos is very important in many circumstances from the point of view of preventing disaster and collapse in a dynamical system. In recent years, after the pioneering work of Ott, Grebogi and Yorke (OGY) [8], controlling chaos has become more and more interesting in academic research and practical applications [9–16]. The first control experiment in chemical chaos was carried out in a BZ reaction by the group of Showalter in 1993. The authors applied a map-based, proportional-feedback algorithm to stabilize periodic behaviour in the chaotic regime of an oscillating BZ reaction [17]. The dynamical behaviours of the Brusselator chemical system with impulse input [18], amplitude and frequency modulated forces [7; 19] and with different shape of periodic forces [15] have been also investigated. Recently, Suddalai Kannan et al. [6] studied the control of chaos and bifurcation by nonfeedback methods in an autocatalytic chemical system.

To derive a chaotic system trajectory to a periodic orbit, one may tune the system key parameters and monitor and control the resulting dynamics. However, as common practice in chaotic system, a simple way is to use external periodic forcing to dominate and modify the undesired system dynamics. It is conceivable that a large enough periodic signal would render a chaotic system periodic. But the signals of small amplitude are usually preferable. Reducing chaos in a dynamical system by applying either an external weak periodic signal or a random signal has proven not only possible but quite effective for many control purposes [14; 15; 20–24]. The present paper is organized as follows. In Section 2, we present the chemical model and its kinetic equation. In Section 3, we present types of sinusoidal periodic forces and their associated mathematical representations. In Section 4, we analyze the control of chaos caused by various sinusoidal forces. In Section 5, we analyze the phenomenon of hysteresis due to various sinusoidal periodic forces. Finally, Section 6 contains our conclusion.

Chemical model and its equation of motion

Nonlinear dynamics has become increasingly important in chemical kinetics. A variety of examples are known to exhibit periodic and chaotic variations in the concentrations of reacting species. It is well known that oscillatory and chaotic behaviours are associated with onlinear phenomena and the corresponding mathematical models are governed by deterministic differential equations. The differential equation models for chemical schemes have been separated traditionally from those for physical systems. There have been many methods devoted to set up the relationship between chemical system and physical system by means of transformation. Of these methods, Samardzijia's nonlinear transformation is one of the mostly used methods and has been extensively quoted [25]. This methods succeeds in converting some famous models such as Van der Pol-Duffing [26], Lorenz [27], Rossler spiral chaos [28], forced negative stiffness Duffing [29], a Chua's circuit [30] etc. in to mass action chemical schemes which preserve

the phase space qualitative features of the original system. The generic model for nonlinear chemical oscillations used in the study based on the kinetic scheme which can be described by the following chain of equations:

$$A \xrightarrow{K_1} U \quad (2)$$

$$B + U \xrightarrow{K_2} 2U \quad (3)$$

$$D + U \xrightarrow{K_3} Products \quad (4)$$

$$U \xrightarrow{K_4} U' \quad (5)$$

$$B + U' \xrightarrow{K_5} V \quad (6)$$

$$V \xrightarrow{K_6} U' + Products \quad (7)$$

In a flow reactor, the incoming fluxes of the respective species *A*, *B* and *D* and the inverse of the resident time, K_i, $i = 1, 2...6$, are controlled externally. It has been shown that, if one derives the kinetic equations under the assumptions of the law of mass action, that steps (1–4) may give a bistability and that steps (4–6) may be handled as a feedback on the constant parameter of the autocatalytic step. Based upon the laws of mass action and conservation and assuming that the sink of the product is a first order reaction, the simple mathematical model for self-oscillations in some nonlinear chemical system with external periodic signal defined as follows:

$$\ddot{x} + \mu(1 - x^2)\dot{x} + \alpha x + \beta x^3 + \Gamma = F(t) \quad (8)$$

where x is proportional to the concentration of species U and represents the displacement, $\dot{x}$ and $\ddot{x}$ are the velocity and acceleration respectively. Parameters μ, α, β and Γ respectively denote the damping coefficient, linear and cubic nonlinear restoring parameters and nonlinear parameter. $F(t)$ is an external sinusoidal periodic forces. Equation (8) is a forced modified Duffing-vander Pol (DVP) oscillator equation. Recently, many authors investigated certain nonlinear phenomena and the active control of chaotic oscillations in this nonlinear chemical system modeled by a modified Van der Pol-Duffing oscillator [12; 31]. For the particular case where the nonlinear term $\Gamma = 0$ and Eq. (8) is reduced to the classical Duffing-vander Pol oscillator equation. The nonlinear parameter Γ mark the difference between the oscillator Eq. (8) and the equation of classical Van der Pol – Duffing oscillator. This classical driven DVP oscillator has been widely studied in the context of various physical, chemical and engineering problems [32–37].

Types of sinusoidal periodic forces. The mathematical representations of the sinusoidal periodic forces are the following:

(a) Sine wave

The sine wave is represented by

$$F(t) = F(t + 2\pi/\omega) = f \sin\omega t.$$

(b) Modulus of sine wave

The modulus of sine wave is given as

$$F(t) = f|\sin(\omega t/2)|.$$

(c) Rectified sine wave

The mathematical representation of rectified sine wave is

$$F(t) = \begin{cases} f, & 0 < t < \pi/\omega \\ 0, & \pi/\omega < t < 2\pi/\omega, \end{cases} \quad (11)$$

where f and ω are the amplitude and frequency of the sinusoidal periodic force

Controlling of chaos due to various sinusoidal periodic forces.

(i) *Chaos control in the system without Γ (ie. Γ = 0).* First we analyze the controlling of chaos due to the various sinusoidal periodic forces applied on the system Eq. (8) with $\Gamma = 0$. When $\Gamma = 0$, the system (Eq.8) is reduced to classical DVP oscillator. For our numerical calculation, we fix the parameters values as $\alpha = -1.0$, $\beta = 5.0$, $\mu = 0.4$ and $\omega = 1.0$. Equation (8) is solved with different sinusoidal forces by fourth order Runge-Kutta method with time step $(2\pi/\omega)/200$. Numerical solution corresponding to first 500 drive cycle is left as transient. We analyzed the behaviors of the system by varying the forcing amplitude of the each periodic sinusoidal force. Figure 1 shows leading Lyapunov exponent (λ_m) diagrams of various sinusoidal forces. The maximal Lyapunov exponent (λ_m) is computed using the algorithm given in ref [38]. If $\lambda_{max} < 0$, the disturbed trajectory will eventually be attracted to a stable periodic orbit. $\lambda_{max} > 0$ reveals an unstable and chaotic trajectory and $\lambda_{max} = 0$ means that the disturbed oscillation and the original oscillation stay apart be a constant mean distance for an indefinite duration until perturbed again. The observed dynamical states over the range $f \in [0.5]$ are listed in table 1.

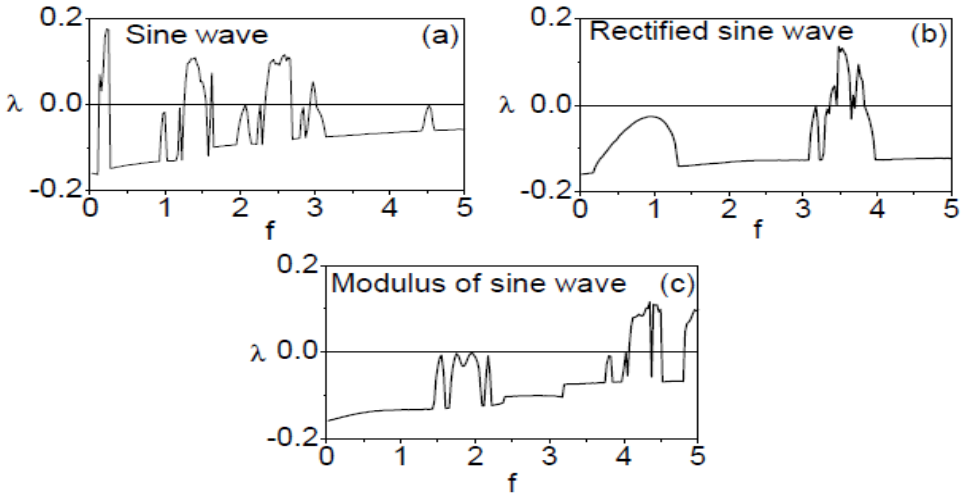


Fig. 1. Lyapunov exponents λ versus the parameter f for the system (Eq.8) driven by a (a) sine wave (b) rectified sine and (c) modulus of sine wave forces. The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4,Γ = 0 and ω = 1.0.

When the system (Eq.8) driven by a sine wave force, the system has a leading Lyapunov exponent $\lambda \approx 0.198$ at $f = 0.01$. Now the sine wave force is replaced by a rectified sine wave and modulus of sine wave forces in the system (Eq.8), the leading exponent is shown in Figs.1(b) and 1(c). It can be observed from the figures that a significant reduction in λ is obtained. Significant suppression of chaos is achieved when the rectified sine wave and modulus of sine wave forces are turned on, which is clearly seen in Figs.1(b) and 1(c).

Table 1

The dynamics of the system (Eq.8) for the different ranges of f with ω = 1

Types of forces	Range of f	Sign of λ_m	Dynamics
sine wave	(0.25-1.25);(1.71-2.5);(2.75-2.90); (3.1-5)	0 - - -	periodic orbits
	(0-0.25);(1.25-1.71);(2.5-2.9)	+ + + +	chaotic orbits
Rectified sine wave	(0-3.25);(3.81-5)	- -	periodic orbits
	(3.25-3.81)	+	chaotic orbit
Modulus of sine wave	(0-4.0);(4.5,4.75)	- 0 -	periodic orbits
	(4.0-4.5);(4.75-5)	+ +	chaotic orbits

(ii) *Chaos control in the system with Γ (ie. Γ ≠ 0).* In this section, we analyze the conditions for suppressing chaotic oscillations or instabilities in the modified and forced DVP oscillator (ie. in Eq.(8), $\Gamma \neq 0$) driven by various sinusoidal periodic forces, by doing the numerical simulation of the system (Eq.8).

(a) Effect of sine wave force

First we consider the effect of the force f sinωt. Figure 2 shows the maximal Lyapunov exponent diagram of the system (Eq.8) driven by a sine wave force for three values of Γ = 0.008, 0.25 and 0.5 respectively. Table 2 summarizes the numerical simulations of the system (Eq.8) as a function of parameter f for three fixed values of Γ. From this table, we note that in the f intervals periodic behaviour is recovered for f values above certain threshold values as in the previous case (ie. $\Gamma = 0$). As can be seen from Fig.2, the suppression of chaos occurs (indicated by $\lambda = 0$) when the perturbation parameter Γ is introduced in the system (Eq.8). When the parameter Γ increases from small value, the chaotic orbit is significantly reduced, this is clearly seen in Fig.2(a-c). For example, the periodic regions of the system without Γ (ie. $\Gamma = 0$) occur at (0.25, 1.25), (1.71, 2.5), (3.1, 5) whereas in the system with Γ (ie. $\Gamma \neq 0$) the periodic regions occur at (1.5, 4), (4.1, 5) for $\Gamma = 0.5$. Phase portrait is a geometric representation of the orbits of a dynamical system in a phase plane, which is drawn between position (x) and velocity (y (= $\dot{x}$)).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 147-157

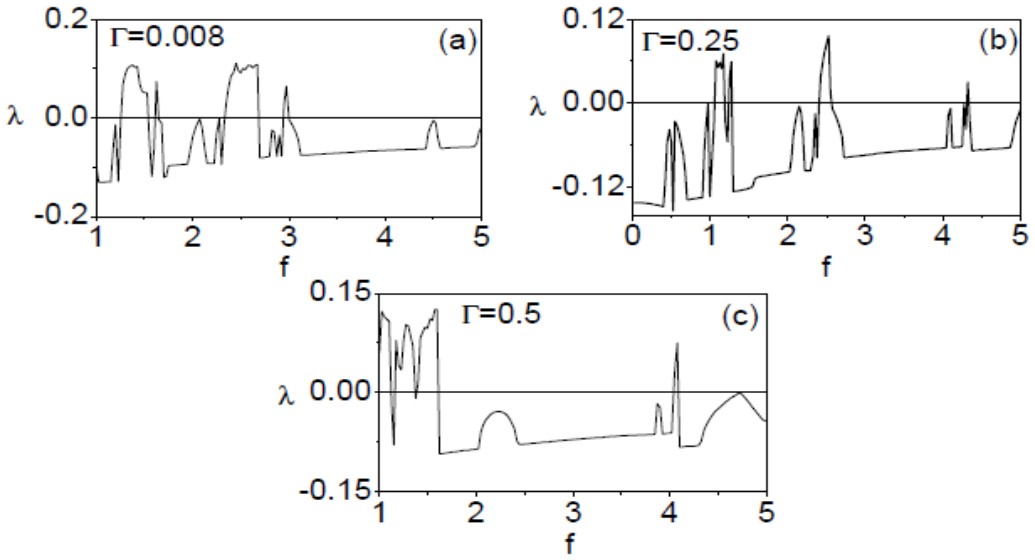


Fig. 2. Lyapunov exponents λ versus the parameter *f* for the system (Eq.8) driven by a periodic sine wave force for three values of *Γ*. The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4 and ω = 1.0

Table 2

Details of the dynamical behaviour of the system (Eq.8) in the presence of sine wave force for three fixed values of Γ as a function of *f*

value of *Γ*	Range of *f*	Dynamical behaviour
0.008	(0.0–1.25);(1.75–2.5);(2.75–3.0);(3.1–5)	periodic orbits
	(1.25–1.75);(2.5–2.75);(2.75–3.1)	chaotic orbits
0.25	(0.0–1.1);(1.25–2.5);(2.65–4.25);(4.3–5.0)	periodic orbits
	(1.1–1.25);(2.5–2.65);(4.25–4.3)	chaotic orbit
0.5	(1.5–4.0);(4.1–5.0)	periodic orbits
	(0.0–1.5);(4.0–4.1)	chaotic orbits

The trajectory of a point in a phase space represents how the state of a dynamical system changes over time, which is drawn between time (t) (in secs) and position (x). To understand the dynamics of the system with sine wave force, we studied the phase portrait and the corresponding Poincar´e map for two values of f chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.2(c). Figure 3 shows the phase portraits and the corresponding Poincar´e maps at f = 1.5 and 4.0 with Γ = 0.5. From these figures we can clearly confirm the occurrence of the chaotic and period−2T orbits in the system. Time evolution of the system (Eq.8) driven by a sine wave force at f = 1.5 and 4.0 are shown in Fig.4. In Fig. 4(a) irregular oscillations occur at f = 1.5 where as periodic oscillations occur at f = 4.0 in Fig.4(b).

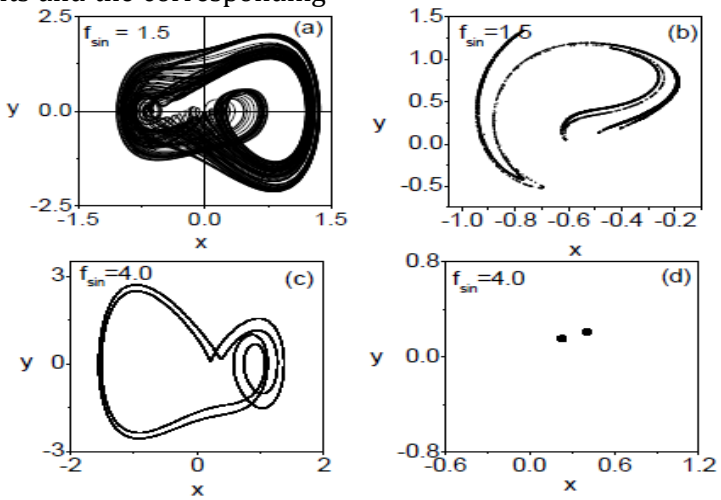


Fig. 3. Phase portraits and the corresponding Poincar´e maps for the system (Eq.8) driven by a periodic sine wave force for two values of *f* chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.2(c). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.5 and ω = 1.0

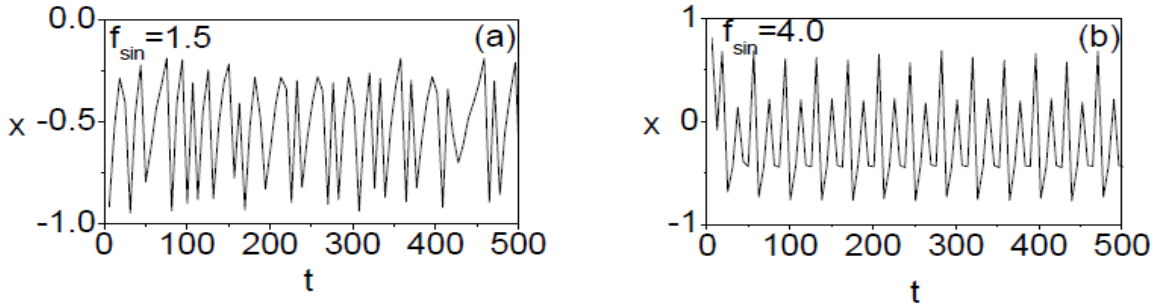


Fig. 4. Time evolution of the system (Eq.8) is driven by a periodic sine wave force for two values of *f* chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.2(c). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.5 and ω = 1.0.

(b) Effect of modulus of sine wave force

When the sine wave force is replaced by a modulus of sine wave force, suppression of chaos is also achieved in the system (Eq.8) which is clearly evident in Fig.5. When the external forcing in the system (Eq.8) is a modulus of sine wave force and if Γ = 0.008, the system has a leading Lyapunov exponent $\lambda > 0$ in the range 4.1 < *f* <4.5 and 4.75 < *f* <5, this is clearly seen in Fig.5(a). Now if Γ = 0.25 and Γ = 0.5, the leading Lyanpunov exponent $\lambda > 0$ is shown in Fig.5(b) and 5(c).

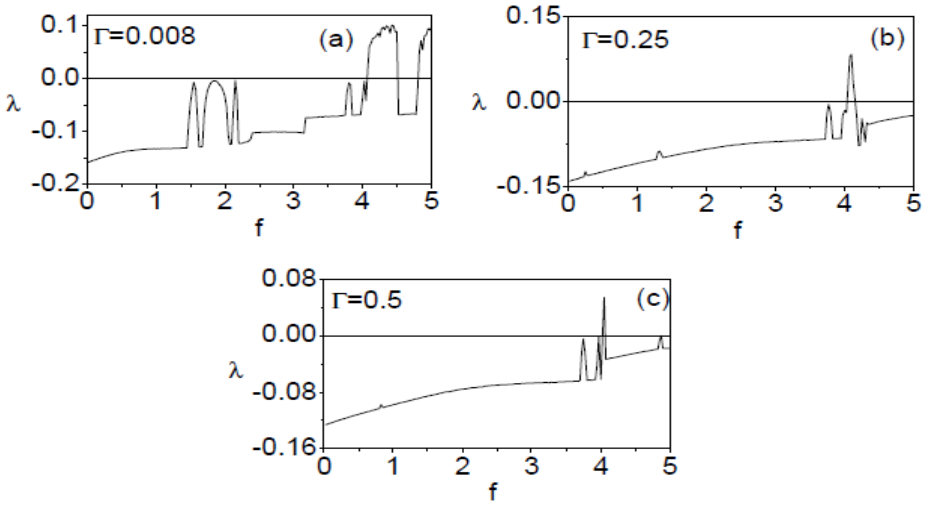


Fig. 5. Lyapunov exponents λ versus the parameter *f* for the system (Eq.8) driven by a periodic modulus of sine wave force for three values of *Γ*. The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4 and ω = 1.0

Table 3 summarizes the numerical simulations of the system (Eq.8) as a function of parameter *f* for three fixed values of *Γ*. From this table, we note that the regular behaviour occurs in the wider region of *f*. One thus notices that regular behaviour over a wider range of *f* occurs for three values of *Γ*. So with an optimal choice of the strength of *Γ*, suitable regular motion can be achieved in appropriate intervals of *f*. Figure 6 shows the phase portraits and the corresponding Poincar´e maps at *f* = 4.1 and 1.0 with *Γ* = 0.25. From these figures we can clearly confirm the occurrence of the chaotic and period−*T* orbits in the system. Time evolution of the system (Eq.8) driven by a modulus sine wave force at *f* = 4.1 and 1.0 is shown in Fig.7. In Fig. 7(a) irregular oscillations occur at *f* = 4.1 whereas periodic oscillations occur at *f* = 1.0 in Fig.7(c).

Table 3

The dynamics of the system (Eq.8) in the presence of modulus of sine wave for three fixed values of *Γ* as a function of *f*

value of *Γ*	Range of *f*	Dynamical behaviour
0.008	(0.0-4.0);(4.5-4.75)	periodic orbits
	(4.0-4.3)	chaotic orbits
0.25	(0.0-4.1);(4.25-5.0)	periodic orbits
	(4.1-4.25)	chaotic orbit
0.5	(0.0-4.0);(4.1-5.0)	periodic orbits
	(4.0-4.1)	chaotic orbits

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 147-157

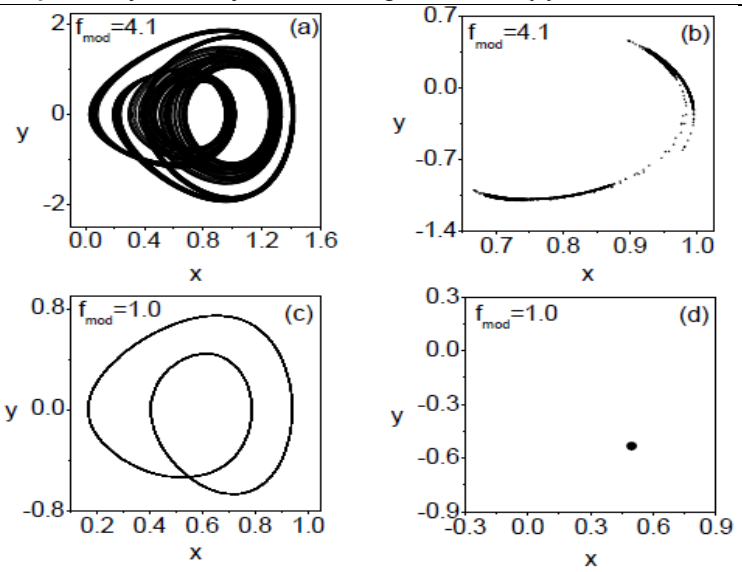


Fig. 6. Phase portraits and the corresponding Poincar´e maps for the system (Eq.8) driven by a periodic modulus of sine wave force for two values of *f* chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.5(c). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.5 and ω = 1.0

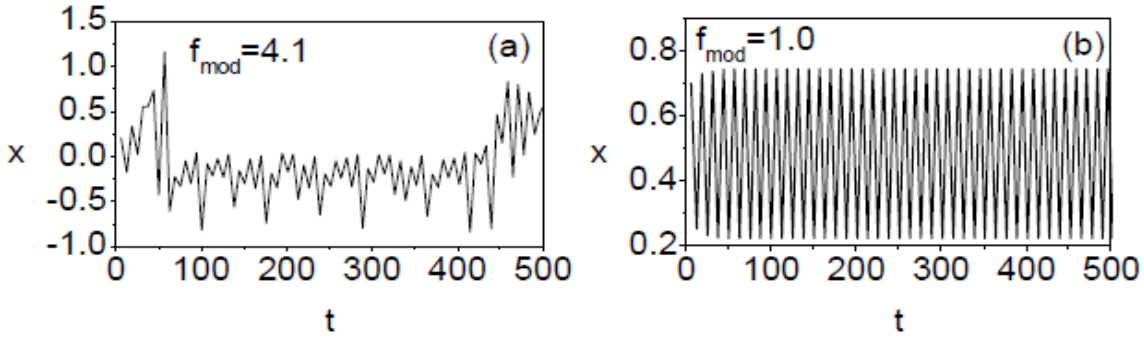


Fig. 7. Time evolution of the system (Eq.8) driven by a periodic modulus of sine wave force for two values of *f* chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.5(c). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.5 and ω = 1.0.

(c) Effect of rectified sine wave force

Then we study the controlling of chaos in the system (Eq.8) driven by a rectified sine wave force. Figure 8 shows the maximum Lyanpunov exponent of the modified and forced DVP oscillator with rectified sine wave force for three values of Γ = 0.008, 0.25 and 0.5 as the amplitude f is varied. The effect of Γ is clearly seen in Fig.8. When the parameter Γ increases, the region of periodic orbits also increases. Table 4 summarizes the numerical simulations of the system (Eq.8) as a function of the parameter f for three values of Γ.

Table 4

The dynamics of the system (Eq.8) in the presence of rectified sine wave for three fixed values of Γ as a function of f

value of Γ	Range of f	Dynamical behaviour
0.008	(0.0–3.25);(3.8–5.0)	periodic orbits
	(3.25–3.8)	chaotic orbits
0.25	(0.0–3.25);(4.25-4.5)	periodic orbits
	(3.25–4.25);(4.5-5.0)	chaotic orbit
0.5	(0.0–4.0)	periodic orbits
	(4.0–5.0)	chaotic orbits

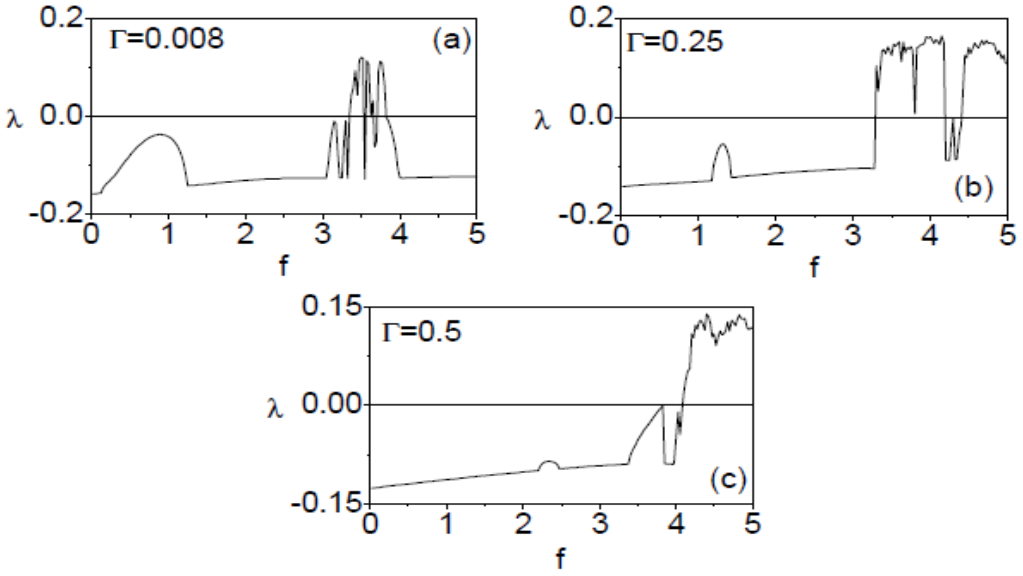


Fig. 8. Lyapunov exponents λ versus the parameter *f* for the system (Eq.8) driven by a periodic rectified sine wave force for three values of Γ. The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4 and ω = 1.0

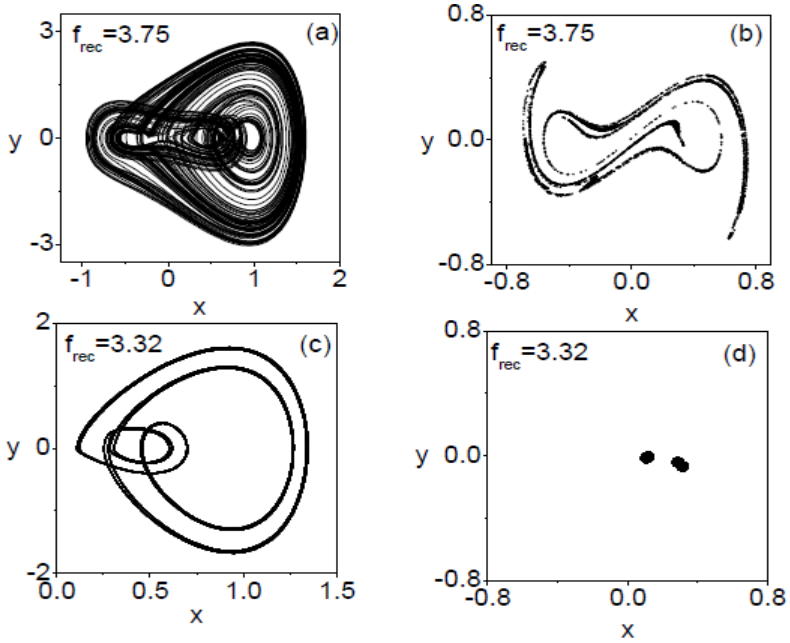


Fig. 9. Phase portraits and the corresponding Poincar´e maps for the system (Eq.8) driven by a periodic rectified sine wave force for two values of *f* chosen in the chaotic and periodic regions in Fig.8(b). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.25 and ω = 1.0

From the table 4, the effect of Γ in chaos suppression is quite obvious: periodic motions dominate a large area in the figures (Figs.8a-c). In this system, chaos and period-doubling bifurcation exist when f = 3.75 and f = 3.32, as shown in Fig.9, where Figs.9(a-c) is the phase portraits and Figs.9(b-d) is the corresponding Poincar´e maps. The above results show that a relatively weak external periodic force can significantly change the dynamics of the system.

Hysteresis phenomenon. The coexistence of several attractors gives rise to the possibility of hysteresis, that is, the possibility of jumping through the coexisting attractors in a way that is not reversible, when we fix a parameter back to its original value. It is present in the mechanical system, electromagnetism, chemical kinetics and nonlinear optics. In this section, we analyze the occurence of hysteresis phenomenon in the system (Eq.8) driven by various sinusoidal periodic forces.

First we consider the system (Eq.8) with sine wave force. We fix the parameters value as α = −1.0, β = 5.0, μ = 0.4, ω = 1.0 and Γ = 0.5. Hysteresis phenomenon is observed in the system (Eq.8) with sine wave force. The bifurcation diagram is plotted by varying f in the forward direction as well as in the reverse direction is shown in the Figs. 10(a-b).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 147-157

Figures 10(a) and 10(b) are obtained by varying the amplitude *f* from 3.0 in the forward direction and from the value 5 in the reverse direction. Different paths are followed in Figs. 10(a) and 10(b). Hence the system (Eq.8) with sine wave force exhibit the hysteresis phenomenon, when the control parameter *f* is varied smoothly from a small value to a large one and then back to the smaller value. Next we analyze the existence of hysteresis phenomenon in the system (Eq.8) with modulus of sine wave force. Hysteresis is realized, when *f* is varied in the forward and reversed directions in the interval $f \in [3, 5]$ for $\Gamma = 0.5$, which is shown in Figs. 10(c)and 10(d). Finally we consider the effect of rectified sine wave force in the system (Eq.8). Hysteresis phenomenon is also realized for this force which is shown in Figs. 10(e) and 10(f)

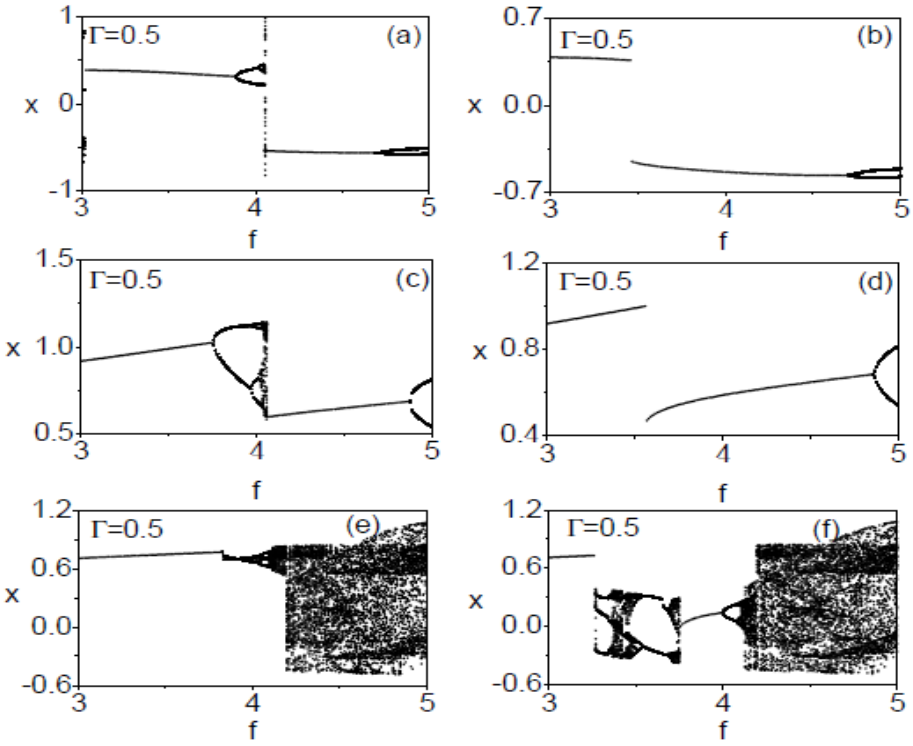


Fig. 10. Bifurcation diagrams of the system (Eq.8) driven by a (a-b) sine wave (c-d) modulus of sine wave and (e-f) rectified sine wave forces, when f is varied in the forward direction from 3 to 5 (Figs (a),(c) and (e)) and reverse direction (Figs. (b), (d) and (f)). The values of the other parameters of the system fixed as α = −1, β = 5.0, μ = 0.4, Γ = 0.5 and ω = 1.0.

Conclusion

In this work, we have studied the control of chaos via external forcing in an autocatalytic dissipative chemical system governed by a forced modified Duffing – Van der Pol (DVP) oscillator. The external forces considered are sine wave, modulus of sine wave and rectified sine wave. Active control of chaos in an autocatalytic chemical system with these three forces and perturbation parameter Γ have been analyzed. From the numerical simulation made, it should be noted that for certain values of amplitude of the external forces and the perturbation parameter Γ, the chaotic behaviours can be controlled and even reduced to a periodic oscillation. The phenomenon of hysteresis and coexistence of several attractors are also obtained. The periodic and chaotic behaviours of the chemical system are analyzed through bifurcation diagram, Lyapunov exponent, time series, phase portrait and Poincar´e map.

Analytical methods such as multiple-scale perturbation and Melnikov techniques can be employed to the system to investigate certain nonlinear behaviours such as vibrational resonance, stochastic resonance, homoclinic chaos, hysteresis, chaos, etc. These will be studied in future.

References

[1] Epstein, I., Pojman, J. (1998). *An Introduction to nonlinear chemical dynamics, oscillations, waves, patterns, and chaos*, Oxford University Press, New York, Oxford.

[2] Gray, P., Scott, S., Chemical oscillations and instabilities: Nonlinear chemical kinetics, *Clarendon Press*, Oxford, 1990

[3] Peng, Z., Linderoth, J., Baum, D.A, (2022). The hierarchical organization of autocatalytic reaction networks and its relevance to the origin of life, *PLoS Comput Biol*, 18(9), e1010498. https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1010498.

[4] Blokhuis, A., Lacoste, D., Nghe, P, (2020). Universal motifs and the diversity of autocatalytic systems, *Proc Natl Acad Sci.* USA, 117, 25230–25236. pmid:32989134.

[5] Christopher, E. A., Amanda, D., Kady, O., Shui Ling Chen, Hokchhay, T., Christopher, R., Eunsuk, K., Sherief, R., Brenda, M., Rubenstein, B.M, Rosenstein, J.K., (2021). Leveraging autocatalytic reactions for chemical domain image classification, *Chem. Sci*., 12, 5464–5472. https://doi.org/10.1039/D0SC05860B.

[6] Suddalai Kannan, K., Thameem Ansari, M., Amutha, K., Chinnathambi, V., Rajasekar, S. (2023). Control of chaos and bifurcation by nonfeedback methods in an autocatalytic chemical system, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1–7. https://doi.org/10.1002/kin.21633

[7] Guruparan, S., Ravindran Durai Naayagam, B., Ravichandran, V., Chinnathambi, V., Rajasekar, S. (2015). Hysteresis, vibrational resonance and chaos in Brusselator chemical system under the excitation of amplitude modulated force, *Chem. Sci. Rev. Letts.*, *49*(5), 870–879.

[8] Ott, E., Grebogi, C., Yorke, J.A, (1990). Controlling chaos, *Phys. Rev. Lett*., *64*(23), 2837. doi:10.1103/PhysRevLett.64.2837.

[9] Din, Q., (2022). Dynamics and Hopf bifurcation of a chaotic chemical reaction model, M*ATCH Commun. Math. Comput. Chem*., 88, 351–369.

[10] Xu, C., Wu, Y., (2015). Bifurcation and control of chaos in a chemical system, *Applied Mathematical Modelling, 39*(8), 2295–2310.

[11] Peng, B.O., Petrov, V., Showalter, K., (1991). Controlling chemical chaos, *The Journal of Physical Chemistry*, *95*(13), 4957–4959. doi: 10.1021/j100166a013.

[12] Olabod, D. L., Lamboni, B., Orou, J. B. C. (2019). Active control of chaotic oscillations in nonlinear chemical dynamics, *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 7, 547558. https://doi.org/10.4236/jamp.2019.73040.

[13] Khan, A., Chaudhary, H. (2022). Comprehensive analysis on controlling and hybrid synchronization in identical chaotic system via active control method, *Journal of Physics: Conference series,* 2267, 012039. doi:10.1088/1742-6596/2267/1/012039.

[14] Monwanou, A. V., Koukpemedji, A. A, Ainemon, C., Nwagouon Tuwa, P. R., Miwadinou, C. H., Chabi Orou, J. B. (2020). Nonlinear dynamics in a chemical reaction under an amplitude modulated excitation: Hysteresis, vibrational resionance, multistabilty and chaos, *Hindawi, Complexity,* 2020, 8823458, 1–16.

[15] Guruparan, S., Ravindran Durai Nayagam, B., Jeyakumari, S., Chinnathambi, V., (2015). Effect of different shape of periodic forces onchaotic oscillations in Brusselator chemical system, *Int. J. of Comput. Theor. Chem*., *3*(3), 19–27.

[16] Olabod, D. L., Miwadinou, C. H., Monwanou, A. V., Chabi Orou, J. B. (2018). Horseshoes Chaos and Its Passive Control in Dissipative Nonlinear Chemical Dynamics. *Physica Scripta, 93*(8), 1–12, 085203. https://doi.org/10.1088/1402-4896/aacef0.

[17] Petrov, V., Gaspar, V., Masere, J., Showalter, K., (1993). Controlling chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Nature,* 361, 240–243.

[18] Mingjing, S., Tan, Y., Chen, L. (2008). Dynamical behaviours of the brusselator system with impulsive input, *Journal of Mathematical Chemistry*, *44*(3), 637–649. doi:10.1007/s10910-008-9362-y.

[19] Kavitha, S., Guruparan, S., Ravindran Durai Nayagam, B., Chinnathambi, V. (2018). Effect of frequency modulated signal on chaotic motion in Brusselator chemical reaction, *International Journal of Chemical Studies*, *6*(2), 896–899.

[20] Olabod, D. L., Miwadinou, C. H., Monwanou, A. V., Chabi Orou, J. B., (2018). Horseshoes Chaos and Its Passive Control in Dissipative Nonlinear ChemicalDynamics, *Physica Scripta*, 93, 085203. https://doi.org/10.1088/1402-4896/aacef0.

[21] Bartuccelli, M., Gentile, G., Wright, J. A. (2016). Stable dynamics in forced systems with sufficiently high/low forcing frequency, *Chaos,* 26, 083108. https://doi.org/10.1063/1.4960614

[22] Chen, X., Fu, X., Jing, Z., (2021). Chaos control in a special pendulum system for ultra-subharmonic resonance, *Discrete and Continuous Dynamical Systems-B*, *26*(2), 847–860.

[23] Adechinan, A. J., Kpomahou, Y. J. F., Hinvi, L. A., Miwadinou, C. H. (2022). Chaos, coexisting attractors and chaos control in a nonlinear dissipative chemical oscillator, *Chinese Journal of Physics,* 77, 2684–2697. https://doi.org/10.1016/j.cjph.2022.03.052.

[24] Olabode, D.L., Miwadinou, C.H., Monwanou, V.A., Chabi Orou, J.B., (2019). Effects of passive hydrodynamics force on harmonic and chaotic oscillations in nonlinear chemical dynamics, *Physica D: Nonlinear phenomena*, 386, 49–59. https://doi.org/10.1016/j.physd.2018.09.001.

[25] Samardzija, N., Greller, L. D., Wasserman, E., (1989). Nonlinear chemical kinetic schemes derived from mechanical and electrical dynamical systems, *J. Chem. Phys*., *90*(4), 2296–2304.

[26] Kpomahou, Y.J.F., Adomou, A., Adechinan, J.A., Yamadjako, A.E., Madogni, I.V., (2022). Chaotic Behaviors and Coexisting Attractors in a New Nonlinear Dissipative Parametric Chemical Oscillator, *Hindawi, Complexity*, 2022, 9350516. https://doi.org/10.1155/2022/9350516

[27] Lorenz, E. N. (1963). Deterministic nonperiodic flow, *J. Atmos. Sci*., 20, 130–141. https://doi.org/10.1175/15200469(1963)020;0130:

[28] Rossler, O. E., (1976). An Equation for Continuous Chaos, *Physics Letters A*, 57, 39739. https://doi.org/10.1016/0375-9601(76)90101-8

[29] Holmes, P.J., (1979). A Nonlinear oscillator with a strange attractor, *Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Science*, 292, 419–448. https://doi.org/10.1098/rsta.1979.0068

[30] Xu, W. G., Li, Q. S. (2002). A chemical chaotic system derived from Chua's circuit, *J. Chem. Research* (S), 295–296

[31] Miwadinou, C.H., Monwanou, A.V., Yovogan, J., Hinvi, L.A., Nwagoum Tuwa, P.R., Chabi Orou, J.B. (2018). Modeling Nonlinear Dissipative Chemical Dynamics by a Forced Modified Van der Pol-Duffing Oscillator with Asymmetric Potential: Chaotic Behaviors Predictions, *Chinese Journal of Physics,* 56, 1089–1104. https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.03.033.

[32] Bala Shunmuga Jothi, V., Selvaraj. S., Chinnathambi, V., Rajasekar. S. (2017). Bifurcations and chaos in two-coupled periodically driven four-well Duffing-van der Pol oscillators, *Chinese Journal of Physics*, *55*(5), 1849–1856.

[33] Sethu Meenakshi, M.V., Athisayanathan, S., Chinnathambi, V., Rajasekar, S. (2017). Analytical estimates of the effect of amplitude modulated signal in nonlinearly damped Duffing – van der Pol oscillator, *Chinese journal of physics*, *55*(6), 2208–2217.

[34] Sethu Meenakshi, M.V., Athisayanathan, S., Chinnathambi, V. (2019). Horseshoe Dynamics in Fractionally Damped Duffing-Vander Pol Oscillator Driven by Nonsinusoidal Forces, *International Journal of Nonlinear Science*, 27(2), 81–94.

[35] Attia, N., Seba, D., Akgl, A., Nour, A., (2021). Solving Duffing-Van der Pol Oscillator Equations of Fractional Order by an Accurate Technique, *J. Appl. Comput. Mech*., *7*(3), 1480–1487. doi: 10.22055/JACM.2021.35369.2642.

[36] Sethu Meenakshi, M.V., Athisayanathan, S., Chinnathambi, V., Rajasekar, S., (2019). *Effect of Fractional Damping in Double-Well Duffing-Vander Pol Oscillator Driven by Different Sinusoidal Forces*, De gruyter, ijnsns. https://doi.org/10.1515/ijnsns-2016-0165

[37] Valli Priyatharsini, S., Bhuvaneswari, B., Chinnathambi, V., and Rajasekar, S., (2020). Prediction of Horseshoe Chaos in a Nonlinearly Damped Asymmetrical Systems, *Chaotic Modeling and Simulation (CMSIM),* 2, 133-146.

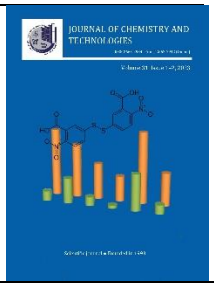
[38] Wolf, A., Swift, J.B., Swinny, H.L., Vastano, J.A., (1985). Determination of Lyapunov exponents from a time series, *Physica D*, 16, 285-317.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 158-166

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 663.81

DEVELOPMENT OF THE RECIPE OF THE SAUSAGE WITH PROTEIN ISOLATE FROM VETCH SEEDS AND SELENIUM-PROTEIN DIETARY SUPPLEMENT TAKING INTO ACCOUNT THE SAFETY INDICATOR

Vladyslav H. Prymenko [1], Ganna V. Novik [2], Mykola P. Holovko [3], Tetiana M. Holovko [3], Kateryna A. Sefikhanova [1], Pylyp V. Babich [1]

[1]*Autonomous subdivision «Dnipro Faculty of Management and Business of Kyiv University of Culture», 9 Mykhailo Hrushevskyi Str., Dnipro, 49001, Ukraine*

[2]*Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin ave., Dnipro, 49000, Ukraine*

[3]*State Biotechnological University, 44 Alchevskikh Str., Kharkiv, 61002, Ukraine*

Received 3 February 2023; accepted 26 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Relevance. Today the consumption of sausage products is ineffective from the point of view of nutrition and it can be dangerous to the human body. In this case, the studies *in vivo* aimed at identifying possible toxicological manifestations after consumption of such sausage products become relevant. An additional factor in leveling food threats to the human body is the targeted combination of recipe ingredients. Aim. The aim of the present work are the development of a sausage composition with pronounced bioprotective properties using mathematical modeling, detection of possible acute toxicity manifestations from the sausage consumption according to the optimized recipe with vetch seed protein isolate and Selenium-protein dietary supplement and determination of the toxicity class of designed product. Research methods. While carrying out the work, the methods of experiment planning, mathematical modeling, research on biological objects (*in vivo*), and the Litchfield-Wilcoxon probit analysis method were used. Results. The article examines the method of designing the sausage composition with protein isolate from vetch seeds and Selenium-protein dietary supplement, based on which the main recipe ingredients of the product were selected. An analysis of the consumer value of the designed sausage owing to which the content of macronutrients in the designed recipe was determined (43.06 g per 100 g) is given in the present article. The influence of sausage with vetch seed protein isolate and dietary Selenium-protein supplement on the body of white line rats was investigated. The general fluidity of the clinical picture in the case of acute toxicity in laboratory animals after the introduction of sausage with such additive was studied. The parameters of acute toxicity of the product are calculated. These are indicators of lethal and effective doses and its safety degree. Thus, according to the results of *in vivo* studies, the LD_{50} indicator for designed sausage was 22.75 g/kg (with calculated values of LD_{16}=8.21 g/kg, LD_{84}=437.61 g/kg, and LD_{99}=1864.28 g /kg), which corresponds to the fifth class of additives' toxicity and proves their practical non-toxicity. Conclusions. The safety of sausage consumption with vetch seed protein isolate and Selenium-protein dietary supplement for the body of mammals indicates the possibility of its use in the diets of people who need to correlate their own macronutrient and Selenium statuses, since the designed recipe of the sausage has high nutritional and biological values.

Keywords: design; sausage; vetch seeds; protein isolate; pH-shifting treatment; Selenium-protein dietary supplement; plant protein; toxicity; optimization; recipe.

РОЗРОБКА РЕЦЕПТУРИ КОВБАСИ З БІЛКОВИМ ІЗОЛЯТОМ З НАСІННЯ ВИКИ ТА ДОБАВКОЮ ДІЄТИЧНОЮ СЕЛЕН-БІЛКОВОЮ З УРАХУВАННЯМ ПОКАЗНИКА БЕЗПЕЧНОСТІ

Владислав Г. Применко [1], Ганна В. Новік [2], Микола П. Головко [3], Тетяна М. Головко [3], Катерина А. Сефіханова [1], Пилип В. Бабіч [1]

[1]*Відокремлений підрозділ «Дніпровський факультет менеджменту і бізнесу Київського університету культури», вул. Михайла Грушевського, 9, Дніпро, 49001, Україна*

[2]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49000, Україна*

[3]*Державний біотехнологічний університет, вул. Алчевських, 44, Харків, 61002, Україна*

Анотація

Актуальність. На сьогодні споживання ковбасних виробів є малоефективним з погляду нутриціології та може становити небезпеку для людського організму. У цьому випадку набувають актуальності дослідження *in vivo*, скеровані на виявлення можливих токсикологічних проявів після споживання таких ковбасних продуктів.

**Corresponding author: e-mail address: tel.: +380676533218, e-mail: primenkovlad@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.273483

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 158-166

Додатковим фактором нівелювання продуктових загроз для людського організму є цільове комбінування рецептурних інгредієнтів. Мета. Ціллю роботи є розроблення композиції ковбаси із вираженими біопротекторними властивостями за допомогою математичного моделювання, виявлення можливих проявів гострої токсичності від споживання ковбаси за оптимізованою рецептурою з ізолятом білка з насіння вики та добавкою дієтичною селен-білковою, а також визначення класу токсичності такого продукту. Методи дослідження. При виконанні роботи використовувались методи планування експерименту, математичного моделювання, дослідження на біологічних об'єктах (*in vivo*), метод пробіт-аналізу Літчфілда-Вілкоксона. Результати. У статті розглядається методика проєктування складу ковбаси з білковим ізолятом з насіння вики та добавкою дієтичною селен-білковою, на основі якої здійснено добір основних рецептурних інгредієнтів продукту. Наведено аналіз споживчої цінності розробленої ковбаси, в результаті якого встановлено вміст макронутрієнтів у розроблюваній рецептурі (43,06 г на 100 г). Досліджено вплив ковбаси з ізолятом білка з насіння вики та добавкою дієтичною селен-білковою на організм щурів білої лінії. Вивчено загальну плинність клінічної картини при гострій токсичності у лабораторних тварин після введення ковбаси з добавкою. Розраховано параметри гострої токсичності продукту, а саме: показники летальних та ефективних доз, ступінь його безпечності. Так, за результатами проведених досліджень *in vivo* показник $ЛД_{50}$ для ковбаси з добавкою дієтичною селен-білковою становить 22.75 г/кг (при розрахункових величинах $ЛД_{16}$=8.21 г/кг, $ЛД_{84}$=437.61 г/кг, а $ЛД_{99}$=1864.28 г/кг), що відповідає п'ятому класу токсичності добавок та засвідчує їх практичну нетоксичність. Висновки. Безпечність споживання ковбаси з ізолятом білка з насіння вики та добавкою дієтичною селен-білковою для організму ссавців свідчить про можливість її застосування у харчових раціонах осіб, які потребують кореляції власного макронутрієнтного та селенового статусів, оскільки розроблена рецептура ковбаси має високу харчову та біологічну цінність.
Ключові слова: розробка; ковбаса; насіння вики; білковий ізолят; pH-коригуюча обробка; добавка дієтична селен-білкова; рослинний білок; токсичність; оптимізація; рецептура.

Introduction

Today the manufacturing of various food products for health purposes is rapidly gaining popularity in Ukraine. Food industry enterprises try to introduce such products to the market, because in the case of their regular consumption, many diseases can be avoided, immunity can be strengthened and the body's condition can be improved in general.

Special attention should be paid to the enrichment of meat products. Among the wide range of such food, sausage products are in particular demand by consumers; these are sausages, frankfurters, meat breads. The rapid growth of demand for sausage products determines the feasibility of developing new types with improved functional and technological properties and increased nutritional value.

The analysis of the food market of Ukraine shows a tendency to use semi-finished products and food additives of foreign production or mixtures improving the taste and aroma, structure, color and other quality indicators of sausage products. At the same time, there is a demand for the growth of production and consumption of meat-based sausage products, for the formation and stabilization of which both food additives and dietetics are used. Therefore, it is important to increase the nutritional and biological value of sausage meat products, which can be achieved by enriching them with Selenium-protein substances. The introduction of such products to the consumer market will make possible to improve significantly the nutritional status of modern Ukrainians.

Now the development of new combined products tends to reduce the share of raw materials of animal origin in their composition. At the same time, an increase in the proportion of plant components contributes to the emergence of undesirable technological factors, such as delamination or instability of dispersed systems, reduction of the ultimate shear stress, etc. To eliminate them, stabilizing components are added to the recipe mixture [1].

Today the use of traditional stabilizers, such as flour, starch, gelatin, is ineffective, since they do not have the full range of properties necessary to create the structure of sausage products. To improve the properties of the designed sausage Selenium-protein dietary supplement (SPDS) «Neoselen» was chosen [2]. Its functional and technological properties, aspects of the interaction of its components etc., were revealed in previous studies [3; 4].

The safety of a food or dietary supplement is confirmed only in the case they do not cause acute or chronic toxicity, contain no carcinogenic substances, mutagens, have no teratogenic and gonadotoxic properties [5]. Moreover, the daily amount of such substances entering the body is of decisive importance. Such studies of the SPDS «Neoselen» were carried out by the authors earlier and showed its practical safety. This is confirmed by previous research results [6–14]. Also the perspective of using the protein isolate obtained from vetch seeds (*Vicia sativa L.*) by pH-shifting treatment had been proved. In the previous work the chemical composition of vetch seeds as a raw material for obtaining protein isolate by pH-shifting treatment was investigated.

The obtained protein isolate showed high functional properties and a high-quality chemical composition of proteins and minerals for use in the technology of sausage and confectionery products and also as food for dietetic and vegetarian nutrition [15]. Therefore, the creation of a sausage product enriched with essential nutrients is relevant. The use of vegetable and animal raw materials (protein isolate from vetch seeds and whey proteins, which are part of SPDS) while manufacturing products with a dispersed structure will improve their organoleptic and rheological indicators.

The specialized international organization «FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives and Contaminants» (JECFA) regulates the activities of food manufacturers in matters of the use of food additives. In Ukraine, these issues fall under the jurisdiction of the State Health Supervision Department of the Ministry of Health.

Since the last decade the majority of scientists are inclined to recognize the fact that the primary stage of hygienic regulation of the content of food additives in products and human diets should be their preliminary toxicological and hygienic assessment [16; 17]. Thus, world studies are being conducted aimed at identifying the parameters of acute toxicological poisoning of living organisms not only due to the consumption of food additives [18; 19], but also determining the extent of the effect of some insecticides on pests of agricultural crops [20], cypermethrin on catfish [21], γ-radiation on some legumes [22], allelopathic phenomenon [23] and so on. To optimize the process of statistical processing of the data obtained experimentally, computer support should be used [24]. To calculate the parameters of the acute toxicity of «Ukrainian with Selenium» sausage produced with protein isolate from vetch seeds and SPDS «Neoselen», the Probit Analysis software package was used, which is recommended for this type of research [23].

Task statement. The parameters of acute toxicity of any substance or product, its potential danger, become key issues during toxicological studies. Studies of these parameters are necessary to establish the degree of danger of the additive, as well as for further studies where information on maximum tolerated doses is needed. The obtained information is necessary for determining the toxicity coefficient of the object under study: the ratio of the LD_{50} dose to the therapeutic dose. «Ukrainian with Selenium» sausage contains a number of food and dietary additives, each of which, in the case of excessive intake to the body, can cause intoxication processes. Therefore, scientific research aimed at determining the parameters of acute toxicity of «Ukrainian with Selenium» sausage produced with protein isolate from vetch seeds and SPDS «Neoselen» are relevant. The purpose of the present work is to develop a composition of sausage with pronounced bioprotective properties using mathematical modeling, to identify possible manifestations of acute toxicity from the consumption of sausage according to an optimized recipe with protein isolate from vetch seeds and SPDS and also to determine the toxicity class of such a product. The following tasks were set for achieving the purpose:

– to make the screen of raw materials for sausage production;

– to develop a sausage composition with a high content of nutrients (especially mineral) substances;

– to establish a possible toxicological effect from the consumption of sausage according to an optimized recipe with protein isolate from vetch seeds and SPDS;

– to determine the toxicity class of such product.

The research methods are – the experiment planning, the mathematical modeling on biological objects (*in vivo*), the Litchfield and Wilcoxon probit analysis method. The implementation of mathematical modeling of the sausage composition was solved using linear programming with the MS Excel editor. *The object of the research* is the parameters of acute toxicity of sausage according to an optimized recipe with protein isolate from vetch seeds and SPDS. *The subject of the study* is a recipe-optimized sausage with protein isolate from vetch seeds and SPDS, its composition and toxicological indicators.

Results and discussion

The recipe optimization was carried out in the Excel Solver program, which is designed to solve certain systems of equations, linear and non-linear optimization tasks [24].

As a result of the application of mathematical programming the authors performed the optimal solution. They have found the extremum of the linear objective function under the constraints on the variables that need to be determined. The solution of the system of linear balance equations was carried out using «Solution Search» in Excel.

As a result of the calculation, the program obtained the proportions of recipe components for sausage «Ukrainian with Selenium»:

$$x_1 = 51, x_2 = 9, x_3 = 13, x_4 = 14, x_5 = 5,$$
$$x_6 = 2.5, x_7 = 4.5,$$

herewith F(x) = 43.063.

So, the content of the main nutrients for «Ukrainian with Selenium» sausage was 43.06 g per 100 g.

The clinical picture after the introduction of «Ukrainian with Selenium» sausage into the stomach of white rats in toxic and effective (non-lethal) doses developed after 10...12 hours. Clinical symptoms of acute poisoning of white rats after oral administration were not observed. Aggressiveness and periods of excitement or increased motor activity were not observed in the most individuals.

In the same individuals exposed to the toxic effect, after a short period of excitement, sharply expressed depression and drowsiness developed. It should be noted that no laboratory animal died during the experiment. Some rats only experienced moderate poisoning due to the introduction of maximum doses of «Ukrainian with Selenium» sausage (7.5...9.0 g per one rat).

The obtained results of the Probit analysis allow establishing the degree of safety of «Ukrainian with Selenium» sausage in accordance with the data presented in the Table 1 [25].

Table 1

Toxicity of substances depending on the value of LD_{50}

Toxicity class	LD_{50}, mg/kg	Toxicity characteristics
1st	Less than 5	Extremely toxic
2nd	5…49	Highly toxic
3rd	50…499	Moderately toxic
4th	500…4999	Low toxic
5th	More than 5000	Practically non-toxic

The higher is the LD_{50} value, and the lower is the acute toxicity of the food additive. According to the results of the experiment, it was established that the average value of LD_{50} for «Ukrainian with Selenium» sausage corresponds to 22.75 g/kg. Thus, according to the Table 1 its toxicity class is fifth, i.e. it is practically non-toxic.

Experimental part

While developing the sausage composition considerable attention was paid to the nutrient composition of the raw material, its change during technological processing. The basis of the task is developing and optimizing the recipe for the production of sausage by introducing a Selenium-protein dietary supplement (SPDS), which will ensure an increase in the nutritional and biological value of the final product, as well as an expansion of the assortment. Restrictions on the content of components for the development of a new sausage are presented in the Table 2. The Table 3 presents the data matrix for designing a sausage product recipe. It includes the following blocks: recipe ingredients (RI), the possible range of variation of the RI, the dry matter content of the RI and indexed variables. The Table 4 shows the nutritional value of RI.

During the establishment of restrictions, the physiological needs of a person in biologically active substances were guided.

Table 2

Calculation of the main raw materials for «Ukrainian with Selenium» sausage

Main raw materials	Quantity of raw materials		Auxiliary raw material	Quantity of raw materials	
	%	kg		%	kg
	100.00	180.00			
2nd grade beef	50.00	90.00	Kitchen salt	2.60	4.70
Fat pork	10.00	18.00	Sodium nitrite	0.008	0.01
Spine lard	15.00	27.00	Black pepper	0.03	0.05
Protein isolate from vetch seeds	15.00	27.00	Drinking water	40.00	72.00
SPDS «Neoselen»	3.00	5.40	Progel 40+	0.60	1.08
Starch	2.00	3.60	Pork aroma	0.10	0.18
Semolina	5.00	9.00	Combi	0.03	0.10
			Output, %	125.00	

Table 3

Restrictions on the recipe content (g per 100 g of the final product). Information matrix of the data for designing the recipe of «Ukrainian with Selenium» sausage

Main raw materials	Quantity of raw materials, %		Index, x_i	Dry matter content in RI, %
	Min	Max		
2nd grade beef	48.0	51.0	x_1	27.6
Fat pork	9.0	11.0	x_2	52.5
Spine lard	13.0	16.0	x_3	89.5
Protein isolate from vetch seeds	14.0	16.0	x_4	95.0
SPDS «Neoselen»	3.0	5.0	x_5	85.0
Starch	1.5	2.5	x_6	85.0
Semolina	4.5	5.5	x_7	89.5

Table 4

Nutritional value of recipe ingredients of «Ukrainian with Selenium» sausage

Nutrients	Nutritional value of the sausage recipe						
	2nd grade beef	Fat pork	Spine lard	Protein isolate from vetch	SPDS «Neoselen»	Starch	Semolina
Proteins	20.1	14.5	3.6	17.0	88.3	0.1	10.6
Carbohydrates	0.1	0.1	0.1	0.1	–	78.2	78.0
Fats	7.4	37.3	85.6	17.3	3.4	–	0.5
Total	27.6	51.9	89.3	34.4	91.7	78.3	89.1

The objective function is the maximum nutritional value of the designed product, defined as the sum of the nutritional value of the constituent parts of the RI, and their mass of which is presented in the recipe. The maximum nutritional value of the designed sausage with bioprotective effect is defined as the sum of the nutritional value of the constituent parts of the RI, and their mass is presented in the recipe:

$$F(x) = \frac{27.6x_1 + 52.5x_2 + 89.5x_3 + 95x_4 + 85x_5 + 85x_6 + 89.5x_7}{100} \to max.$$

On the basis of the information matrix (Table 3) and nutritional value (Table 4), the authors formed a system of linear balance equations as to the content of proteins, fats, carbohydrates in the recipe, subject to restrictions according to the physiological needs of a person:

the presence of protein in the recipe consists at least 15 %:

$$20.1x_1 + 14.5x_2 + 3.6x_3 + 17x_4 + 30.25x_5 + 0.1x_6 + 10.6x_7 \geq 15;$$

the presence of carbohydrates in the recipe is not less than 50 %, but not more than 65 %:

$$50 \leq 0.1x_1 + 0.1x_2 + 0.1x_3 + 0.1x_4 + 39.3x_5 + 78.2x_6 + 78x_7 \leq 65;$$

the presence of fats in the recipe consists no more than 12 %:

$$7{,}4x_1 + 37{,}3x_2 + 85{,}6x_3 + 17{,}3x_4 + 0{,}5x_7 \leq 12;$$

the ratio of proteins to carbohydrates consists at least 0.2 and no more than 0.3:

$$0.2 \leq \frac{20.1x_1 + 14.5x_2 + 3.6x_3 + 17x_4 + 30.25x_5 + 0.1x_6 + 10.6x_7}{0.1x_1 + 0.1x_2 + 0.1x_3 + 0.1x_4 + 39.3x_5 + 78.2x_6 + 78x_7} \leq 0.3;$$

the ratio of proteins to fats should be equal to 0.25 %:

$$\frac{20.1x_1 + 14.5x_2 + 3.6x_3 + 17x_4 + 30.25x_5 + 0.1x_6 + 10.6x_7}{0.1x_1 + 0.1x_2 + 0.1x_3 + 0.1x_4 + 39.3x_5 + 78.2x_6 + 78x_7} = 0.25;$$

normalization conditions (mixture mass 100 g):

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 = 100;$$

upper limits of variables (RI):

$$x_1 < 51, x_2 < 11, x_3 < 16, x_4 < 16, x_5 < 5, x_6 < 2{,}5, x_7 < 5{,}5;$$

lower limits of variables (RI):

$$x_1 > 48, x_2 > 9, x_3 > 13, x_4 > 14, x_5 > 3, x_6 > 1{,}5, x_7 > 4.5.$$

The safety of the new sausage composition «Ukrainian with Selenium» was investigated on 170 white linear rats with a body weight of 155...175 g bred in the vivarium of the Dnipro Medical Academy of the Ministry of Health of Ukraine. Experimental animals were divided into 17 groups of 10 heads each. The conditions for keeping animals and providing them with food rations were carried out according to the regulatory requirements of the International Convention: at a temperature of 20...22 °C and an air humidity of 40...60 % [26].

Previously maintained on a fasting diet (for 4...6 hours) the animals were orally injected with sausage using a metal probe with oil on the end. Sausage was given once a day in the maximum permissible amount for oral administration – 1.0...9.0 g per animal or 6.25...56.25 g/kg.

The animals were observed for two weeks with studying the clinical picture of acute experimental poisoning: continuously during the first day after the introduction of sausage «Ukrainian with Selenium»; later – twice a day for 13 days.

The general status and behavior of the animals, the state of their neuromuscular and vegetative functions, fur coat, feed intake, and water consumption were registered. Special attention was paid to the development of toxicosis signs, their severity and recovery time were assessed. The general clinical picture of the *in vivo* experiment is shown in the Fig. 1.

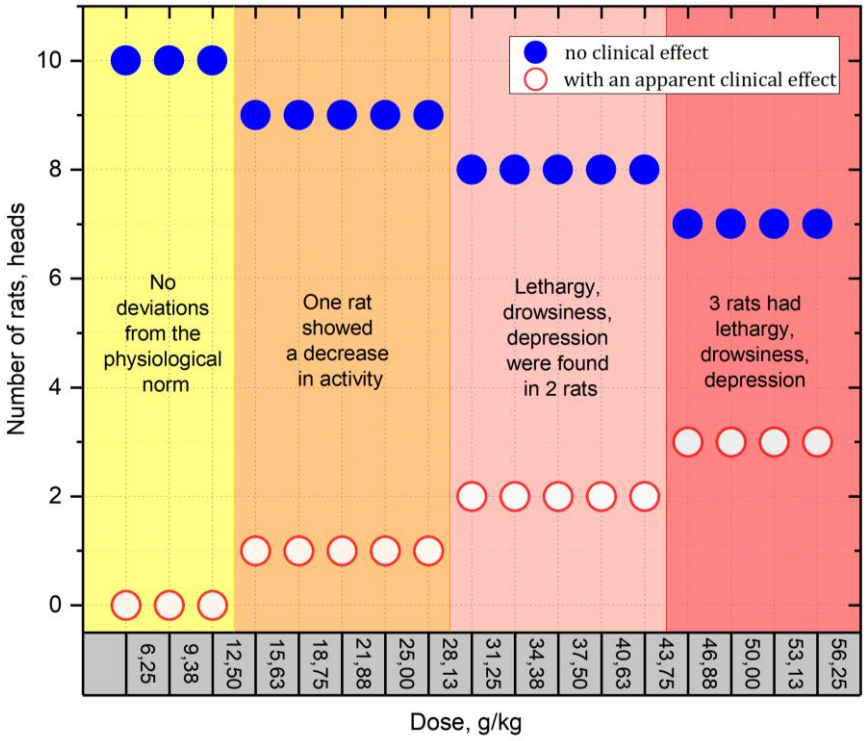


Fig. 1. The general fluidity of the clinical picture of acute toxicity in rats with the introduction of sausage «Ukrainian with Selenium»

The toxicity of «Ukrainian with Selenium» sausage was determined according to the following parameters: maximum tolerated dose LD_0, average lethal dose LD_{50}, as well as LD_{16} and LD_{84} to establish confidence limits of the average lethal dose LD_{50} and LD_{99} using the computer program Probit Analysis v.2.0.0.6. Data on the maximum tolerated (effective) dose of LD_0, the average lethal (effective) dose of LD_{50}, as well as LD_{16} and LD_{84} for establishing the confidence limits of the LD_{50} dose are presented in the Table 5.

Table 5

The results of determining the parameters of acute toxicity of «Ukrainian with Selenium» sausage (in terms of protein isolate from vetch seeds and SPDS) (n = 17, p ≥ 0.05)

Response percentage, ($p_{\%}$), %	SPDS Dose, g/kg	Maximum SPDS Dose (D_{max}), g/kg	Minimum SPDS Dose (D_{min}), g/kg
1.0	0.76	1.76	0.01
16.0	5.32	8.21	3.26
50.0	22.75	48.35	12.09
84.0	97.18	437.61	29.56
99.0	679.60	1864.28	95.22

The figure presented below shows a graph expressing the «dose-effect» relationship after the consumption of «Ukrainian with Selenium» sausage by rats.

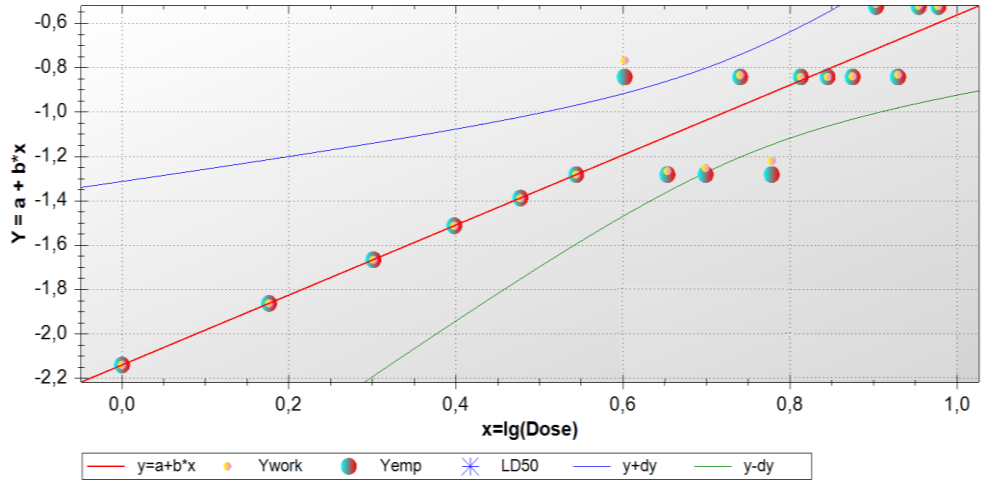


Fig. 2. Dependence of the shown effect after consumption by rats of «Ukrainian with Selenium» sausage stabilizer on quantity of the supplements

Logarithms of SPDS doses are plotted on the abscissa axis, and probit values are plotted on the ordinate axis. A straight line, which is drawn through the found points, by interpolation allows determining the LD_{50} or any other dose at which the effect is observed.

The experimental probit points coincide completely with the calculated points, which confirms the 95 % reliability of the research results.

Conclusions

Available, high-quality and safe raw materials with high biological indicators were chosen for the production of «Ukrainian with Selenium» sausage according to modern HACCP requirements and safety standards for food products and raw materials: beef, pork, lard, starch and semolina. The recommended dose of protein isolate from vetch seeds and SPDS «Neoselen» was taken for composite design. The composition of the sausage product was modeled with the help of the MS Excel spreadsheet. Thanks to the introduction of vetch seed protein isolate and SPDS "Neoselen" into the recipe composition, final products exhibit pronounced bioprotective properties. Studying the macronutrient composition of the obtained sausage showed that the final product has a high protein content. The content of macronutrients for «Ukrainian with selenium» sausage consists 43.06 g per 100 g. According to the results of in vivo studies, the fifth class of toxicity of «Ukrainian with Selenium» sausage was established, which proves its practical non-toxicity. The «effect-dose» dependence was established after the consumption of «Ukrainian with Selenium» sausage by rats, based on which the parameters of acute toxicity of the product were calculated: indicators of lethal and effective doses, the degree of its safety. The LD_{50} index for the sausage product, based on vetch seed protein isolate and SPDS «Neoselen», was 22.75 g/kg with calculated values of LD_{16}=8.21 g/kg, LD_{84}=437.61 g/kg, and LD_{99}=1864.28 g/kg), which proves its safety in the case of consuming in moderate doses. In general,

no laboratory animals died during the experiment, only some of them experienced moderate poisoning (lethargy, drowsiness, depression) due to the introduction of maximum doses of sausage (7.5...9.0 g per one rat). In turn, this had an impact on the general fluidity of the experiment clinical picture. In general, the safety of vetch seed protein isolate and SPDS «Neoselen» for the mammalian body indicates their possibility of being used in the technology of manufacturing food products and semi-finished products, in particular sausage ones. The data on the toxicology of vetch seed protein isolate and SPDS «Neoselen», obtained in the course of the research described in the present work, will be used as a basis for determining the indicator of its daily permissible dose and more in-depth clinical studies, for example, biochemical studies of the blood of laboratory animals.

References

[1] Sefikhanova, K., Prymenko, V, Helikh, A. (2020). Modeling of the receptural composition protein-carbon semi-fabricates. *Restaurant and hotel consulting. Innovations, 3*(1), 25–36. http://dx.doi.org/10.31866/2616-7468.3.1.2020.205562.

[2] Prymenko, V., Sefikhanova, K. (2020). *Technologies of Selenium-protein dietary supplements and sauces with their use. Prospects and priorities of research in science and technology*. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 199–218.

[3] Prymenko, V. H., Helikh, A. O., Stepanova, T. M. (2021). Influence of Se-lactoalbumin on functional and technological properties of Selenium-protein dietary supplements. *Journal of Chemistry and Technologies*, *29*(1), 164–172. 10.15421/082114

[4] Primenko, V. H., Sefikhanova, K. A., Helikh, A. O., Golovko, M. P., Vasylenko, O. O. (2022). Choice justification of dairy raw materials according to indicators of their structure for obtaining Selenium-protein dietary supplements. *Journal of Chemistry and Technologies*, *30*(1), 79–87. 10.15421/jchemtech.v30i1.241139

[5] Holovko, M. P., Prymenko, V. H., Holovko, T. M. (2015). [Determination of parameters of acute toxicity of the biologically active supplement «Syvoselen Plus»]. *Progressive equipment and technologies of food production, restaurant industry and trade*, (1), 222–231 (in Ukrainian).

[6] Holovko, M. P., Holovko, T. M., Prymenko, V. H. (2018). [A medical and biological researches of Selenium-protein dietary additive and sauce with its use]. *Progressive equipment and technologies of food production, restaurant industry and trade*, *2*(28), 45–55 (in Ukrainian).

[7] Helikh, A., Samilyk, M., Prymenko, V., Vasylenko, O. (2020). [Modeling of the craft technology of cooked sausage «Firmova plus»]. *Restaurant and hotel consulting. Innovations*, *3*(2), 237-251 (in Ukrainian). https://doi.org/10.31866/2616-7468.3.2.2020.219708

[8] 8. Prymenko, V., Sefikhanova, K. (2022). Development of the cheese product component composition with vegetable filler enriched with Selenium. *Scientific Bull. of the Poltava Univ. of Economics and Trade*, 1, 34–40. https://doi.org/10.37734/2518-7171-2022-1-6

[9] Holovko, M., Holovko, T., Prymenko, V., Helikh, A., Zherebkin, M. (2020). Scientific rationale of the technology of pastes based on freshwater hydrobionts and enriched with selenium. *Food Science and Technology*, *14*(1), 109–116. https://doi.org/10.15673/fst.v14i1.1644

[10] Holovko, T. M., Pak, A. O., Prymenko, V. G., Zherebkin, M. V., Holovko, M. P. (2018). [Study of the uniformity of the distribution of trace elements in the volume of emulsion-type sauces enriched with dietary supplements. *ScienceRise*, 6(47), 19–23. (in Ukrainian). https://doi.org/10.15587/2313-8416.2018.134393

[11] Holovko, M. P., Golovko, T. M., Prymenko, V. G., Helikh, A. O. (2020). [Production technology of mustard enriched with selenium]. *Scientific notes of TNU named after V. I. Vernadskyi, Series: Technical Sciences*, 31(70), *2*(1), 109–115. (in Ukrainian). https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.1-2/20

[12] Prymenko, V. H., Helikh, A. O., Holovko, M. P., Holovko, T. M. (2020). [Technology of ketchup enriched with selenium]. *Food technologies: Scientific works of the NUFT*, *26*(5), 138–148. (in Ukrainian). https://doi.org/10.24263/2225-2924-2020-26-5-18

[13] Holovko, M. P., Holovko, T. M., Prymenko, V. G. (2018). [Analysis of the technological process of obtaining dietary selenium-protein supplements]. *Scientific Bulletin of the Poltava University of Economics and Trade*, 1(85), 87–95. (in Ukrainian).

[14] Holovko, M. P., Prymenko, V. G., Holovko, T. M. (2015). [Competitive ability research of emulsion type sauces enriched with selenium]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *5*(11(77)), 42–48. (in Ukrainian). https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51101

[15] Stepanova, T. M., Golovko M. P., Golovko T. M., Pertsevoi F. V., Vasylenko O. O., Prymenko V. G., Lapytska N. V., Koshel O. Yu. (2022). Chemical composition of vetch seeds and protein isolate obtained by pH-shifting treatment. *Journal of Chemistry and Technologies*, *30*(4), 652–658. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.270685

[16] Zhang, J., Spallholz, J.E. (2011). Toxicity of Selenium compounds and nano-Selenium particles. *Handbook of Systems Toxicology*, 1, 4245–4259. https://doi.org/10.1002/9780470744307.gat243

[17] Benko, I., Nagy, G., Tanczos, B., Ungvari, E., Sztrik, A., Eszenyi, P., Prokisch, J., Banfalvi, G. (2012). Subacute toxicity of nano-Selenium compared to other Selenium species in mice. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *31*(12), 2812–2820. https://doi.org/10.1002/etc.1995

[18] Ghosh, T. K., Chauhan, Y. H., Mandal, R. N. (2019). Growth performance of Labeo bata (Hamilton, 1822) in freshwater and its acclimatization in brackish water with betaine as feed additive. *Aquaculture*. 501, 128–134.https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2018.11.020

[19] Žabka, M., Pavela, R. (2018). Effectiveness of environmentally safe food additives and food supplements in an *in vitro* growth inhibition of significant *Fusarium*, *Aspergillus* and *Penicillium* species. *Plant Protect. Sci.*, 54, 163–173. https://doi.org/10.17221/86/2017-PPS

[20] Saba, S., Khan, M. M., Akhtar, I., Shah, S. W. H., Maan, N. A., Anum, W., Manzoor, N., Rehman, M., Kanwal, N.

(2019). Evaluation of toxicological responses of some insecticides against *Helicoverpa Armigera (Hübner*) in laboratory. *Plant Protection*. *3*(11), 5–20. 10.33804/pp.003.01.0113.

[21] Akanksha, S., Kannez, Z. (2017). Lc50 assessment of cypermethrin in Heteropneustes fossilis: Probit analysis. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*. *5*(5), 126–130.

[22] Veni, K., Vanniarajan, C., Souframanien, J. (2017). Probit analysis and effect of electron beam and gamma rays in blackgram (*Vigna mungo (L.) Hepper*). *Electronic Journal of Plant Breeding*. *8*(3), 950–955. 10.5958/0975-928X.2017.00112.0

[23] Dafaallah, A. B. (2020). Application of Probit Analysis in studying the allelopathy phenomenon. *Iraqi Journal of Science*, *61*(6),1265–1274. http://scbaghdad.edu.iq/eijs/index.php/eijs/article/view/889.

[24] Hermsen, S. A. B., Van den Brandhof, E.-J., Van der Ven, L. T. M., Piersma, A. H. (2011). Relative embryotoxicity of two classes of chemicals in a modified zebrafish embryotoxicity test and comparison with their *in vivo* potencies. *Toxicology in Vitro*. 25, 745–753. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.01.005

[25] Prymenko, V., Sefikhanova, K., Zolotukhina, I., Helikh, A. (2020). Scientific justification of acute toxicity parameters of semi-finished proteins and carbohydrates with food systems stabilizer. *Restaurant and hotel consulting. Innovations*, *3*(2), 262–272. 10.31866/2616-7468.3.2.2020.219710

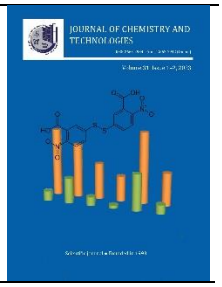
[26] Zharmukhamedova, T. Yu., Semushina, S. G., Pakhomova, I. A., Pimenov, M. S., Murashev, A. N. (2011). [International regulations for working with laboratory animals in pre-clinical tests]. *Toxicological Bulletin, 4*(109), 2–8 (in Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 167-177

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 544.421:[66.094.942+66.095.83+544.472.2]

ETHANOLAMINE AND PENTYL ACETATE INTERACTION CATALYZED BY CATION EXCHANGE RESIN: KINETIC INSIGHT

Stepan R. Melnyk*, Roman V. Danyliuk, Yurii R. Melnyk

Lviv Polytechnic National University, str. S. Bandery 13, Lviv, 79013, Ukraine

Received 20 November 2023; accepted 23 February 2023; available online 25 April 2023

Abstract

We report the scheme of ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products in transesterification, aminolysis, and *O*-*N*-acyl migration reactions catalyzed by H-cation exchange resin. The routes of *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide, 2-aminoethyl acetate, and 2-(acetylamino)ethyl acetate formation indicate that *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide is the final product. The determined rate constant values for the proposed quasi-homogeneous reaction model indicate the significant role of aminolysis reaction by ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by H-cation exchange resin. In particular, high values of the rate constant of aminolysis reactions indicate a high rate of amide formation during the interaction of ethanolamine and pentyl acetate, 2-aminoethyl acetate, or 2-(acetylamino)ethyl acetate. The proposed kinetic model adequately describes the *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide obtaining process from ethanolamine and pentyl acetate. The values of the considered reactions' pre-exponential factors, rate constants, energy activation, entropy and enthalpy activation were calculated. In particular, the reaction of *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide formation by aminolysis of pentyl acetate with ethanolamine has the lowest activation energy (15.8 kJ·mol^{-1}), and the reaction of 2-(acetylamino)ethyl acetate formation by N-(2-hydroxyethyl)acetamide with pentyl acetate transesterification has the highest activation energy (89.1 kJ·mol^{-1}). A linear relationship was revealed between the pre-exponential factor logarithms of reaction rate constants and activation energies and between the enthalpy and entropy activation. We assume the compensatory effect and the absence of an isokinetic relationship for the entire set of reactions. The study results are the basis for modeling the N-(2-hydroxyethyl)acetamide obtaining process from ethanolamine and pentyl acetate.

Keywords: ethanolamine; pentyl acetate; *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide; 2-aminoethyl acetate; 2-(acetylamino)ethyl acetate; kinetic; aminolysis; transesterification; cation exchange resin.

ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ЕТАНОЛАМІНОМ І АМІЛАЦЕТАТОМ: АСПЕКТИ КІНЕТИКИ

Степан Р. Мельник, Роман В. Данилюк, Юрій Р. Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 13, м. Львів, 79013, Україна

Анотація

Запропоновано схему перетворень за участю етаноламіну, *н*-амілацетату та продуктів їх взаємодії в реакціях трансестерифікації, амінолізу та *O*-*N*-ацил міграції в присутності каталізатора – Н-катіоніту. Встановлений характер накопичення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду, 2-аміноетилацетату та 2-(ацетиламіно)етилацетату показав, що кінцевим продуктом перетворень є *N*-(2-гідроксіетил)ацетамід. Значення констант швидкості, визначені для квазігомогенної моделі реакції, вказують на суттєву роль реакцій амінолізу під час взаємодії етаноламіну і *н*-амілацетату в присутності Н-катіоніту. Зокрема на перебіг з високою швидкістю реакцій утворення амідів взаємодією етаноламіну і *н*-амілацетату, 2-аміноетилацетату, або 2-(ацетиламіно)етилацетату вказують високі значення констант швидкостей цих реакцій. Показано, що запропонована кінетична модель адекватно описує процес одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду з етаноламіну і *н*-амілацетату. Розраховано значення преекспонент констант швидкості, енергії, ентропії та ентальпії активації вказаних реакцій. Встановлено, зокрема, що найнижча енергія активації (15.8 кДж·моль$^{-1}$) властива для реакції утворення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду амінолізом *н*-амілацетату етаноламіном, а найвища (89.1 кДж·моль$^{-1}$) – для реакції утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату взаємодією N-(2-гідроксіетил)ацетаміду та *н*-амілацетату. Виявлено лінійну залежність між логарифмами преекспонент констант швидкості реакцій та їхніми енергіями активації, а також між ентальпією і ентропією активації. Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту та відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій. Результати дослідження є основою для математичного моделювання технологічного процесу одержання *N*-(2-гідроксиетил)ацетаміду з етаноламіну та *н*-амілацетату.

Ключові слова: етаноламін; амілацетат; *N*-(2-гідроксиетил)ацетамід; 2-аміноетилацетат; 2-(ацетиламіно)етилацетат; кінетика; аміноліз; трансестерифікація; катіонообмінна смола.

**Corresponding author: e-mail address: tel.: +380673912977; e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.267433

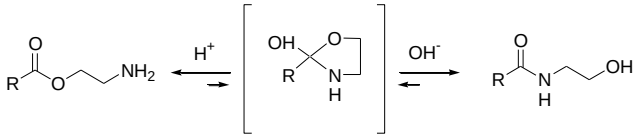
Introduction

Alkanolamides and ester amines feature wide applications in industry. They are used to manufacture nonionic surfactants, detergents, cosmetics, pharmaceuticals, fungicides, dyes, corrosion inhibitors, etc. [1–4].

Mainly alkanolamides and ester amines are obtained by reactions between amino alcohols and esters or free fatty acids. Alkanolamides are also formed during the interaction of amino alcohols and carboxylic acid chlorides [5–7]. However, esters are believed to be better acyl donors than free fatty acids [8].

The amino alcohol and ester interaction is considered transesterification and further intramolecular rearrangement of ester amine (*N*-*O*-acyl migration) with the sequential amide formation. Such a mechanism is proposed for hydroxyalkyl amides formation under mild conditions in a methanolic solution of sodium carbonate [9].

Markey *et al*. [10] showed that the direction of rearrangement of *O*- and *N*-acyl (palmitoyl- or arachidonoyl-) ethanolamines depends on the pH. In particular, during alkaline treatment, *O*-arachidonoylethanolamine or *O*-palmitoylethanol-amine migrates to their *N*-amides. Acid treatment of *N*-arachidonoylethanolamine causes rearrangement to *O*-arachidonoylethanolamine. The rearrangement proceeds through a cyclic intermediate:



It is also established that temperature increasing (over 100 °C) by methyl laurate and monoethanolamine or diethanolamine interaction catalyzed by sodium methoxide or potassium hydroxide leads to a higher concentration of ester amide in the products [11].

Considering the products' composition, the authors claim that the amidation reaction is dominant over the transesterification reaction in the interaction between ethanolamine and methyl linoleate catalyzed by sodium methoxide [8]. An excess of ethanolamine provides a higher yield of ester amide than other solvents (hexane and dichloromethane). Also, the authors note that ethanolamines can act as a catalyst and positively affect the aminolysis reaction. The temperature is reported to have no significant effect on the reaction.

The excessive temperature (over 200 °C) leads to product degradation with an oxazoline derivative formation [12].

The alkanolamides and ester amines obtaining processes occur both in the absence and in the presence of a catalyst.

N-(2-Hydroxyethyl)acetamide is obtained by reacting ethanolamine and ethyl acetate without a catalyst while boiling the reaction mixture and refluxing ethyl acetate. The *N*-(2-hydroxyethyl)acetamide yield is 92–95 %. The molar ratio of ethanolamine: ethyl acetate is 3 : (4–5). The duration of the reaction is 3–4 h [13].

However, most alkanolamides and ester amines obtaining processes are catalytic, and basic catalysts are preferred.

The most available and most common industrial catalysts are alkali metal hydroxides and alcoholates.

In particular, the use of hydroxides and alcoholates of alkali metals in the reactions of methyl esters of aliphatic acids (C_7–C_{21}) with alkanolamines provides a high yield of alkanolamide. Under these conditions, the ester amide content in the reaction mixture does not exceed 3 %. The reaction temperature is 90–150 °C, the molar ratio of alkanolamide to fatty acid ester is from 1 to 1.3, and the reaction time is 1-6 h [14].

Using sodium methoxide as a catalyst and methanol as a solvent at a temperature of 30 °C and a molar ratio of ethanolamine : methyl linoleate – 10 : 1 provides a linoleoyl ethanolamide yield of 95.9–97.2 % [8]. The yield of linoleoyl ethanolamine in 1.5 hours of reaction is 1.6 % and 2.5% in 5 hours.

In addition to hydroxides and alcoholates of alkali metals, potassium *tert*-butoxide, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene, Cs_2CO_3, NaH, 2-*tert*-butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethylper-hydro-1,3,2-diazaphosphorine [15], *N*,*N*-bismesylylimidazolium chloride [16], activated layered double Mg/Al-hydroxide [17], Merrifield resin-bound azidoproazaphosphatrane $N_3 = P(MeNCH_2CH_2)_3N$ [18] are efficient catalysts of esters and aminoalcohols interaction.

The heterogeneous catalysts have an advantage due to their separation from the reaction mixture by filtration. We found that among this type of catalysts, high activity in transesterification reactions is demonstrated by ion exchange resins, the main application of which is water treatment [19; 20].

Previously obtained by our results [21] indicate that the kinetics of the products' formation of ethanolamine and pentyl acetate

interaction can be largely explained by the above ideas about this process. However, creating a kinetic model and calculating the kinetic indicators of reactions is helpful both for its better understanding and for the results used to model the process.

The study aimed to develop a kinetic scheme of ethanolamine (**1**), pentyl acetate (**5**), and their interaction products and determine the reactions' kinetic indicators.

Materials and methods

Ethanolamine (EA, the 93.8 %wt. content, the rest was water) and pentyl acetate (PAc, the content of 76.0 %wt., the rest was pentyl alcohol (PA, 21.8 %wt.) and acetic acid (2.2 %wt.)) were used as the raw materials. A cation exchange resin named KU-2-8 (I grade, static exchange capacity was 1.8 mmol-eq·g^{-1}) was used as the catalyst. Analytical grade propyl alcohol was used as the solvent for chromatographic analysis of ethanolamine and pentyl acetate standard mixture.

A round-bottom flask with reflux was used as the reactor. The reaction mixture was stirred using a magnetic stirrer. The reaction medium was stirred using a glass magnetic stirrer with a speed of 400 rpm. The reaction temperature range was from 383 to 403 K.

Samples of the reaction mixture were taken for chromatographic and conductometric analysis.

A chromatograph "LKhM-80" with a thermal conductivity detector was used to determine the ethanolamine and pentyl alcohol (**6**) content in the reaction mixture. These substances were separated using a metal column 1 m long with a diameter of 3 mm, filled with a stationary phase Polysorb-1. Helium was used as a carrier gas. The consumption of helium was 3 l/h. The temperature of the evaporator was 463 K, the detector was 473 K, and the column was 393 K. The error of the chromatographic analysis did not exceed 4.3 %. The EA and PA mass content was determined by the absolute calibration method.

The amine number (AN) of the reaction mixture was determined by conductometric titration with 0.1 M HCl solution. ELWRO N5721M conductometer was used to measure electrical conductivity. The error of the analysis did not exceed 2.8 %.

The current concentrations of C_{EA} and C_{PA} were calculated on the chromatographic analysis results.

The method of concentration calculation of individual substances (2-aminoethyl acetate (AEA, **2**), *N*-(2-hydroxyetyl)acetamide (HEA, **3**), and 2-(acetylamino)ethyl acetate (AAEA, **4**)), according to the paper [22], was developed.

To calculate the material balance, we assumed that AEA, HEA, and AAEA are formed by the reactions:

$$H_2NCH_2CH_2OH + CH_3C(O)OC_5H_{11} \rightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2NH_2 + C_5H_{11}OH$$
2

$$H_2NCH_2CH_2OH + CH_3C(O)OC_5H_{11} \rightarrow CH_3C(O)NH{-}CH_2CH_2OH + C_5H_{11}OH$$
3

$$H_2NCH_2CH_2OH + 2CH_3C(O)OC_5H_{11} \rightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2NHC(O)CH_3 + 2C_5H_{11}OH$$
4

The pentyl acetate concentration consumed in the reaction is equal to the pentyl alcohol concentration:

$$C_{PAc,0} - C_{PAc} = C_{PA} - C_{PA,0}. \quad (1)$$

Then the current pentyl acetate concentration is:

$$C_{PAc} = C_{PA,0} - C_{PA} + C_{PAc,0}. \quad (2)$$

The total current amines concentration characterized by the total content of EA and AEA in the reaction mixture can be calculated by the formula:

$$C_{AN} = C_{EA} + C_{AEA}. \quad (3)$$

The amines' concentration is related to the amine number of the reaction mixture with equation:

$$C_{AN} = \frac{AN \cdot m}{36.5V}, \quad (4)$$

where AN is the amine number of the reaction mixture, mg HCl/g;
m is the mass of the reaction mixture, g;
V is the volume of the reaction mixture, cm^3;
36.5 is the molar mass of hydrochloric acid, g/mol.

Then the AEA concentration is:

$$C_{AEA} = C_{AN} - C_{EA}. \quad (5)$$

Given that

$$C_{PA} - C_{PA,0} = C_{AEA} + C_{HEA} + 2C_{AAEA} \quad (6)$$

and

$$C_{EA,0} - C_{EA} = C_{AEA} + C_{HEA} + C_{AAEA}, \quad (7)$$

the current concentration of AAEA is:

$$C_{AAEA} = (C_{PA} - C_{PA,0}) - (C_{EA,0} - C_{EA}), \quad (8)$$

and the current concentration of HEA is:

$$C_{HEA} = (C_{PA} - C_{PA,0}) - 2C_{AAEA} - C_{AEA}. \quad (9)$$

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 167-177

The value of the reaction rate constant ($l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ or $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) was determined by dividing the value of the effective reaction rate constant k_i ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ or s^{-1}) on the catalyst ion concentration (H^+, mol/l).

The activation enthalpy ($J \cdot mol^{-1}$) was calculated according to the equation:

$$\Delta H^{\neq} = E_A - R\overline{T}, \quad (10)$$

where EA is the reaction activation energy, $J \cdot mol^{-1}$; R is the molar gas constant, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; $\overline{T}$ = 393 K is the average reaction temperature, K^{-1}.

Activation entropy ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) was calculated according to the equation:

$$\Delta S^{\neq} = \frac{\Delta H^{\neq}}{\overline{T}} - R\ln\frac{k_B}{h} + R\ln\frac{k}{\overline{T}} = R\left(\ln k_0 - \ln\overline{T} - 24{,}76\right), \quad (11)$$

where k_B is the Boltzmann constant, $J \cdot K^{-1}$; h is the Planck constant, $J \cdot s^{-1}$; k is reaction rate constant, $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ or $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; k_0 is the pre-exponential factor of the reaction rate constant, $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ or $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [23].

The activation free energy ($J \cdot mol^{-1}$) was determined by the equation:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - \overline{T}\Delta S^{\neq}. \quad (12)$$

Experimental part

Previously obtained results of the reagents ratio and temperature influence on the indicators of ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin were used to calculate the reactions' kinetic indicators [21].

The content of the catalyst was 2.5 %wt. That corresponded to $4.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l of the H^+-ions concentration. The EA : PAc molar ratio was (0.9–1.5) : 1, and the PA initial content was 14.0–16.2%wt.

Fig. 1 shows the kinetic curves of the reagents' consumption and the reaction products' accumulation at different EA: PAc molar ratios. It is evident that N-(2-hydroxyethyl)acetamide is the final product of the process, and 2-aminoethyl acetate and 2-(acetylamino)ethyl acetate are intermediate products. A decrease in AEA and AAEA concentrations follows their accumulation in the process beginning. It indicates that the AEA formation precedes the AAEA accumulation (Fig. 1 a, b). The EA and PAc consumption is almost the same by the almost equimolar ratio of EA: PAc – 0.9: 1. With a significant excess of EA, the consumption of PA is higher. That indicates, first of all, 2-(acetylamino)ethyl acetate formation by PA and AEA interaction.

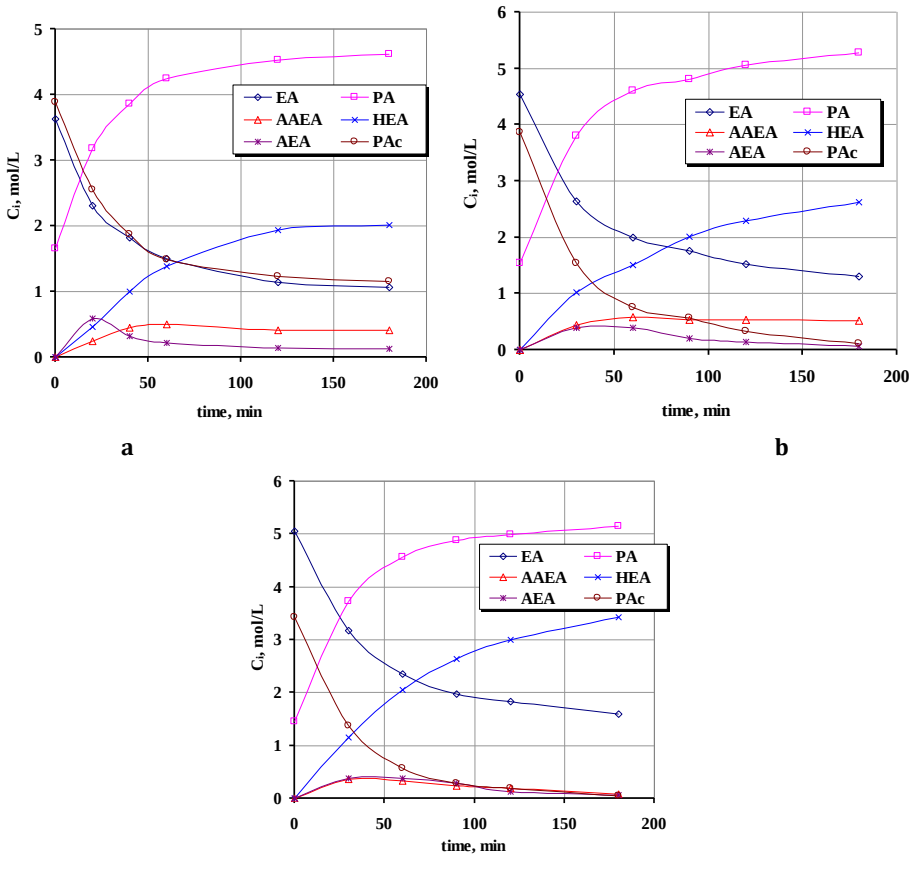


Fig. 1. Kinetic curves of reagents consumption and reaction products accumulation for different EA : AA ratios: a – 0.9 : 1; b – 1.25 : 1; c – 1.5 : 1. Temperature is 393 K

Another feature of this process is that a much lower AAEA concentration is observed at the highest EA excess. The AAEA concentration also decreases after reaching the maximum. It can be assumed that such changes are due to increased EA and AAEA reaction rate with the HEA formation. The HEA concentration naturally increases with an increase in EA excess.

Similar depends were at different temperatures of the EA and PAc interaction (Fig. 2). That confirms the earlier assumptions. With an increase in temperature at the EA: AA molar ratio of 1.5: 1, the EA and PAc consumption intensity generally increases. Simultaneously, the ester is consumed more intensively. That primarily affects the temporary increase in the intermediate product concentrations, namely 2-aminoethyl acetate and 2-(acetylamino)ethyl acetate. The intensity of HEA accumulation, respectively, is lower. The highest HEA concentration is reached at a temperature of 393 K.

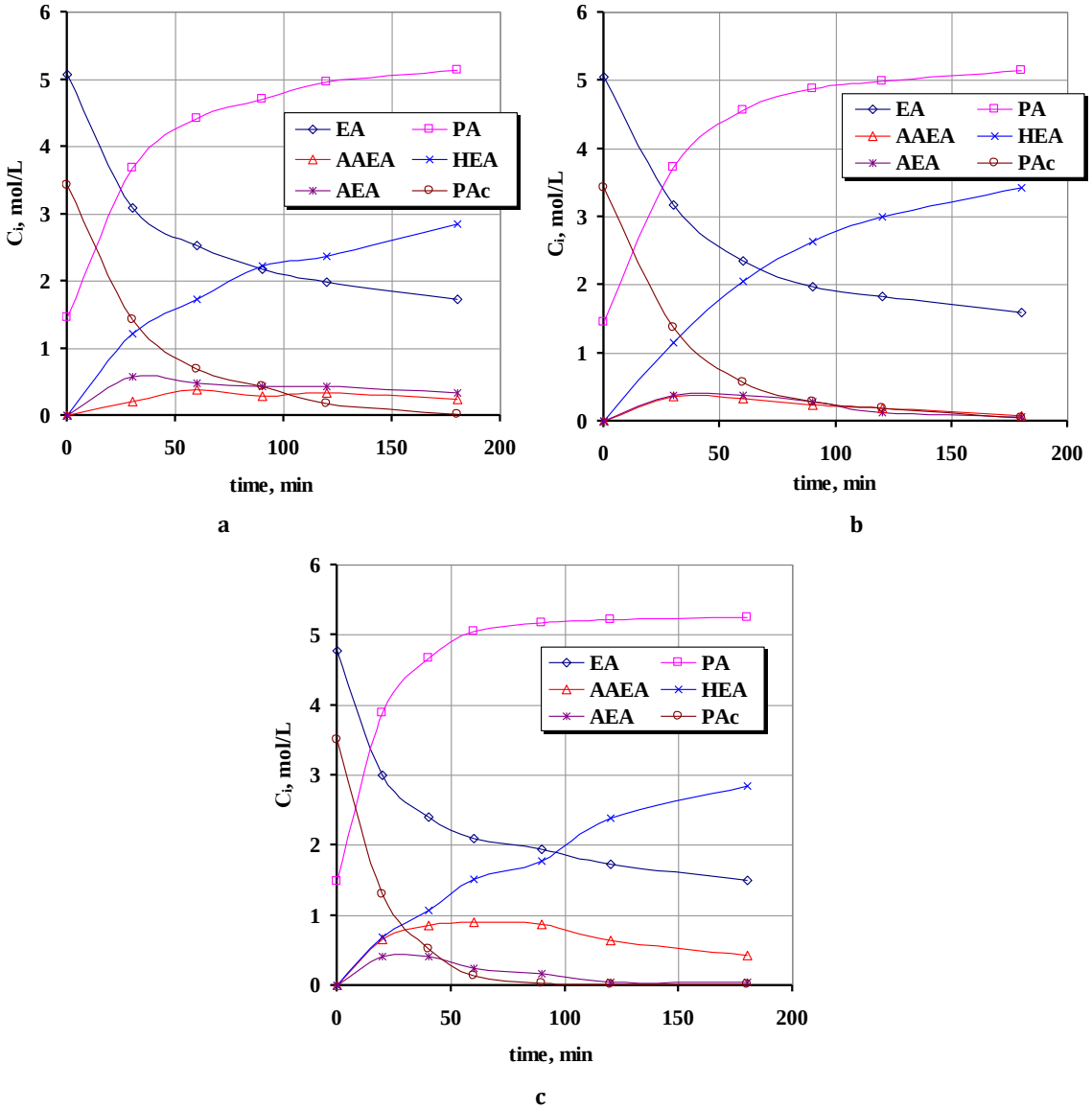


Fig. 2. Kinetic curves of reagents consumption and reaction products accumulation for different temperatures: a – 383 K; b – 393 K; in – 403 K. EA : PAc is 1.5 : 1 (mol.)

The kinetic model was designed to confirm the assumptions about the possible routes of reagents' consumption, and kinetic indicators were calculated.

Results and their discussion

To design the kinetic scheme of ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products, we assumed that the transesterification reactions between EA and PAc are reversible, and the aminolysis reactions are not reversible.

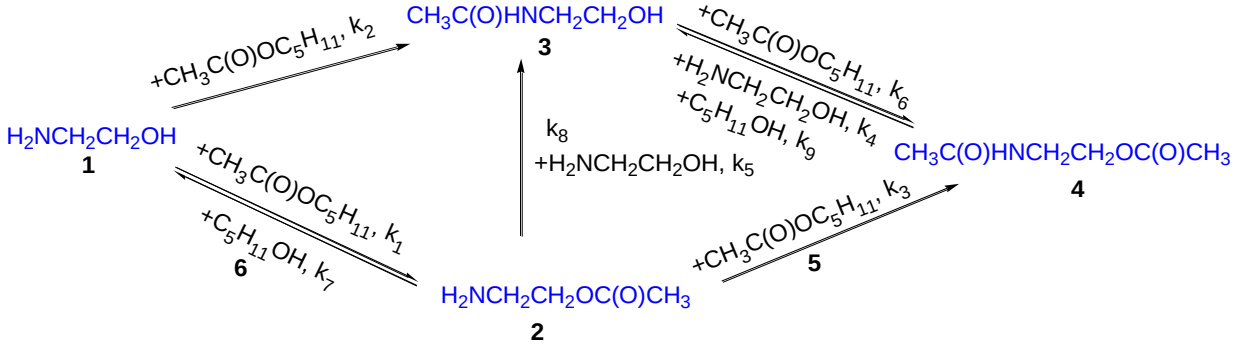
Aminolysis reactions were considered because of the 2-(acetylamino)ethyl acetate formation.

Also, O-N-acyl rearrangement of 2-aminoethyl acetate to N-(2-hydroxyethyl)acetamide through a cyclic intermediate was taken into account [24].

The mixing intensity increase of over 300 rpm does not affect the kinetic curves. Considering that the reaction occurs in stationary conditions, we can assume that the temperature of the cation exchange resin grains and the liquid medium is the same. Therefore is no mass and heat transfer resistance to the surface and to the internal matrix of the catalyst. Thus we considered the reactor contents as a homogeneous continuous medium and the reactions as quasi-homogeneous. This assumption allowed using constants related to the H^+ ions catalyst concentration.

Unfortunately, we could not establish each reagent order for this system of consecutive, parallel, reversible, and irreversible reactions provided the interaction of three reactive functional groups. Therefore, we accepted the first order for each reagent to simplify calculations. For these same reasons, we accepted the first order of the catalyst.

The following scheme of reactions between ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products was accepted:



Scheme 1. Kinetic scheme of ethanolamine and pentyl acetate interaction

According to this scheme, the reagents' consumption and the products' formation are described by the kinetic equations:

$$\frac{dC_{EA}}{d\tau} = -k_1C_{EA}C_{PAc} - k_2C_{EA}C_{PAc} - k_4C_{EA}C_{AAEA} - k_5C_{EA}C_{AEA} + k_7C_{AEA}C_{PA}, \quad (13)$$

$$\frac{dC_{PAc}}{d\tau} = -k_1C_{EA}C_{PAc} - k_2C_{EA}C_{PAc} - k_3C_{AEA}C_{PAc} - k_6C_{HEA}C_{PAc} + k_7C_{AEA}C_{PA}, \quad (14)$$

$$\frac{dC_{AEA}}{d\tau} = k_1C_{EA}C_{PAc} - k_3C_{AEA}C_{PAc} - k_5C_{EA}C_{AEA} - k_7C_{AEA}C_{PA} - k_8C_{AEA}, \quad (15)$$

$$\frac{dC_{HEA}}{d\tau} = k_2C_{EA}C_{PAc} + k_5C_{EA}C_{AEA} + 2k_4C_{EA}C_{AAEA} - k_6C_{HEA}C_{PAc} + k_8C_{AEA} + k_9C_{AAEA}C_{PA}, \quad (16)$$

$$\frac{dC_{AAEA}}{d\tau} = k_3C_{AEA}C_{PAc} - k_4C_{EA}C_{AAEA} + k_6C_{HEA}C_{PAc} - k_9C_{AAEA}C_{PA}, \quad (17)$$

$$\frac{dC_{PA}}{d\tau} = k_1C_{EA}C_{PAc} + k_2C_{EA}C_{PAc} + k_3C_{AEA}C_{PAc} + k_6C_{HEA}C_{PAc} - k_7C_{AEA}C_{PA} - k_9C_{AAEA}C_{PA}, \quad (18)$$

where $k_i = k_i^{'}C_{H^+}$, $k_i^{'}$ is the rate constant, $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ or $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; k_i is the effective rate constant; C_{H^+} is a H^+ ions concentration of the ion exchange resin, mol/l.

The system of these equations contains nine unknown reaction rate constants. Therefore, the solution was found by numerical integration using Euler's method, particularly by selecting appropriate constants values considering the experiments' results.

The values of the reaction rate constants were determined by iteration and considered acceptable if the value of δ calculated by the formula was minimal:

$$\delta = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{C_{i,exp} - C_{i,calc}}{C_{i,exp}}\right|,$$

where $C_{i,exp}$ and $C_{i,calc}$ are experimentally determined and calculated concentration value, mol/l; N is the number of definitions [25].

The calculated value of δ was 7.7 to 23.6 %.

Each determined effective reaction rate constant used in the kinetic equations is the product of the rate constant and the catalyst concentration. In particular, the H^+ ion

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 167-177

concentration for cation exchange resins is determined by their static exchange capacity value. From this reasoning, the value of the rate constants was calculated similarly to the paper [26]. The constants' values for the different reagents ratios and temperatures are given in table 1–2.

The high values of the rate constants (k_2, k_4, k_5) indicate the H^+ ions catalysis of the aminolysis reaction. This fact confirms the correctness of the assumption made about the aminolysis reactions evidence in the catalytic process.

Table 1

Rate constants of ethanolamine and pentyl acetate interaction for various reagent molar ratios. Confidence level – 95%

Indicator	Rate constants,								
	$l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$							$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
EA : PAc (mol.)	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^3$	$k_5 \cdot 10^4$	$k_6 \cdot 10^4$	$k_7 \cdot 10^4$	$k_8 \cdot 10^3$	$k_9 \cdot 10^4$
0.9 : 1	10.2	9.5	2.3	3.6	3.4	5.3	2.4	4.6	1.5
1.25 : 1	9.9	9.1	2.4	3.5	3.1	5.4	2.6	4.7	1.4
1.5 : 1	9.2	8.6	2.0	3.3	3.4	4.9	2.2	4.2	1.3
Average k_i	9.8	9.0	2.2	3.5	3.3	5.2	2.4	4.5	1.4
Relative error,%	16.3	16.7	12.9	17.6	13.8	7.2	0.2	9.5	17.6

Table 2

Rate constants of ethanolamine and pentyl acetate interaction under various temperatures

Indicator	Rate constants								
	$l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$							$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
T, K	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^4$	$k_5 \cdot 10^4$	$k_6 \cdot 10^4$	$k_7 \cdot 10^4$	$k_8 \cdot 10^3$	$k_9 \cdot 10^4$
383	8.0	8.4	1.9	3.0	1.8	3.6	1.1	2.3	0.9
393	10.2	9.5	2.3	3.6	3.4	5.3	2.4	4.6	1.5
403	19.4	10.8	3.9	5.9	5.9	14.7	3.4	6.6	2.2

The minimum value of the calculation relative error of the reaction rate constants for different molar ratios of EA : PAs is 0.2% (for k_7), and the maximum value of this error is 17.6% (for k_9) for the confidence level of 95% (table 1).

The calculated constants were used for modeling of the EA and PAc interaction process. An example of the reactant concentrations' change determined experimentally and calculated is shown in fig. 3. The close match of experimental points and kinetic curves testifies to the adequacy of the determined rate constant values for the proposed kinetic model of ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin.

Based on the reaction rate constants determined for the temperature range from 383 to 403 K, the pre-exponential factor and activation energy of the reactions for schema 1 were calculated using the Arrhenius equation (Fig. 4, Table 3).

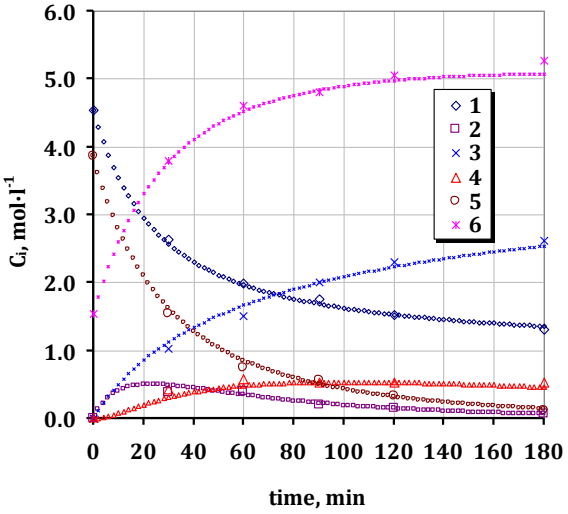


Fig. 3. Experimental points and kinetic curves (lines) of the ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin calculated according to the kinetic constants. The temperature is 383 K, and the EA : PAc ratio is 1.25 : 1 (mol.)

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 167-177

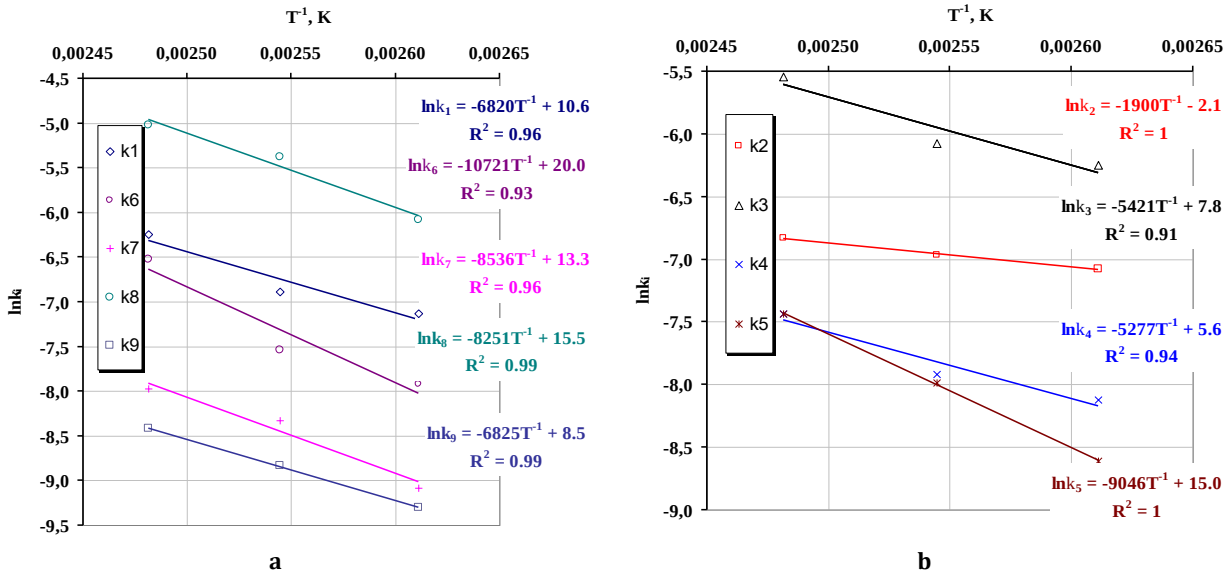


Fig. 4. Arrhenius plot of ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: a – aminolysis and O-N-acyl migration; b – transesterification

The lowest activation energy (15.8 kJ·mol^{-1}) is for the reaction between the EA and PAc with the N-(2-hydroxyethyl)acetamide formation, and the highest activation energy (89.1 kJ·mol^{-1}) is for the reaction between the HEA and PAc with the 2-(acetylamino)ethyl acetate formation. The activation energies of other reactions are from 43.9 to 75.2 kJ·mol^{-1}.

Also, according to equations (10–12), the activation thermodynamic indicators of reactions that occur by ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin were calculated (Table 3).

Table 3 also shows the absolute and relative errors of energy, enthalpy, entropy, and free activation energy calculations. The higher error of E_i and $\Delta H^{\neq}_i$ for the rate constant k_2 is caused by a much lower values of the energy and enthalpy activation of the reaction between ethanolamine and pentyl acetate formed N-(2-hydroxyethyl)acetamide.

Table 3

Activation and thermodynamic indicators of ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin

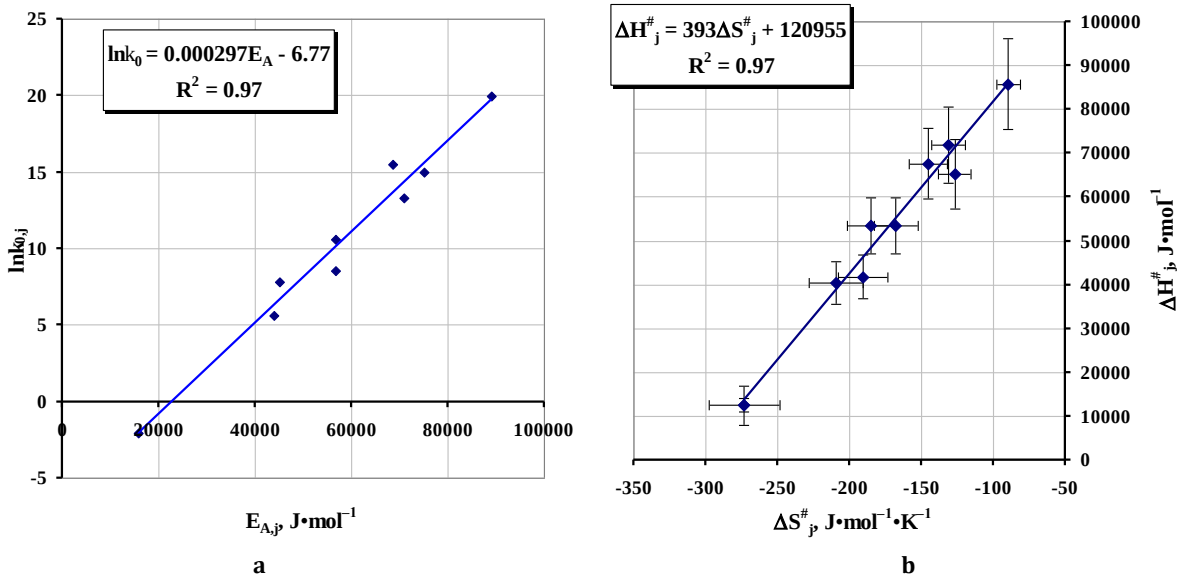
Indicator for k_i	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
$k_{0,i}$, l^2·mol^{-2}·s^{-1} or l·mol^{-1}·s^{-1}	4.0·10^4	1.2·10^{-1}	2.4·10^3	2.7·10^2	3.3·10^6	4.7·10^8	5.8·10^5	5.4·10^6	5.0·10^3
E_i·10^{-3}, J·mol^{-1}	55.9	15.8	45.0	44.0	75.3	89.1	71.0	68.6	56.7
$\Delta H^{\neq}_i$·10^{-3}, J·mol^{-1}	52.7	12.6	41.8	40.8	72.0	85.9	67.7	65.3	53.5
$\Delta S^{\neq}_i$, J·mol^{-1}·K^{-1}	-169	-273	-191	-208	-130	-42	-145	-126	-185
$\Delta G^{\neq}_i$·10^{-3}, J·mol^{-1}	119.2	119.8	116.7	122.5	123.1	121.0	124.8	115.1	126.0
$\Delta(E_i)$·10^{-3}, $\Delta(\Delta H^{\neq})$·10^{-3}, $\Delta(\Delta G^{\neq})$·10^{-3}, J·mol^{-1}	4.5	4.7	4.0	4.7	4.1	3.0	0.4	3.5	4.7
$\delta(E_i)$,%	8.0	28.9	8.9	10.7	5.5	3.4	0.6	5.0	8.3
$\delta(\Delta H^{\neq}_i)$,%	8.5	36.7	9.6	11.6	5.8	3.5	0.7	5.3	8.8
$\delta(\Delta S^{\neq}_i)$,%	6.9	4.3	5.3	5.7	8.1	8.5	0.8	6.9	6.5
$\Delta(\Delta G^{\neq}_i)$,%	3.7	3.7	3.4	3.8	3.3	2.5	0.4	3.0	3.7

Despite the visible compensation for high or low activation energies by corresponding values of pre-exponential factor logarithms (fig. 5 a), we did not find an isokinetic relationship for this set of reactions [11]. It is no single common point of the intersection of the lines in the coordinates $\ln k_i$ – T^{-1} (fig. 4).

Accordingly, we can assume that it is only a compensatory effect for reactions between ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products. This conclusion is confirmed by the plot $\Delta G_i^{\neq}/RT = f(\Delta H_i^{\neq})$ according to Exner [27, 28], as well as the calculation of error bars, the results of which are

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 167-177

shown in the diagram of the dependence $\Delta H_i^{\neq}$ = f($\Delta S_i^{\neq}$) (Fig. 5 b, and 6, Table 3) [29].



a b

Fig. 5. The preexponential factor logarithm vs. activation energy (a) and the activation enthalpy vs. activation entropy (b) of ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin

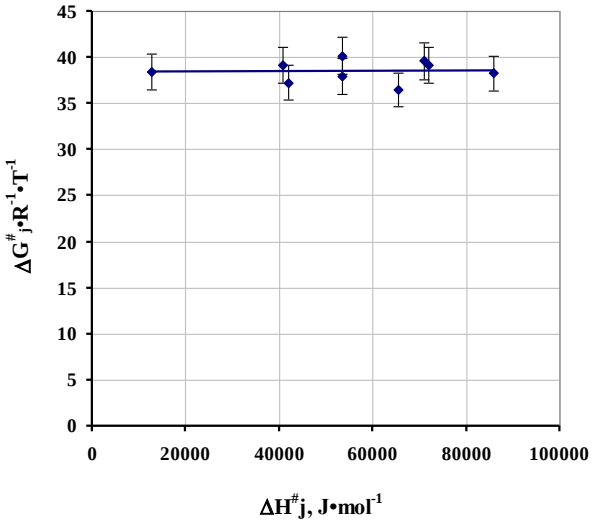


Fig. 6. Exner plot of the $\Delta G_j^{\neq} \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}$ value vs. activation enthalpy. The error bars are 5 %

Extrapolation of the lines shown in fig. 4 to the lower and higher temperatures reveals a significant number of intersections of Arrhenius curves describing the investigated reactions. It is the reason for the established linear dependence of $\ln k_0$–f(E_A) for all reactions involving ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products. The linearity of the dependence $\ln k_0$–f(E_A) can be explained by the local isokinetic effects of several groups of aminolysis, O-N-acyl migration, and transesterification reactions. These reactions involve structurally similar substances differed by one or another substituent. However, this statement needs more detailed research.

Based on the obtained results, we can assume that transesterification and aminolysis reactions are the basis of transformations involving ethanolamine, pentyl acetate, and their interaction products catalyzed by cation exchange. The separate groups of reactions obviously have a similar mechanism, and the proposed kinetic model adequately describes the process of obtaining alkanolamides, ester amines, and ester amides. Such a model can be used for modeling the *N*-(2-hydroxyetyl)acetamide manufacture from ethanolamine and pentyl acetate.

Conclusions

A scheme was developed for the interaction of ethanolamine, pentyl acetate, and the products of their interaction with the formation of N-(2-hydroxyethyl)acetamide as the final product in the reactions of aminolysis, O-N-acyl migration, and transesterification catalyzed by H-cation exchanger.

The determined values of the rate constants for the quasi-homogeneous reaction model confirmed the assumption about the actuality of the esters aminolysis by ethanolamine or pentyl alcohol catalyzed by H^+ ions.

It was established that the reaction of N-(2-hydroxyethyl)acetamide formation by pentyl acetate with ethanolamine aminolysis has the lowest activation energy (15.8 kJ·mol^{-1}), and the reaction of 2-(acetylamino)ethyl acetate formation by N-(2-hydroxyethyl)acetamide with pentyl acetate transesterification has the highest activation energy (89.1 kJ·mol^{-1}).

We assume the compensatory effect and the absence of an isokinetic relationship for the entire set of reactions.

References

[1] Mishra, S., Tyagi, V.K. (2007). Ester Quats: The Novel Class of Cationic Fabric Softeners. *J. Oleo Sci., 56*(6), 269–276. https://doi.org/10.5650/jos.56.269

[2] Petrosino, S., Iuvone, T., Di Marzo, V. (2010). N-palmitoyl-ethanolamine: Biochemistry and new therapeutic opportunities, *Biochimie, 92*, 724–727. https://doi.org/10.1016/j.biochi.2010.01.006

[3] Hansen, H. S., Diep, T. A. (2009). N-acylethanolamines, anandamide and food intake, *Biochem. Pharmacol., 78*, 553–560. https://doi.org/10.1016/j.bcp.2009.04.024

[4] Topilnytskyy, P., Romanchuk, V., Yarmola, T. (2018). Production of corrosion inhibitors for oil refining equipment using natural components, Chem. Chem. Technol., *2*(3), 400–404. https://doi.org/10.23939/chcht12.03.400].

[5] Dinesh, K., Amjad, A. (2015). Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst, *Fuel, 159*, 845–853. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.046

[6] Melnyk, S., Danyliuk, R., Melnyk, Yu., Reutskyy V. (2018). The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines, *Chem. Chem. Technol., 12*(1), 13–17. https://doi.org/10.23939/chcht12.01.013

[7] Wang, X., Wang, T., Wang, X. (2012). An Improved Method for Synthesis of N-stearoyl and N-palmitoylethanolamine, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, *89*, 1305–1313. https://doi.org/10.1007/s11746-012-2017-y.

[8] Wang, X., Chen, Y., Jin, Q., Huang, J., Wang, X. (2013). Synthesis of Linoleoyl Ethanolamide. *J. Oleo Sci., 62*(6), 427–433. https://doi.org/10.5650/jos.62.427

[9] Mahadevan, S., Venkatasubban, K. (2012). *WO Patent No 2012/148624 Al*. World Intellectual Property Organization, International Bureau.

[10] Markey, S. P., Dudding, T., Wang, T.-C. L. (2000). Base- and acid-catalyzed interconversions of O-acyl- and N-acyl-ethanolamines: a cautionary note for lipid analyses, *J. Lipid Res., 41*(4), 657–662. https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)32414-7

[11] Berčíková, M., Lád, J., Hrádková, I., Kumherová, M., Šmidrkal, J. (2021). Reaction of Fatty Acid Methyl Ester with Monoethanolamine and Diethanolamine, *Tenside Surfactants Detergents, 58*(4), 287–292. https://doi.org/10.1515/tsd-2020-2328

[12] Thabuis, C., Tissot-Favre, D., Bezelgues, J.-B., Martin, J.-C., Cruz-Hernandez, C., Dionisi, F., Destaillats F. (2008). Analysis of chemically synthesized oleoylethanolamide by gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr. A, 1202*, 216–219. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.008

[13] Peng, X. (2017). *PRC Patent Application No CN 106631859 A*. State Intellectual Property Office of the P.R.C.

[14] Ohshima, Y., Imoto, H., Fujiu A. (1997). *German Patent No DE 19648513 A1*. Deutshe Patentamt.

[15] Caldwell, N., Jamieson, C., Simpson, I., Tuttle T. (2013). 0rganobase-Catalyzed Amidation of Esters with Amino Alcohols, *Org. Lett., 15*(10), 2506–2509. https://doi.org/10.1021/ol400987p

[16] Movassaghi, M., Schmid M. A. (2005). *N*-Heterocyclic carbene-catalyzed amidation of unactivated esters with amino alcohols, *Org. Lett., 7*(12), 2453–2456. https://doi.org/10.1021/ol050773y

[17] Lei, X., Lu, W., Peng, Q., Li, H., Chen, T., Xu, S., Zhang, F. (2011). Activated MgAl-layered double hydroxide as solid base catalysts for the conversion of fatty acid methyl esters to monoethanolamides, *Appl. Cat. A: General, 399*, 87–92. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.042

[18] Chintareddy, V. R., Ho, H.-A., Sadow, A. D., & Verkade, J. G. (2011). Polymer-mounted N_3=P(MeNCH$_2$CH$_2$)$_3$N: a green, efficient and recyclable catalyst for room-temperature transesterifications and amidations of unactivated esters, *Tetrahedron Lett., 52*(49), 6523–6529. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.09.102

[19] Melnyk, Yu., Melnyk, S., Palyukh, Z., Dzinyak, B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2–C_4 in the presence of ionites. *East.-Eur. J. Enterp. Technol., 1/6*(94), 10–16. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.122938

[20] Trus, I, Gomelya, M., Tverdokhlib, M. (2021). Evaluation of the contribution of ion exchange in the process of demanganization with modified cation exchange resin KU-2-8, *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(4), 540–548. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.242561

[21] Melnyk, S., Danyliuk, R., Melnyk, Yu., Stadnytska, N. (2022). Study of the Pentyl Acetate and Ethanolamine Catalytic and Non-Catalytic Interaction. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 57*(3), 439–450.

[22] Melnyk, S., Dzinyak, B. (2015). Selectivity of formation and yield of dicarboxylic acid mono- and diesters under stationary conditions. *Chem. Chem. Technol., 9*(3), 325–332. https://doi.org/10.23939/chcht09.03.325

[23] Schmid R., Sapunov V. N. (1982). [*Non-formal Kinetics: in Search for Chemical Reaction Pathways*]. Weinheim: Verlag Chemie.

[24] Dudding, T., Wang, T. C. (2000). Base- and acid-catalyzed interconversions of O-acyl- and N-acyl-ethanolamines: a cautionary note for lipid analyses, *J. Lipid Res., 41*(4), 657–662. https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)32414-7

[25] Glavan, D., Gremasco, Y., Gomes Mantovani, A. C., Bona, E., Killner, M., Borsato, D. (2020). Kinetic study of the transesterification reaction by artificial neural networks and parametric particle swarm optimization, *Fuel, 267*, 1172218. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117221

[26] Melnyk, S. R., Khlibkevych, U. I., Melnyk, Y. R., Mahorivska, H. Ya. (2021). Kinetic research and modeling of benzoic acid esterification process, *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(4), 559–569. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.241445

[27] Exner, O. (1997). How to get wrong results from good experimental data: a survey of incorrect application of regression, *J. Phys. Org. Chem*, 10, 797–813. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199711)10:11<797::AID-PCA951>3.0.CO;2-K

[28] Cornish-Bowden A. (2017). Enthalpy–entropy compensation and the isokinetic temperature in enzyme catalysis, *Biosci*. *42*(4), 665. https://doi.org/10.1007/s12038-017-9719-0

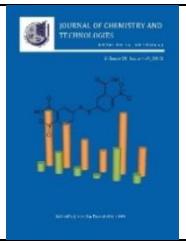
[29] Liu L., Guo Q.-X. (2001). Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy−Entropy Compensation. *Chem. Rev.*, *101*(3), 673–695. https://doi.org/10.1021/cr990416z

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 178-185

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 536.7

IMPROVED THERMODYNAMIC CYCLE OF A STEAM TURBINE PLANT

Georg K. Lavrenchenko[1], Alexey G. Slinko[2], Artem S. Boychuk[2], Vitalii M. Halkin[2], Serhii V. Kozlovskyi[2]

[1] LLC «Institute of Low Temperature Energy Technologies», POB 188, Odessa, 65026, Ukraine

[2] Odessa National Maritime University, 34 Mechnikova str., Odesa, 65029, Ukraine.

Received 28 February 2023; accepted 25 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

In modern steam turbine installations, steam is superheated in an isobaric process. As is known from technical thermodynamics, when the working fluid is heated from a given state to the same temperature, the heat in the isobaric process is greater than the heat of the isochoric one. In addition, the expansion of the working fluid during the isobaric process of heat supply is harmful, since in this case no external work is performed, that is, the main property of the working fluid is lost – its physical expansion in order to obtain external mechanical work. In an isochoric process, steam, like a mechanical spring, accumulates more mechanical energy at a lower cost of heat. Therefore, it is proposed in steam turbine plants that both primary superheating and subsequent steam superheating processes be carried out isochorically. Comparative calculations of the characteristics of steam turbine installation, operating according to the Rankine cycle with primary superheated steam up to a pressure of 6.0 MPa and a temperature of 600 °C, at a steam pressure in the condenser of 0.004 MPa, with the characteristics of an installation with an isochoric steam superheating process with the same initial data, showed significant energy and economic advantages of the latter in comparison with basic. So, with a lower fuel consumption in the modified installation (by 10.1 %), its specific work increased by 3.9 %, and thermal efficiency – by 11.2 %. Even more significant energy and economic advantages have a modified STP with one additional reheat of steam: with a lower fuel consumption by 15.9 %, the specific work increased by 6.8 %, and the thermal efficiency increased by 18.8 %. Due to the smaller volumes of steam at the end of the expansion, the weight and size parameters of the turbines and the condenser of the modified unit are reduced by 5.2 % compared to the base unit. Considering the above conclusions and the scale of use of STP at modern power plants, where up to ten intermediate steam reheats are used, the proposed modernization of their thermodynamic cycles guarantees even greater energy and economic effects.

Keywords: thermodynamic cycle; isobaric and isochoric steam superheating processes; steam turbine plant; plant modification; performance indicators.

УДОСКОНАЛЕНИЙ ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ЦИКЛ ПАРОТУРБІННОЇ УСТАНОВКИ

Георгій К. Лавренченко[1], Олексій Г. Слинько[2], Артем С. Бойчук[2], Віталій М. Галкін[2], Сергій В. Козловський[2]

[1]ТОВ «Інститут низькотемпературних енерготехнологій», а/с 188, Одеса, 65026, Україна,

[2]Одеський національний морський університет, вул. Мечникова, 34, Одеса, 65029, Україна

Анотація

У сучасних паротурбінних установках пара перегрівається в ізобарному процесі. Як відомо з технічної термодинаміки, за нагрівання робочого тіла від заданого стану до однакової температури, теплота за ізобарного процесу більша, ніж за ізохорного. Крім того, розширення робочого тіла в ізобарному процесі підведення тепла є шкідливим, оскільки не виконується зовнішня робота і втрачається фізичне розширення з метою отримання зовнішньої механічної роботи. В ізохорному процесі пара, подібно до механічної пружини, накопичує більше механічної енергії за менших витрат теплоти. Тому в паротурбінних установках пропонується як первинний перегрів, так і подальші процеси перегріву пари здійснювати ізохорно. Порівняльні розрахунки характеристик паротурбінної установки, що працює за циклом Ренкіна з первинним перегрівом пари до тиску 6.0 МПа і температури 600 °С (тиск пари в конденсаторі 0.004 МПа) з характеристиками установки з ізохорним процесом перегріву пари за тих самих вихідних даних, показали значні енергетичні та економічні переваги останньої в порівнянні з базовою. Так, за менших витратах палива в модифікованій установці (на 10.1 %) її питома робота зросла на 3.9 %, а тепловий ККД – на 11.2 %. Ще суттєвіші енергетичні та економічні переваги має модифікована ПТУ з одним додатковим підігрівом пари: за меншої витраті палива на 15.9 % питома робота зросла на 6.8 %, а тепловий ККД – на 18.8 %. Завдяки меншим об'ємам пари в кінці розширення масогабаритні параметри турбін і конденсатора модифікованої установки зменшуються на 5.2 % порівняно з базовою установкою. Враховуючи наведені вище висновки та масштаби використання ПТУ на сучасних електростанціях, де використовується до десяти проміжних пароперегрівів, запропонована модернізація їх термодинамічних циклів гарантує ще більший енергетичний та економічний ефекти.

Ключові слова: термодинамічний цикл; ізобарний і ізохорний процеси перегріву пари; паротурбінна установка; модифікація установки; показники ефективності.

**Corresponding author: e-mail address: nemio@ukr.net*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.274768

Journal of Chemistry and Technologies, 2022, *31*(1), 178-185

Introduction.

Steam turbine plants remain the basis of the energy sector for converting thermal energy into electrical energy, therefore any improvement of them, and even more so of their base – thermodynamic cycles – is relevant. As is known, most STP operate according to the thermodynamic Rankine cycle on superheated steam. The formation and superheating of steam in this cycle is carried out at a constant pressure [1; 2]. A distinctive feature of the isobaric process in comparison with the isochoric process of heat supply is the premature expansion of steam during its formation and overheating, for which part of the supplied heat is spent [3–8]. Therefore, the isobaric process of heat supply, in comparison with the isochoric process, has a dual disadvantage in terms of converting heat into mechanical energy: additional heat consumption and undesirable (premature) expansion of the working fluid outside the mechanism for converting its potential energy (compressed spring) into kinetic energy [9–14]. Therefore, in all heat-to-work converters, it is desirable to replace the isobaric process of heat supply with an isochoric one. An example of such a replacement of the isobaric process of steam overheating by an isochoric process in the thermodynamic cycle of steam turbine plants operating according to the Rankine cycle (the basic cycle of steam power engineering) is considered in this paper [15–17].

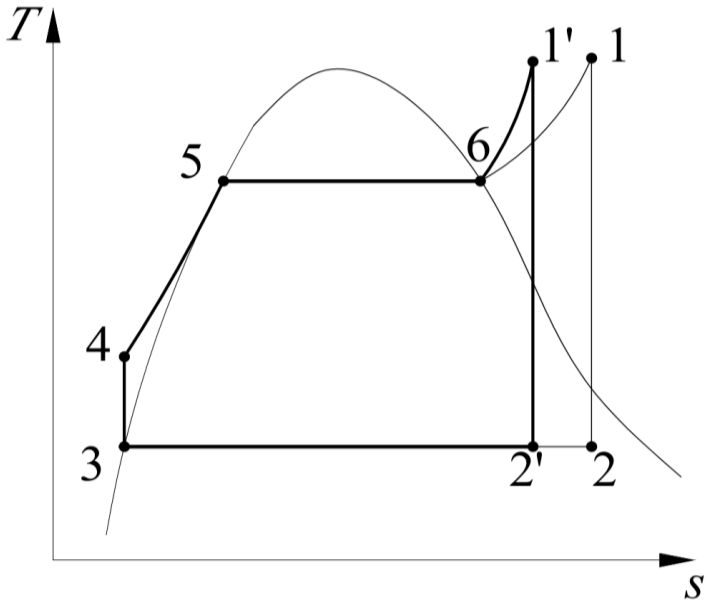


Fig. 1. Joint image of thermodynamic Rankine cycles of STP on superheated steam with isobaric (1-2-3-4-5-6-1) and isochoric (1′-2′-3-4-5-6-1′) steam superheating processes

Modified thermodynamic Rankine cycle on superheated steam with isochoric process of steam superheating. On Figure 1 shows together the thermodynamic cycles of the basic Rankine cycle (with an isobaric steam superheating process in a steam boiler) – 1-2-3-4-5-6-1, and the modified Rankine cycle (with an isochoric steam superheating process) – 1′-2′-3-4-5-6-1′. The compared cycles are constructed at the same temperatures of cold and hot heat sources and differ only in steam overheating processes: 6-1 - is an isobaric process, 6-1′ – is an isochoric process [18–23].

Comparative calculations were made for the STP cycle with the parameters of steam entering the turbine blades: pressure – 6.0 MPa and temperature – 600 °C. Steam condensation pressure – 0.004 MPa [24; 25].

The thermodynamic properties of water and water vapor at the characteristic points of the considered cycles were determined using the REFPROP program [2] and are given in Table 1.

Table 1

Thermodynamic properties of water and steam at characteristic points of thermodynamic Rankine cycles on superheated steam (basic and modified)

points	*t*,°C	*p*, *MPa*	ρ, *kg/m³*	*u*, *kJ/kg*	*h*, *kJ/kg*	*s*, *kJ/(kg·K)*
1	600	6.0	15.322	3267.7	3658.7	7.1693
2	28.96	0.004	0.034298	2043.1	2159.7	7.1693
3	28.96	0.004	995.92	121.38	121.39	0.42239
4	29.09	6.0	998.54	121.39	127.40	0.42239
5	275.59	6.0	758.00	1206.0	1213.9	3.0278

Continued table 1

6	275.59	6.0	30.818	2589.9	2784.6	5.8901
1′	600	11.72	30.818	3230.9	3611.2	6.8183
2′	28.96	0.004	0.03618	1943.1	2053.7	6.8183

Using tabular data, the following characteristics of the energy and economic efficiency of cycles are calculated [3-5].

The specific amount of heat supplied in the cycle:
– Rankine

$$q_1^R = h_1 - h_4 = 3658.7 - 127.40 = 3531.3\ kJ/kg\ ;$$

– in the modified Rankine cycle

$$q_1^{mR} = (h_6 - h_4) + (u_1 - u_6) = (2784.6 - 127.4) + (3230.9 - 2589.9) = 3298.2\ kJ/kg.$$

Reducing the specific amount of heat supplied in the modified cycle:

$$\delta q_1 = \frac{q_1^{mR} - q_1^R}{q_1^R} \cdot 100 = \frac{3298.2 - 3531.3}{3531.3} \cdot 100 = -6.6\ \%.$$

The amount of heat removed to the environment in the cycle:
– Rankine

$$q_2^R = h_2 - h_3 = 2159.7 - 121.39 = 2038.31\ kJ/kg\ ;$$

– in the modified Rankine cycle

$$q_2^{mR} = h_{2'} - h_3 = 2053.7 - 121.39 = 1932.31\ kJ/kg.$$

Reducing the specific amount of heat removed in the modified cycle:

$$\delta q_2 = \frac{q_2^{mR} - q_2^R}{q_2^R} \cdot 100 = \frac{1932.31 - 2038.31}{2038.31} \cdot 100 = -5.2\ \%.$$

Specific work done in a cycle:
– Rankine

$$l^R = h_1 - h_2 = 3658.7 - 2159.7 = 1499.0\ \ kJ/kg\ ;$$

– in the modified Rankine cycle

$$l^{mR} = h_{1'} - h_{2'} = 3611.2 - 2053.7 = 1557.5\ \ kJ/kg.$$

Increasing specific work:

$$\delta l = \frac{l^{mR} - l^R}{l^R} \cdot 100 = \frac{1557.5 - 1499.0}{1499.0} \cdot 100 = -3.9\ \%.$$

Thermal cycle efficiency:
– Rankine

$$\eta_t^R = \frac{l^R}{q_1^R} = \frac{1499}{3531.1} = 0{,}4245;$$

– modified Rankine cycle

$$\eta_t^{mR} = \frac{l^{mR}}{q_1^{mR}} = \frac{1557.5}{3298.2} = 0.4722.$$

Increasing thermal efficiency in a modified cycle:

$$\delta\eta_t = \frac{\eta_t^{mR} - \eta_t^R}{\eta_t^R} \cdot 100 = \frac{0.4722 - 0.4245}{0.4245} \cdot 100 = 11.2\ \%.$$

Specific (per 1 kWh of energy) costs:
- steam

$$d^R = \frac{3600}{l^R} = \frac{3600}{1499} = 2.402\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

$$d^{mR} = \frac{3600}{l^{mR}} = \frac{3600}{1557.5} = 2.311\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

– heat

$$Q_1^R = \frac{3600}{\eta_t^R} = \frac{3600}{0.4245} = 8480.6\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

$$Q_1^{mR} = \frac{3600}{\eta_t^{mR}} = \frac{3600}{0.4722} = 7623.9\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

– fuel

$$b^R = \frac{3600}{Q_{\text{H}}^P \eta_t^R} = \frac{3600}{40 \cdot 10^3 \cdot 0.4245} = 0.2120 \ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

$$b^{mR} = \frac{3600}{Q_{\text{H}}^P \eta_t^{mR}} = \frac{3600}{40 \cdot 10^3 \cdot 0.4722} = 0.1906 \ \frac{kg}{kW \cdot h}.$$

Relative decrease in used:

- steam

$$\delta d = \frac{d^{mR} - d^R}{d^R} \cdot 100 = \frac{2.311 - 2.402}{2.402} \cdot 100 = -3.8 \ \%;$$

– heat

$$\delta Q_1 = \frac{Q_1^{mR} - Q_1^R}{Q_1^R} \cdot 100 = \frac{7623.9 - 8480.6}{8480.6} \cdot 100 = -10.1 \ \%;$$

– fuel

$$\delta b = \frac{b^{mR} - b^R}{b^R} \cdot 100 = \frac{0.1906 - 0.2120}{0.2120} \cdot 100 = -10.1 \ \%.$$

For the convenience of analyzing the performed comparative calculations of the compared cycles, we summarize their results in Table 2.

Table 2

Comparison of the main efficiency characteristics of the basic Rankine cycle on superheated steam and hot and cold heat sources modified at the same temperatures

No.	Characteristics	Rankine cycle	Modified Rankine cycle	Relative change in characteristic *),%
1	Specific heat input in cycle q_1, *kJ/kg*	3531.3	3298.2	–6.6
2	Specific heat removed in cycle q_2, *kJ/kg*	2038.31	1932.31	–5.2
3	Specific work in the cycle *l, kJ/kg*	1499.0	1557.5	+3.9
4	Thermal efficiency, η_t	0.4245	0.4722	+11.2
5	Specific steam consumption *d, kg/(kW·h)*	2.402	2.311	–3.8
6	Specific heat consumption Q_1, *kJ/(kW·h)*	8480.6	7623.9	–10.1
7	Specific fuel consumption *b, kg/(kW·h)*	0.2120	0.1906	–10.1

*) a negative value of the characteristic deviation means that it has decreased in the modified cycle, a positive value means that it has increased.

Analyzing the tabular data, we can draw an unambiguous conclusion:

– by replacing the isobaric process of steam superheating with isochoric, one can:

– with lower fuel consumption (10.1 %), increase the specific work of the STP cycle by 3.9 % and increase the thermal efficiency by 11.2 %;

– reduce the weight and size parameters of the condenser turbine by 5.2 %.

Thermodynamic Rankine cycles with one additional steam superheat. Figure 2 shows together the thermodynamic cycles of the basic Rankine cycle withone intermediate isobaric steam superheating process – 1-7-8-9-3-4-5-6-1, and the modified cycle with isochoric steam superheating processes – 1′-7-8′-9'-3-4-5-6-1'. The compared cycles are considered at the same temperatures of cold and hot heat sources and intermediate steam superheating, but differ in steam superheating processes: 6-1 and 7-8 are isobaric processes, 6-1' and 7'-8' are isochoric processes.

The thermodynamic properties of water and water vapor at the characteristic points of the compared cycles were determined using the REFPROP program [2] and are given in Table 3.

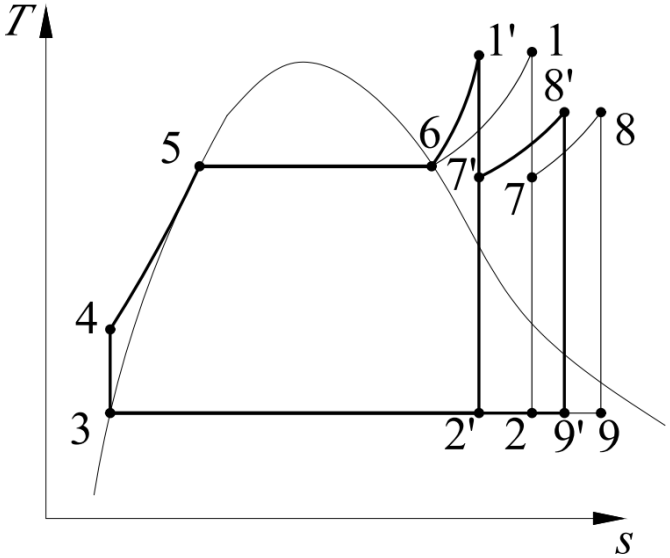


Fig. 2. Joint image of thermodynamic cycles of STP with isobaric (1-7-8-9-3-4-5-6-1) and isochoric (1′-7′-8′-9′-3-4-5-6-1′) steam overheating processes

Table 3

Thermodynamic properties of water and steam at characteristic points of thermodynamic cycles of STP with isobaric (1-7-8-9-3-4-5-6-1) and isochoric (1′-7′-8′-9′-3-4-5-6-1′) steam overheating processes

points	*t*,°C	*p, MPa*	ρ, *kg/m³*	*u, kJ/kg*	*h, kJ/kg*	*s, kJ/(kg·K)*
1	600	6.0	15.322	3267.7	3658.7	7.1693
2	28.96	0.004	0.034298	2043.1	2159.7	7.1693
3	28.96	0.004	995.92	121.38	121.39	0.42239
4	29.09	6.0	998.54	121.39	127.40	0.42239
5	275.59	6.0	758.00	1206.0	1213.9	3.0278
6	275.59	6.0	30.818	2589.9	2784.6	5.8901
7	168.37	0.3	1.5046	2600.8	2800.2	7.1693
8	560	0.3	0.78152	3232.4	3616.3	8.4886
9	28.96	0.004	0.028512	2418.0	2558.3	8.4886
1′	600	11.72	30.818	3230.9	3611.2	6.8183
2′	28.96	0.004	0.03618	1943.1	2053.7	6.8183
7′	133.52	0.3	1.7063	2478.6	2654.4	6.8183
8′	560.00	0.6537	1.7063	3230.1	3613.2	8.1263
9′	28.96	0.04	0.030038	2315.7	2448.8	8.1263

Using the tabular data, the following characteristics of the STP with one intermediate steam reheat were calculated.

The specific amount of heat supplied in the cycle:

– Rankine

$$q_1^R = (h_{1'} - h_4) + (h_{8'} - h_7) = (3658.7 - 127.40) + (3616.3 - 2800.2) = 4347.4\ kJ/kg;$$

– in the modified Rankine cycle

$$q_1^{mR} = (h_6 - h_4) + (u_{1'} - u_6) + (u_{8'} - u_{7'}) = (2784.6 - 127.40) + (3230.9 - 2589.9) + +(3230.1 - 2478.6) = 4049.7\ kJ/kg.$$

Reducing the specific amount of heat supplied in the modified cycle:

$$\delta q_1 = \frac{q_1^{mR} - q_1^R}{q_1^R} \cdot 100 = \frac{4049.7 - 4347.4}{4347.4} \cdot 100 = -6.8\ \%.$$

The amount of heat removed to the environment in the cycle:

– Rankine

$$q_2^R = h_9 - h_3 = 2558.3 - 121.39 = 2436.9\ kJ/kg;$$

– in the modified Rankine cycle

$$q_2^{mR} = h_{9'} - h_3 = 2448.8 - 121.39 = 2327.41\ kJ/kg.$$

Reducing the specific amount of heat removed in the modified cycle:

$$\delta q_2 = \frac{q_2^{mR} - q_2^R}{q_2^R} \cdot 100 = \frac{2327.41 - 2436.9}{2436.9} \cdot 100 = -4.5\ \%.$$

Specific work done in a cycle:

– Rankine

$$l^R = (h_1 - h_7) + (h_8 - h_9) = (3658{,}7 - 2800{,}2) + (3616{,}3 - 2558{,}3) = 1916{,}5\ kJ/kg;$$

– in the modified Rankine cycle

$$l^{mR} = (h_{1'} - h_{7'}) + (h_{8'} - h_{9'}) = (3611{,}2 - 2654{,}4) + (3613{,}2 - 2448{,}8) = 2121{,}2\ kJ/kg.$$

Increasing the specific work obtained in the modified cycle:

$$\delta l = \frac{l^{mR} - l^R}{l^R} \cdot 100 = \frac{2121.2 - 1916.5}{1916.5} \cdot 100 = 6.8\ \%.$$

Thermal cycle efficiency:

– Rankine:

$$\eta_t^R = \frac{l^R}{q_1^R} = \frac{1916.5}{4347.4} = 0.4408;$$

– modified Rankine cycle

$$\eta_t^{mR} = \frac{l^{mR}}{q_1^{mR}} = \frac{2121.2}{4049.7} = 0.5238.$$

Increasing thermal efficiency in a modified cycle:

$$\delta\eta_t = \frac{\eta_t^{mR} - \eta_t^R}{\eta_t^R} \cdot 100 = \frac{0.5238 - 0.4408}{0.4408} \cdot 100 = 18.8\ \%.$$

Specific (per 1 kWh of energy) costs:

- steam

$$d^R = \frac{3600}{l^R} = \frac{3600}{1916.5} = 1.8784\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

$$d^{mR} = \frac{3600}{l^{mR}} = \frac{3600}{2121{,}2} = 1{,}6972\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

– heat

$$Q_1^R = \frac{3600}{\eta_t^R} = \frac{3600}{0.4408} = 8166.97\ \frac{kJ}{kW \cdot h};$$

$$Q_1^{mR} = \frac{3600}{\eta_t^{mR}} = \frac{3600}{0.5238} = 6872.85\ \frac{kJ}{kW \cdot h};$$

– fuel

$$b^R = \frac{3600}{Q_{\text{H}}^P \eta_t^R} = \frac{3600}{40 \cdot 10^3 \cdot 0.4408} = 0.2042\ \frac{kg}{kW \cdot h};$$

$$b^{mR} = \frac{3600}{Q_{\text{H}}^P \eta_t^{mR}} = \frac{3600}{40 \cdot 10^3 \cdot 0.5238} = 0.1718\ \frac{kg}{kW \cdot h}.$$

Relative reduction:

– used steam

$$\delta d = \frac{d^{mr} - d^R}{d^R} \cdot 100 = \frac{1.6972 - 1.8784}{1.8784} \cdot 100 = -9.6\ \%;$$

– heat input Q_1

$$\delta Q_1 = \frac{Q_1^{mr} - Q_1^R}{Q_1^R} \cdot 100 = \frac{6872.85 - 8166.97}{8166.97} \cdot 100 = -15.8\ \%;$$

– consumed fuel

$$\delta b = \frac{b^{mr} - b^R}{b^R} \cdot 100 = \frac{0.1718 - 0.2042}{0.2042} \cdot 100 = -15.9\ \%.$$

For the convenience of analyzing the results of the comparative calculations of the compared cycles, their most important characteristics are in Table 4.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 178-185

Table 4

Comparison of the main characteristics of the efficiency of the basic Rankine cycles of STP with one and two steam superheats and the corresponding modified cycles at the same temperatures of hot and cold heat sources and the temperature and pressure of the intermediate steam superheat

No	Characteristics	Rankine cycle		Modified Cycle	
		with one superheating	with two superheating	with one superheating	with two superheating
1	Specific heat input in cycle q_1, *kJ/kg*	3531	4347	3298	4050
2	Specific heat removed in cycle q_2, *kJ/kg*	2038	2437	1932	2327
3	Specific work in the cycle *l*, *kJ/kg*	1499	1917	1558	2121
4	Thermal efficiency, η_t	0.4245	0.4408	0.4722	0.5238
5	Specific steam consumption *d*, *kg/(kW·h)*	2.402	18784	2.311	1.6972
6	Specific heat consumption Q_1, *kJ/(kW·h)*	8481	8167	7624	6873
7	Specific fuel consumption *b*, *kg/(kW·h)*	0.2120	0.2042	031906	0.1718
8*	Relative change in the specific heat input in the cycle δq_1,%	–	–	-6.6	-6.8
9*	Relative change in the specific heat removed in the cycle δq_2,%	–	–	-5.2	-4.5
10*	Relative change in specific work in the cycle δl,%	–	–	3.9	6.8
11*	Relative change in thermal efficiency $\delta\eta_t$,%	–	–	11.2	18.8
12*	Relative change in specific steam consumption δd,%	–	–	-3.8	-9.6
13*	Relative change in specific heat consumption δQ_1,%	–	–	-10.1	-15.8
14*	Relative change in specific fuel consumption δb,%	–	–	-10.1	-15.9

*) Characteristic deviations are calculated relative to the corresponding characteristic of the corresponding Rankine cycle(No. 8-14): a negative value of the characteristic deviation means that it has decreased in the modified cycle, a positive value means that it has increased.

Analyzing the tabular data, we can draw an unambiguous conclusion:

– by replacing the isobaric process of steam superheating with isochoric, one can:

– for a unit with one steam superheat at lower fuel consumption (10.1 %), increase the specific work of the STP cycle by 3.9 % and increase the thermal efficiency by 11.2 %;

– for an installation with two steam superheats at a lower fuel consumption (15.9 %), increase the specific work by 6.8 % and increase the thermal efficiency by 18.8 %

– reduce the weight and size parameters of the turbines and the condenser by approximately 5.2 %.

Conclusion

Taking into account the conclusions above and the scale of use and capacity of the STP used at modern power plants, the proposed modernization of them promises a huge economic effect.

References

[1] Kirillin V.A., Sychev, V.V., Sheindlin, A.E. (2016). [*Technical thermodynamics*]. Publishing House MEI. (In Russian).

[2] Lemmon, E.W, Huber, M.L, McLinden, M.O. (2007). *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties*. REFPROP, Version 8.0. Gaithersburg.

[3] Vasserman, O.A., Slinko, O.G. (2019). [*Technical thermodynamics and heat transfer*]. Odessa: Phoenix. (In Russian).

[4] Vasserman, O.A., Slinko, O.G., Shutenko, M.A. (2020). [*Innovative thermodynamic cycles of power plants*]. Odessa: Phoenix (In Russian).

[5] Vasserman, O.A., Slynko, O.G. (2018). [Improving the efficiency of steam turbine installations]. *Tekhnicheskie Gazy – Industrial gases, 1*, 39–42. (In Russian).

[6] Laux, Ch., Gotter, A., Eckert, F., Neef, M. (2022). Experimental results of a low-pressure steam Rankine cycle with a novel water lubricated radial inflow turbine for the waste heat utilization of internal combustion engines. Energy Conversion and Management, 271, 116265. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116265

[7] Elahi, A. E., Mahmud, T., Alam, M., Hossain, J., Biswas, B. N. (2022). Exergy analysis of organic Rankine cycle for waste heat recovery using low GWP refrigerants. International Journal of Thermofluids, 16, 100243. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2022.100243

[8] Kasaeian, A., Shamaeizadeh, A., Jamjoo, B. (2022). Combinations of Rankine with ejector refrigeration cycles: Recent progresses and outlook. *Applied Thermal Engineering, 211*, 118382. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118382

[9] Köse, Ö., Koç, Y., Yağli, H. (2022). Is Kalina cycle or organic Rankine cycle for industrial waste heat recovery applications? A detailed performance, economic and environment based comprehensive analysis. *Process Safety and Environmental Protection, 103*, 421–437. https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.041

[10] Reshaeel, M., Javed, A., Jamil, A., Ali, M., Mahmood, M., Waqas, A. (2022). Multiparametric optimization of a reheated organic Rankine cycle for waste heat recovery based repowering of a degraded combined cycle gas turbine power plant. *Energy Conversion and Management, 254*, 115237. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115237

[11] Kalan, A. Sh., Heidarabadi, Sh., Khaleghi, M., Ghiasirad, H. (2023). Biomass-to-energy integrated trigeneration system using supercritical CO_2 and modified Kalina cycles. *Energy and exergy analysis. Energy, 270*, 126845. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126845

[12] Akimoto, R., Yamaki, T., Nakaiwa, M., Matsuda K. (2021). Evaluation of a power generation system that integrates multiple Kalina cycles and absorption heat pumps. *Case Studies in Thermal Engineering, 20,* 101363. https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101363

[13] Devi Parvathy, S., Varghese, J. (2021). Energy analysis of a Kalina cycle with double turbine and reheating. *Materials Today: Proceedings, 47*(15), 5045–5051. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.636

[14] Roeinfard, N., Moosavi, A. (2022). Thermodynamic analysis and optimization of the organic Rankine and high-temperature Kalina cycles for recovering the waste heat of a bi-fuel engine. *Fuel, 322*, 124174. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124174

[15] Zhang, Sh., Hao, X., Chen, Ya., Wu, J. (2021). Thermodynamic study on power and refrigeration cogeneration Kalina cycle with adjustable refrigeration temperature. *International Journal of Refrigeration, 131*, 706-713. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.05.014

[16] Shifan Yang, Fang Fang, Yaping Chen, Jiafeng Wu, Shaobo Zhang (2021). Study on approaches of extending refrigeration capacity range of parallel power/refrigeration cogeneration Kalina cycle system. *International Journal of Refrigeration, 131*, 426–436. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.06.003

[17] Mahmoudi, S.M.S., Pourreza, A., A.D. Akbari, M. Yari (2016). Exergoeconomic evaluation and optimization of a novel combined augmented Kalina cycle/gas turbine-modular helium reactor. *Applied Thermal Engineering, 109*(A), 109–120. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.08.011

[18] Lavrenchenko, G.K., Vasserman, O.A. (2018). [New generation of geothermal stations working on Kalina cycle using ammonia-water solution]. *Tekhnicheskie Gazy – Industrial gases, 2,* 3–12. (In Russian).

[19] Vasserman, O.A., Slyn'ko, A.G. (2018). [Rise economy of steam turbine plants]. *Tekhnicheskie Gazy – Industrial gases, 1*, 49–52. (In Russian).

[20] Vasserman, O.A., Slyn'ko, A.G. (2018). [Increasing the efficiency and power of internal combustion engines. 1. Internal combustion engine cycle with the release of exhaust gases into the atmosphere]. *Tekhnicheskie Gazy – Industrial gases, 3*, 34–37. (In Russian).

[21] Vasserman, O.A., Slyn'ko, A.G. (2018). [Increasing the efficiency and power of internal combustion engines. 2. Cycle with air cooling, which is supplied to the engine cylinders]. *Tekhnicheskie Gazy. – Industrial gases*, 4, 43–47. (In Russian).

[22] Vasserman, O.A., Slyn'ko, A.G. (2019). [Increasing the efficiency and power of internal combustion engines. 3. Cycle with gas turbine supercharging and cooling of the air supplied to the internal combustion engine]. *Tekhnicheskie Gazy – Industrial gases*, 1, 53–57. (In Russian).

[23] Vasserman, O.A., Slyn'ko, A.G. (2019). [Increasing the efficiency and power of internal combustion engines. 4. Cycle with gas turbine supercharging, cooling of the air supplied to the internal combustion engine, and expansion of gases in the turbine to a pressure below atmospheric]. *Tekhnicheskie Gazy. – Industrial gases*, 2, 44–48. (In Russian).

[24] Robert M. Garceau, William J. Wepfer (1983)/ Thermoeconomic Optimization of a Rankine Cycle Cogeneration System. *ACS Symposium Series, 235*(13), 263–288. https://doi.org/10.1021/bk-1983-0235.ch013

[25] Davood, A., Afshin, M. A., Gholamreza S., Masoud T. A. (2022). Analysis of Different Organic Rankine and Kalina Cycles for Waste Heat Recovery in the Iron and Steel Industry, *ACS Omega*, 7, 50. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03922

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 186-194

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 632.15

ELECTRONOCATALYTIC INTENSIFICATION COMBUSTION OF GASEOUS FUEL

Vitalii M. Viazovyk

Cherkasy State Technological University, blvd. Shevchenko, 460, Cherkasy, Ukraine

Received 20 January 2023; accepted 22 February 2023; available online25 April 2023

Abstract

Natural gas is a highly efficient energy carrier and a valuable chemical raw material. However, gas reserves are not unlimited. Therefore, there is a need to create technologies to reduce natural gas consumption and increase the productivity of its use. For this, it was proposed to use the directed action of an artificially created low-temperature plasma with an ordered movement of "slow" electrons in the presence of a heterogeneous catalyst and to determine the optimal conditions for these processes. The use of the electron-catalytic method in the processes of combustion allows spending a significantly smaller amount of energy on the process of initiating the primary endothermic stages due to the use of the energy of "slow" electrons, the formation of which is primarily influenced by the non-equilibrium plasma. The theoretical foundations of the process of electrocatalytic intensification combustion of gaseous fuel are considered, namely the influence of elastic and non-elastic collisions, ionization, temperature inhomogeneity between the gas flow and the low-temperature plasma flow, resonance of molecular vibration frequencies and electric discharge. The dependences of the temperature change of heated water on time at different voltages of the electric discharge, the coefficient of excess air and the composition of the catalyst during the electrocatalytic combustion of gaseous fuel are given.

Keywords: electrocatalysis; burning; intensification; gas, catalyst; *dielectric barrier discharge*.

ЕЛЕКТРОННОКАТАЛІТИЧНА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ГОРІННЯ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

Віталій М. Вязовик

Черкаський державний технологічний університет, бул. Шевченка 460, Черкаси, Україна

Анотація

Природний газ є високоефективним енергоносієм і цінною хімічною сировиною. Проте запаси природного газу не безмежні. Тому виникає потреба в створенні технологій по зменшенню витрат природного газу і підвищення продуктивності його використання. Для цього було запропоновано використання направленої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів в присутності гетерогенного каталізатору та визначення оптимальних умов проведення цих процесів. Використання електронно-каталітичного методу в процесах горіння дозволяє витрачати на процес ініціювання первинних ендотермічних стадій значно меншу кількість енергії завдяки використанню енергії «повільних» електронів, на утворення яких в першу чергу впливає нерівноважна плазма. Розглянуто теоретичні основи процесу електрокаталітичної інтенсифікації горіння газоподібного палива. Наведені залежності зміну температури води, що нагрівається від часу при різних напругах електричного розряду, коефіцієнті надлишку повітря і складу каталізатору при електрокаталітичному спалюванні газоподібного палива.

Ключові слова: електрокаталіз; горіння; інтенсифікація; газ; каталізатор; діелектричний бар'єрний розряд.

**Corresponding author: e-mail address: v.viazovyk@chdtu.edu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271226

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 186-194

Вступ

Природний газ є високоефективним енергоносієм і цінною хімічною сировиною. Він має ряд переваг в порівнянні з іншими видами палива і сировини:

- вартість видобутку природного газу значно нижча, ніж інших видів палива;

- низький вміст в природних газах карбон(II) оксиду запобігає можливості отруєння людей на разі витоків газу;

- газове опалювання міст і населених пунктів значно зменшує забруднення повітряного басейну;

- робота на природному газі забезпечує можливість автоматизації процесів горіння, досягаються високі ККД;

- високі температури в процесі горіння (більше 2000° С) і питома теплота згоряння дозволяють ефективно застосовувати природний газ в якості енергетичного і технологічного палива.

Запаси природного газу мають майже всі країни світу, проте найзначніші з них сконцентровані в певних частинах нашої планети. Запаси природного газу розвідані в 102 державах. Великі поклади природного газу розташовані в Росії, на Близькому Сході, в регіоні Персько-Арабської затоки, в Північній Америці, включаючи США, на Далекому Сході, в Китаї, а також в Африці – Алжирі та Нігерії. Ресурси природного горючого газу світу за різними оцінками становлять 327–546 трлн м^3 [1].

Проте запаси природного газу не безмежні. Тому виникає потреба в створенні технологій по зменшенню витрат природного газу і підвищенню продуктивності його використання.

Тому *метою* було дослідження інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакцій горіння сировини, що містять вуглеводневі гази, які базуються на використанні направленої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів в присутності гетерогенного каталізатору та визначення оптимальних умов проведення цих процесів. Вказаний процес отримав назву «електронно-каталітичний метод».

Для вирішення цієї мети поставлені наступні задачі:

1. Створення теоретчних основ протікання електронно-каталітичної інтенсифікації горіння газоподібного палива.

2. Дослідження процесів горіння природного газу з використанням електронно-каталітичного методу.

3. Визначення оптимального складу каталізатору для проведення електронно-каталітичного спалювання природного газу.

Теоретичні основи. За звичайних умов первинна ініціація процесу горіння газоподібного палива і його йонізація відбуваються за реакціями (на прикладі метану і води; остання додатково споживає на своє руйнування енергію, що виділяється в процесі спалювання палива)

$CH_4 + M \rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet} + M$

(Q = 439.58 кДж/моль) (1).[2; 21]

$H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$ (Q=492 кДж/моль) (2).[3; 24]

Використання електронно-каталітичного методу в процесах горіння дозволяє витрачати на процес ініціювання первинних ендотермічних стадій значно меншу кількість енергії завдяки використанню енергії «повільних» електронів, на утворення яких в першу чергу впливає нерівноважна плазма. За використання низькотемпературної плазми перед зоною реакції виникають резонансні частоти коливань, які можуть вступати в резонанс з молекулою і ініціювати первинні стадії горіння. Температура електрона сягає декількох тисяч градусів без суттєвого нагріву реакційної суміші газів і дає можливість протікання хімічних реакцій за низьких температур.

Таким чином, частково вирішується заміна термічного подолання енергії активації ендотермічних первинних реакцій, що протікають в неупорядкованому дифузійному режимі на йонно-радикальні реакції в зоні спрямованої дії низькотемпературної плазми.

В умовах електронно-каталітичного методу на хімічний процес впливають фактори: пружне і непружне зіткнення електронів і частинок, йонізація, коливальне збудження та дисоціація молекул, температурна неоднорідність між газовим потоком і потоком низькотемпературної плазми, резонанс частот коливань молекул і електричного розряду.

Пружні зіткнення частинок характеризуються: незмінною кількістю незалежних частинок, які приймають участь в процесі, незмінністю внутрішньої структури цих частинок і незмінністю усіх видів енергій частинок, які визначаються квантовими числами (енергія внутріатомних електронів, енергія коливання атомів в молекулах, енергія обертання молекул).

Непружні зіткнення електронів і

позитивних йонів можуть викликати збудження або йонізацію молекул газу, якщо їх кінетична енергія перевищує відповідне критичне значення. Кожний йонізуючий удар утворює один розсіяний і один вторинний електрон, сума енергій яких дорівнює енергії первинного електрону [4; 25]:

$A_{z,\,q} + e \leftrightarrow A_{z+1,\,q'} + e' + e''$.

Одночасно відбувається йонізація молекул завдяки дисоціаційному прилипанню, яке протікає у разі зіткнення електрону з молекулою з утворенням проміжного агента розпадного стану – негативно зарядженого йону типа AB^-, який потім розкладається на фрагменти, один з яких має негативний заряд. Даний процес характеризується резонансною залежністю від енергії електрону.

В організації нерівноважних процесів і селективних реакцій велику роль відіграє коливальне збудження молекул. Для більшості електронейтральних молекул (N_2, CO, CO_2, H_2, H_2O, тощо) із-за великої різниці мас електронів і молекул коливальне збудження електронним ударом відбувається в непрямому зіткненні і є малоефективним. У найбільш сприятливих умовах коливальне збудження молекул в плазмі дозволяє спрямувати на проведення хімічних процесів до 80 % усієї вкладеної розрядом енергії.

Пряма дисоціація молекул в результаті зіткнень з електронами без збудження проміжними електронними станами є досить неефективною в умовах низькотемпературної плазми. Значно більший вклад може давати ступеневе збудження коливальних рівнів, яке ініційоване електронним ударом. Дисоціація призводить до зниження заселення коливальних рівнів, що викликає зменшення швидкості дисоціації в порівнянні з рівноважним значенням.

Для електричного бар'єрного розряду характерна температурна неоднорідність [5–7; 17; 18; 27]:

- середня по всій зоні розряду температура; вона включає підвищення температури газового потоку на 20–40 °C під дією стримерів;

- середня енергія електронів в мікророзряді; електрон як легка і заряджена частинка швидко набирає енергію в електричному полі;

- температура важких частинок в каналі розряду; це підвищення температури завдяки проходженню стримера; збільшення часу перебування суміші в зоні реакції приводить до нагрівання газового потоку, яке може досягати 1000 °C і більше;

- температура, що характеризує коливальні збудження молекул в каналі; вона не має точного фізичного значення, під час її дії відбуваються значні відхилення заселених коливальних рівнів; за великого часу релаксації під дією електромагнітного поля відбувається додатковий розігрів електронів.

Багатоатомна молекула, що коливається, в кожний момент часу знаходиться в стані складного коливального руху. Кожне з коливань атомів в молекулах характеризується власною частотою (МГц): H_2 – 8.93, CH_4 – 10.05, O_2 – 21.3, CO_2 – 22.51, H_2O – 11–5, N_2 – 3.3 [8–9; 14; 16].

Таким чином, достатньо знайти можливість створення електричного поля з частотою, близькою до частоти коливання молекули води для створення резонансу, що і досягалося в дослідах із використанням бар'єрного розряду.

Особливістю бар´єрного розряду є те, що електрони, які утворюють даний тип розряду, проходячи скрізь шар діелектрику, уповільнюються (за що отримали назву «повільні електрони») і їх енергія складає 0.01–5 еВ за часу існування мікророзряду біля 10 нс (тобто процес миттєвий) [5–7; 17; 18; 27].

Із усіх молекул, що присутні в газовій фазі (азот, кисень, пари води, метан та інші), «повільний» електрон віддає до 80 % своєї енергії молекулам води і кисню. Проходячи крізь газову суміш, в якій присутні молекули води, такий електрон зіштовхується з молекулою води та йонізує її за реакцією:

$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^-$.

Одночасно протікають процеси з киснем. Молекули кисню під дією потоку електронів переходять у збуджений та йонізований стан. Дія на молекулу O_2 низькоенергетичних «повільних» електронів уможливлює реакції (3) [3; 14; 15]:

$$2O_2 + e \rightarrow O^{\bullet}_2{}^- + e + e' \ (Q=29.1 \text{ кДж/моль}), \quad (3)$$

$$O_2 + e \rightarrow O_2^* + e \ (Q\approx 18 \text{ кДж/моль}), \quad (4)$$

де $O^{\bullet}_2{}^-$ - супероксидний радикал; O_2^* – синглетний кисень.

Деякі з цих йонів (H_2O^+, H^+, OH^+, O^+, H_2^+, OH^-, H^-, O^-, H_2O^-), наприклад, йон H_2O^-, дисоціює з утворенням радикалів:

$$H_2O^- \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet} + e \ (Q=57{,}8 \text{ кДж/моль}). \quad (5)$$

Паралельно йон-радикал $O^{\bullet-}_2$, вступаючи в реакцію з водою, утворює радикал $HO^{\bullet}_2$

$$O^{\bullet-}_2 + H_2O \rightarrow OH^- + HO^{\bullet}_2$$

(Q = 17.8 кДж/моль), (6)

концентрація радикалу $HO_2^{\bullet}$ збільшується з підвищенням температури і ростом кількості атомів водню в суміші:

$O_2^{\bullet-} + H \rightarrow HO_2^{\bullet}$ (Q = 14.9 кДж/моль). (7)

$HO_2^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$ разом з радикалом $HO^{\bullet}$ відіграють головну роль у процесах горіння і можуть використовуватися для керування ним.

У результаті реакцій (5–7; 17; 18; 27), на які витрачається значно менше енергії, ніж на термічне розкладання молекул вуглеводнів і води, утворюються радикали, які відіграють суттєву роль в ініціюванні і підготовці реакційної суміші для процесу окиснення [3; 21–23].

У газовій суміші в предполум'яній зоні значно зменшується вміст води, на руйнування молекул якої витрачається велика кількість енергії. Замість неї утворюються радикали та йони, теплоємність яких значно менша теплоємності води і завжди має негативне значення.

Кожний йон, який утворюється, має досить високі значення енергії споріднення як до електрону, так і до протону. Енергія споріднення до електрону для молекули води складає –5 еВ (–482 кДж/моль)[19–20], тобто молекула води повністю поглинає енергію електрону, утворюючи велику кількість йонів та вторинних електронів, значення енергій споріднення яких до електрону або протону мають свої величини, і в деяких випадках досить високі. Усі ці йони та вторинні електрони продовжують ланцюг ініціювання будь-якого процесу (в нашому випадку – процесів електронно-каталітичного горіння). Загальна кількість енергії, що виділяється, може досягати високого значення (до 55 еВ) [19–20] і вносити суттєвий вклад в енергетику процесу, коли на створення самого електричного розряду необхідно лише 1.2 кДж/моль енергії [8–9].

Великий енергетичний вклад для описаних сполук вносить диссоціативне прилипання та електронне збудження. Так, Русановим В.Д. [10] було встановлено, що енергетична ефективність дисоціативного прилипання для руйнування молекули води найбільша за вкладання енергії на одну молекулу не більше 0.5 еВ, і вірогідність може досягати 55 %. За збільшеня цієї енергії до 2–2.5 еВ починає переважати процес коливального збудження (вірогідність 60 %), який є більш складним і енергоємним процесом руйнування води.

А оскільки дія електронно-каталітичного методу в паливно-повітряній суміші різко зменшує кількість води, то ця енергія може додаватися до сумарної енергії, що надають електрони і протони. Утворюється велика кількість негативно та позитивно заряджених частинок, а також радикалів. Усі ці сполуки під час утворення виділяють велику кількість енергії. Сумарний енергетичний вклад вуглеводневих сполук достатній, щоб ініціювати процес горіння. Для газової фази в ході досліджнь досягався додатковий середній енергетичний ефект в розмірі 12–15 % від кількості енергії, що виділялася за звичайного згоряння палива.

Під дією первинних та вторинних електронів та радикалів, які утворилися під час руйнування молекул води, ініціюється окиснення метану[26]:

$CH_4 + e \rightarrow CH_4^{*} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H$, (8)

$CH_4 + H^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2$, (9)

$CH_4 + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O$, (10)

$CH_4 + HO^{\bullet} \rightarrow COH_2 + H^{\bullet} + H_2$, (11)

$CH_4 + HO_2^{\bullet} \rightarrow CH_3OH + H^{\bullet} + H_2$, (12)

Радикал $CH_3^{\bullet}$, який утворився в значно більшій кількості ніж при звичайному горіні, вступає в реакцію за звичайною схемою горіння за реакціями, енергії активації яких близькі до нуля.

У результаті руйнування молекул води, підвищується вихід радикалів $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, $RO^{\bullet}$, $RO_2^{\bullet}$, які є ініціаторами запалення. Завдяки цим радикалам зменшується реальна потреба в кисні, збільшується ступінь вигоряння палива і знижується утворення оксидів нітрогену (II) і карбону (II), що підтверджується результатами досліджень.

За використання електронно-каталітичного методу для ініціації первинної стадії окиснення в зоні електричного розряду електрон надає ту кількість енергії, яка необхідна для ініціації процесу горіння. В ідеальному випадку, завдяки відсутності витрат енергії на руйнування молекул води, кількість теплоти, що виділяється в процесі спалюванні 1 моля метану, повинна складати не 891.88 кДж/моль, а 891.88 + 439.58 = 1331.46 кДж/моль, тобто на 33 % більше.

Накладання електричного розряду на полум'я під дією електромагнітного поля і потоку електронів приводить до спрямованого руху позитивних часток, які утворюються в полум'ї. Під дією електронів кількість цих

йонів збільшується. Дія цього спрямованого руху йонізованих частинок збільшує швидкість процесу горіння завдяки більш інтенсивному руху частинок та зміні поверхні контакту. Відзначена зміна форми полум'я з трикутної на трапецевидну.

Усе це дозволяє зменшити час обробки електронами палива та інтенсифікувати первині стадії хімічного процесу.

Опис методики дослідження. Бар'єрний розряд створювали в спеціально сконструйованому генераторі радикалів, що складається з двох частин – електродів, розташованих на невеликій відстані один від одного. Конструктивно електроди виконані у вигляді двох коаксіально розташованих циліндрів, які приєднані до джерела змінного струму високої напруги. У зв'язку з необхідністю подачі в зону розряду парів води вибрано ефективний матеріал діелектрика, який має довготривалу стійкість до впливу парів води в розряді. Розрядний об'єм генератору радикалів становив 25 см^3.

Дослідження процесу інтенсифікації горіння газоподібного палива в зоні тихого розряду проводили на лабораторній установці (рис. 1), яка складалася з балону, генератору радикалів, змішувача і пальника. Для запобігання горінню палива в самому каталізаторі подача повітря здійснювалась над каталізатором. Через каталізатор пропускали тільки газоподібне паливо.

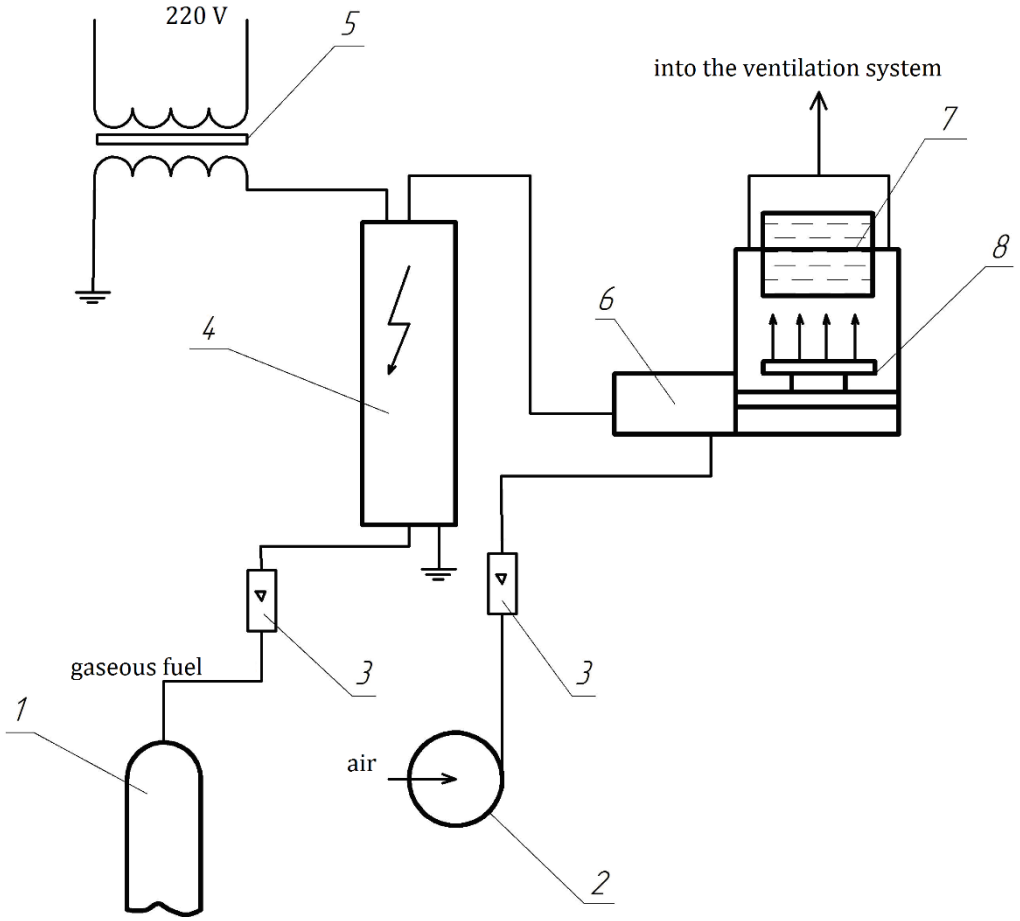


Fig. 1. Scheme of the experimental installation for electronic-catalytic intensification of the gaseous fuel combustion process. 1 – cylinder with gaseous fuel; 2 – compressor; 3- rotameter; 4 – radical generator; 5- power source; 6 - mixer; 7 – we heat the body; 8 – burner.

Рис. 1. Схема дослідної установки електронно-каталітичної інтенсифікації процесу горіння газоподібного палива. 1 – балон з газоподібним паливом; 2 – компресор; 3- ротаметр; 4 –генератору радикалів; 5 – джерело живлення; 6 – змішувач; 7 – тіло, що нагрівається; 8 – пальник.

Експерименти проводили як з сухим газоподібним паливом, так і з додаванням різних присадок. В якості добавок використовували пари води, CO_2 – індивідуально і в поєднанні. Вимірювали час нагріву певного об'єму води від початкової температури (11.5–20.5 °C) до 98 °C. Об'єми води складали 50 чи 100 см^3, напруга в генераторі радикалів змінювалася від 5 до 11 кВ. Кожне вимірювання повторювали з різницею не більше 3–4 хвилин мінімум 3 рази до відтворюваного результату. Витрати

газоподібного палива становили 150, 200, 300 та 400 см^3 (час перебування в зоні розряду – 0.036, 0.027, 0.018, 0.014 с).

Результати досліджень та їх обговорення

Для досягнення найбільшого ефекту з інтенсифікації процесу горіння газоподібного палива були проведені дослідження як з чистим газоподібним паливом, так і в присутності різноманітних сполук. (вуглекислий газ, пари води та їх комбінації). Результати цих досліджень представлені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, найбільша економія досягається за використання чистого газоподібного палива в присутності домішок парів води. Економія палива досягає 14.6 % за напруги 6 кВ за рахунок утворення великої кількості кисневмісних радикалів.

Table 1

Electro-catalytic combustion of gaseous fuel [11–13]

Таблиця 1

Електронно-каталітичне горіння газоподібного палива [11–13]

Conditions	Initial water temperature, ºC	Volume water, sm^3	Water heating time, sek	Processing voltage, kV						
				5	6	7	8	9	10	11
				Time, sec	Time, sec	Time, sec	Time, sec	Time, sec	Time, sec	Time, sec
without H_2O τ=0,018	20,5	100	433	405	370	385	390	381	424	376
with H_2O τ=0,018	19,5	100	400	361	381	400	385	390	360	379
with CO_2 τ=0,018	20	100	490	444	425	451	443	434	441	447
CO_2+H_2Oτ=0,018	18,5	100	285	-	290	295	320	319	-	-
with H_2Oτ=0,014	11,5	50	172	-	162	161	163	171	169	-
with H_2Oτ=0,027	11,5	50	216	-	200	192	203	216	216	-
with H_2Oτ=0,036	15	50	286	-	334	256	237	235	-	-

Note: τ is the gas fuel processing time in seconds

За додавання до палива вуглекислого газу досягається значно більша економія палива, але вона не досягає значень для спалювання чистого газоподібного палива. Економія палива досягає 13.3 % за напруги 6 кВ. Одночасне додавання до палива парів води і вуглекислого газу (моделювання додавання димових газів) не дає економії палива, а навпаки, збільшує витрати пального. Усе сказане пояснюється тим, що додавання до палива домішок ініціює протікання різноманітних побічних реакцій, які зменшують вихід радикалу $CH_3^{\bullet}$, що, в свою чергу, зменшує ефект від інтенсифікації процесу горіння.

Також на інтенсифікацію процесу горіння впливає час перебування в зоні розряду. Як видно з табл. 1, оптимальний час перебування в зоні розряду становить 0.018 с. За підвищення часу перебування в зоні розряду більше 0.018 с зменшується ефект від інтенсифікації горіння, а час перебування в зоні розряду 0.036 с знищує ефект за рахунок ініціювання реакцій руйнування вуглеводнів. За зменшення часу перебування в зоні розряду менше 0.018 с ефект зменшується, а також зменшується вплив напруги на ефект за рахунок того, що паливо за весь час перебування в зоні розряду не встигає повністю отримати необхідну енергію для протікання реакції ініціювання процесу горіння [11–13].

Споживана потужність для наведених дослідів в середньому складає 0.015 Вт·год для 1 дм^3 палива

Також були проведені дослідження з використанням різних каталізаторів. Для досліджень були використані каталізатори складу: КТ1, який має склад Ni – 5 %, α-Al_2O_3 – 1 % промотер, λ-Al_2O_3 – 94 %; КТ2: Fe_2O_3 – 92.5 %,Cr_2O_3 – 7.3 %, SO_3 – 0.2 %; КТ3: Cr – 18 %, Ni – 10 %, Ti – 1 %, інше залізо. З метою моделювання корозії металу в котлоагрегаті використана іржа сталі Ст3 (за стандартом ASTM (USA) –A568M), яка містить в великій кількості Fe_3O_4.

Результати досліджень представлені на рис. 2 для різних коефіцієнтів надлишку повітря і часів обробки.

Як видно з рис. 2, найбільша різниця

температур між контрольним дослідом і дослідом з обробкою, досягається:

- за використаня каталізатору КТ3 досягається найбільша різниця температур за усіх напруг і коефіцієнтів надлишку повітря, а також часу обробки. Інші каталізатори мають менше зростання температури.

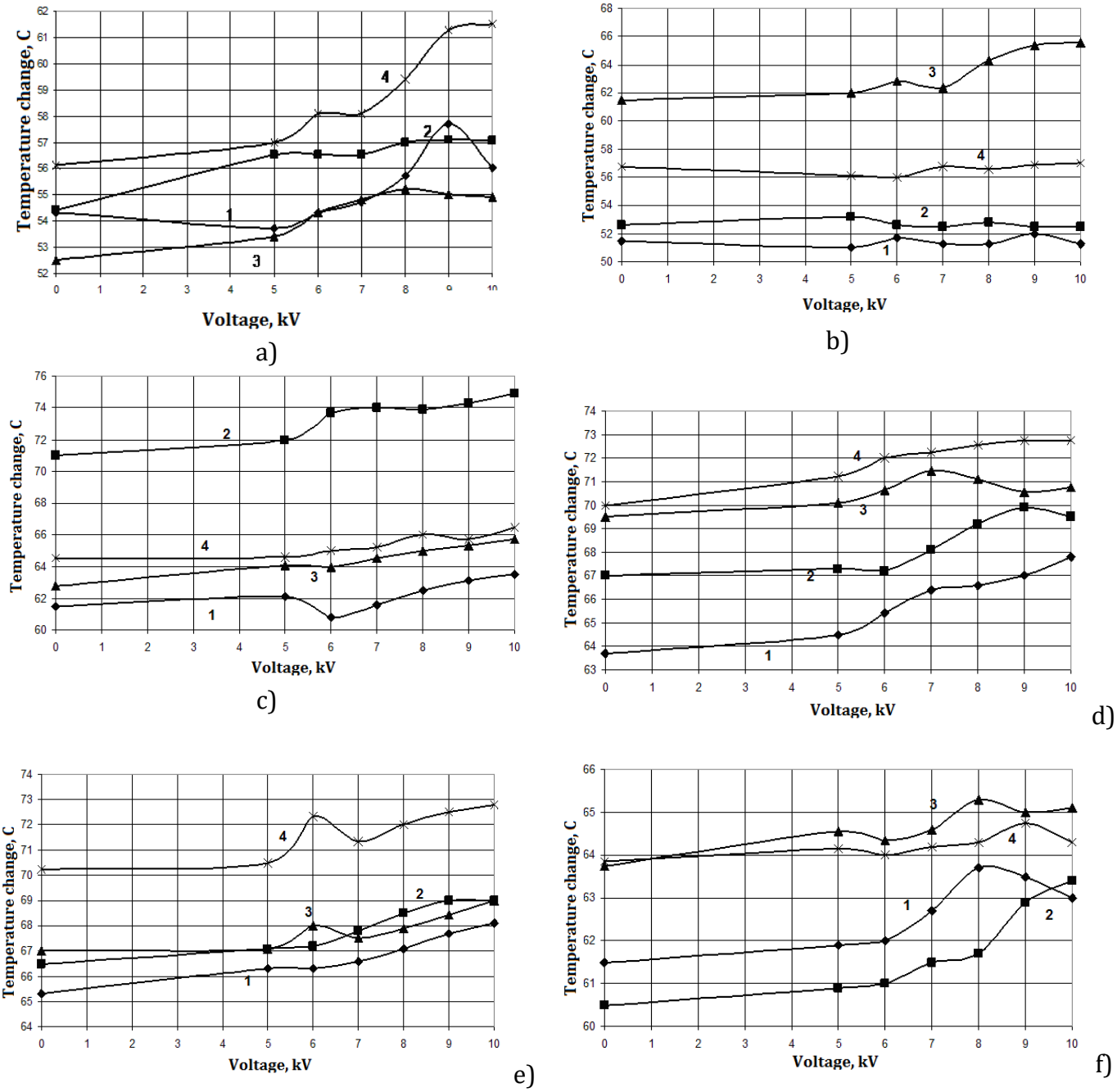


Fig. 2. Dependence of the water temperature change on the voltage with the excess air coefficient α and processing time τ: a- α=0,68 i τ=0,027 c; b- α=1,1 i τ=0,027 c; c- α=1,25 i τ=0,018 c; d - α=1,3 i τ=0,014 c; e - α=1,383 i τ=0,014 c; f - α=1,563 i τ=0,014 c.
1 – rust of ST3 steel; 2 – KT2; 3- KT3; 4 – KT1

Рис. 2. Залежність зміни температури води від напруги при коефіцієнті надлишку повітря α і часі обробки τ: a – α = 0.68 і τ=0,027 c; b – α = 1.1 і τ=0.027 c; c – α =1.25 і τ = 0.018 c; d – α = 1.3 і τ=0.014 c; e – α = 1.383 і τ = 0.014 c; f – α = 1.563 і τ=0.014 c
1 – іржа сталі СТ3; 2 – КТ2; 3- КТ3; 4 – КТ1

Так, за використання каталізатору КТ1 в ряді випадків спостерігається значно більше зростання температури, ніж за використання КТ1. Це пояснюється каталітичною дією нікеля, що присутній в обох каталізаторах і є каталізатором дегідрування, а в КТ3 присутній також хром, який також є каталізатором дегідрування. Найменше збільшення температури спостерігалося за використаня в якості каталізатору іржі сталі Ст3 з високим

вмістом Fe_2O_3, що зменшує ефект від використання електронного каталізу.

- найбільше зростання температури спостерігається за часу контакту 0.018 с, з коефіцієнтом надлишку повітря в межах 0.84–1.1 і в присутності каталізаторів, які містять нікель, і складає 3–4 градуси в порівнянні з контрольним дослідом. За менших значень коефіцієнт надлишку також менший і не перевищує 3 градусів в порівнянні з контрольним дослідом. Для коефіцієнтів надлишку повітря більше 1.1 ефект збільшення температури зменшується і не перевищує 2 градусів. Також збільшення коефіцієнту надлишку повітря дозволяє використовувати каталізатори з високим вмістом Fe_2O_4. Так, за коефіцієнту надлишку повітря більше 1.25 у присутності каталізатору складу: Fe_2O_3 – 92.5 %, Cr_2O_3 – 7.3 %, SO_3 – 0.2 % збільшення температури в порівнянні з контрольним дослідом досягає 3 градусів [11–13].

Споживана потужність для наведених дослідів в середньому складає 0.015 Вт·год для 1 дм³ палива, що не перевищують 2.7 % від кількості тепла, що утворилася додатково.

Висновки

У процесі електронного каталіза на хімічний процес впливають фактори: не пружне і пружне зіткнення електронів і частинок, йонізація, коливальне збудження та дисоціація молекул, температурна неоднорідність між газовим потоком і потоком низькотемпературної плазми, резонанс коливань молекул і електричного розряду.

Було досліджено вплив різних видів розрядів та каталізаторів на процес електронно-каталітичного спалювання газоподібного палива.

При додаванні до палива водяної пари спостерігається значне зменшення виділення тепла і досягає лише 5.2 % за тієї же напруги. Таким чином досягається значно більша економія палива, але вона не досягає тих значень, що дає спалювання чистого газоподібного палива. Найбільша економія палива досягає 13.3 % за напруги 6 кВ. При одночасному додаванні до палива парів води і вуглекислого газу немає економії палива, а навпаки, збільшуються витрати пального.

Максимальне збільшення температури спостерігається за часу контакту 0.018 с і коефіцієнті надлишку повітря в межах 0.84–1.1 і в присутності каталізаторів, які містять нікель, складає 3–4 градуси в порівнянні з контрольним дослідом. За менших значень коефіцієнту надлишку – *і* не перевищує 3 градусів в порівнянні з контрольним дослідом. За коефіцієнтів надлишку повітря більше 1.1 ефект зростання температури зменшується і не перевищує 2 градусів.

Дослідження впливу різних каталізаторів визначило:

- за використаня каталізатору КТ3 досягається найбільша різниця температур за усіх напруг і коефіцієнтів надлишку повітря і часу обробки. Інші каталізатори мають менше збільшення температури. За використання каталізатору КТ1 в ряді випадків спостерігається значно більше зростання температури, ніж за використання КТ3;

- спожита потужність для наведених дослідів не перевищує 2.7 % від кількості тепла, що утворилася додатково.

References

[1] Biletsky, V. S., Rozumny, P. V. (2015). World resources and reserves of natural gas. *Collection of scientific works of FNGtP* , 7 , 106–117.

[2] Arutyunov, B.C., Krylov, O.V. (1998). [Oxidative transformations of methane]. Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian)

[3] Itikawa, Y., Mason, N. (2005) Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34. (1), 1–22.

[4] Hrabrov, V. A. (1983). [Physical and chemical processes in plasma chemical reactors]. Moscow, Russian Federation: Izd. MYTHS. (in Russian)

[5] Avtaeva, S.V. (2009). [Barrier discharge. research and application]. Bishkek, Kyrgyzstan: Izd-vo KRSU (in Russian)

[6] Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *23*(1), 1–46

[7] Lim, M. T., Zulazlan, Shah Zulkifli, A. Z., Jayapalan, K. K., Chin, O. (2017). Development of a dimensionless parameter for characterization of dielectric barrier discharge devices with respect to geometrical features. *Plasma Sci. Technol*., *19*(9), 095402

[8] Syvin, S. (1971). [Oscillations of molecules and mean square amplitudes]. *Moscow, Russian Federation: Mir* (in Russian)

[9] Hertzberg, H. (1974). [Spectra and structure of simple free radicals]. *Moscow, Russian Federation: Mir* (in Russian)

[10] Rusanov, V. D., Friedman, A. A., Sholin, G. V. (1981) Physics of chemically active plasma with non-equilibrium oscillatory excitation of molecules. *Successes of physical sciences, 134*(2), 185–35 (in Russian)

[11] Viazovyk, V. (2020). Electrocatalytic intensification of burning processes for hard and gaseous fuel. *3 International scientific and technical conference «Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources»*, Petrosani, Romania October, 26, 33–35.

[12] Viazovyk, V. (2011). [Optimization of process of burning of gaseous fuel]. *I International Scientific and Practical Conference "Advanced Development of Science and Technology"*, Przemysl, Polska. 2011, 97–99. (in Ukrainian)

[13] Stolyarenko, H.S., Viazovyk, V.M., Vodyanyk, O.V. (2010). Electrocatalytic intensification of gaseous fuel combustion. *Bulletin of the National Technical University, Kharkiv Polytechnic Institute*, 13, 112–120 (in Russian)

[14] Briegleb, G. (1964). Electron Affinity of Organic Molecules. *Angewandte Chemie International Edition 3*(9), 617–632

[15] Amati, M., Stoia, S., Baerends, E. J. (2020) The Electron Affinity as the Highest Occupied Anion Orbital Energy with a Sufficiently Accurate Approximation of the Exact Kohn–Sham Potential. *J. Chem. Theory Comput. 16*(1), 443–452 https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00981

[16] Li, J, Duchemin, I, Roscioni, O. M., Friederich, P., Anderson, M., Como E. D., -Köhn, G. K., Wenzel, W., Zannoni, C., Beljonne, D., Blase, X., D'Avino, G. (2019). Host dependence of the electron affinity of molecular dopants. *Mater. Horiz.*, 6, 107–114. https://doi.org/ 10.1039/c8mh00921j

[17] He, J., Wen, X., Wu, L., Chen, H. (2022). Dielectric barrier discharge plasma for nanomaterials: Fabrication, modification and analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 156, November, 116715. https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116715

[18] Li J., Ma, C., Zhu, S., Yu, F., Dai, B., Yang, D. (2019). A Review of Recent Advances of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Catalysis. *Nanomaterials*, 9, 1428 https://doi.org/10.3390/nano9101428

[19] Gorfinkiel, J., Morgan, L.A., Tennyson, J. (2002). Electron impact diccociative excitation of water within the adiabatic nuclei approximatiob. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35 543-555. https://doi.org/ 10.1088/0953-4075/35/3/309

[20] Gorfinkiel, J.D. (2020). Electron collisions with molecules and molecular clusters. *The European physical journal D,* 7451. https://doi.org/10.1140/epjd/e2020-100550-7

[21] Varghese, R. J., Kolekar, H.l, Kishore, V. R., Kumar, S. (2019). Measurement of laminar burning velocities of methane-air mixtures simultaneously at elevated pressures and elevated temperatures. *Fuel*, *257*(1) 116120. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116120

[22] Han, X., Wang, Z., Wang, S., Whiddon, R., He, Y., Lu, Yu, Konnov, A. A. (2019) Parametrization of the temperature dependence of laminar burning velocity for methane and ethane flames. *Fuel*, *239*(1),1028–1037 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.118

[23] Han, X., Wang, Z., He, Y., Wang, S, Zhu, Y., Konnov, A.A. (2019). Over-rich combustion of CH_4, C_2H_6, and C_3H_8 +air premixed flames investigated by the heat flux method and kinetic modelling. *Combustion and Flame*, 210, 339–349. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.09.009

[24] Jia, Z., Yang, N., Sun, L., Zhao, Y., Li W., Luan, J, Lyu, F., Zhang, L.C, Kruzic, J.J., Kai, J.J, Huang, J.C., Lu J, Liu, C.T., Novel, A. (2020). Multinary Intermetallic as an Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution *Advanced Materials,* 2000385. https://doi.org/10.1002/adma.202000385

[25] Bogaerts, A., Zhang, Q. Z., Zhang, Y. R., Laer, K. V., Wang, W. (2019). Burning questions of plasma catalysis: Answers by modelling. *Catalysis Today*, 337, 15, 3–14. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.077

[26] Uytdenhouwen, Y., Bal, K.M., Neyts, E.C., Meynen, V., Cool, P., Bogaerts, A. (2021) On the kinetics and equilibria of plasma-based dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, *405*(1), 126630. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126630

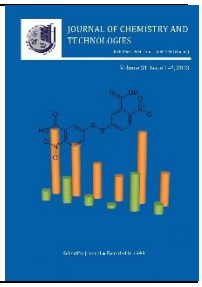
[27] Uytdenhouwen, Y., Hereijgers, J., Breugelmans, T., Cool, P., Bogaerts, A. (2021) How gas flow design can influence the performance of a DBD plasma reactor for dry reforming of methane *Chemical Engineering Journal*, *405*(1), February 126618 https://doi.org/.1016/j.cej.2020.126618

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 195-207

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 663.81

TEMPERATURE WAVES METHOD FOR MODELING REGENERATIVE HEAT EXCHANGERS

Mykhailo. B. Kravchenko

Odesa National University of Technology. Kanatnaya Street, 112, Odesa, 65039, Ukraine

Received 22 December 2022; accepted 30 January 2023; available online 25 April 2023

Abstract

Regenerative heat exchangers have a large surface area per unit volume and low cost, compared with other types of heat exchangers. The complexity of their proper design and optimization is one of the reasons why these devices are not widely used. The article describes a temperature-wave approach to the modeling of heat regenerators. The verification of the novel temperature wave's model was held by the experimental data of the regenerator used in ventilation systems. The temperature waves method for computation of a heat regenerator makes it possible to take into account the influence of the following factors: the variable gas temperature at the regenerator's inlet, processes of non-stationary heat conduction in the elements of packing, the longitudinal thermal conductivity of the packing. Despite a complex mathematical apparatus used to justify the method of temperature waves for designing regenerators, the very procedure for calculating such a heat exchanger has proven to be relatively simple and convenient for computer calculations.

Keywords: regenerative heat exchangers; heat regenerators; modeling; air-to-air heat exchanger.

МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНИХ ХВИЛЬ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ РЕГЕНЕРАТИВНИХ ТЕПЛООБМІННИКІВ

Михайло. Б. Кравченко

Одеський національний технологічний університет. Вулиця Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

Анотація

Регенеративні теплообмінники мають велику площу поверхні на одиницю об'єму і низьку вартість, у порівнянні з іншими типами теплообмінників. Складність їх правильного проектування та оптимізації є однією з причин, чому ці пристрої не набули широкого використання. У статті описано температурно-хвильовий підхід до моделювання регенеративних теплообмінників. Перевірка нової моделі температурних хвиль проводилася по експериментальним даним для регенератора, який використовується в системах вентиляції. Метод температурних хвиль для розрахунку теплового регенератора дозволяє врахувати вплив таких факторів: змінна температура газу на вході в регенератор, процеси нестаціонарної теплопровідності в елементах насадки, поздовжня теплопровідність насадки. Незважаючи на складний математичний апарат, використаний для обґрунтування методу температурних хвиль для проектування регенераторів, сама процедура розрахунку такого теплообмінника виявилася відносно простою і зручною для комп'ютерних розрахунків.

Ключові слова: регенеративні теплообмінники; регенератори тепла; моделювання; теплообмінник повітря-повітря.

**Corresponding author: e-mail address: e-mail: kravtchenko@i.ua*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.269522

Introduction

Regenerative heat exchangers or heat regenerators are batch heat exchangers in which heat is first transferred from a hot gas to a high heat capacity packing. Next this heat is transferred from the packing to a cold gas. Thus, the hot and cold gases are alternately in contact with the solid material forming the packed bed. These two phases are the reason why the regenerative heat exchangers must operate in pairs to work continuously.

Regenerative heat exchangers have numerous applications in the industry, from very high temperatures to cryogenic conditions. However, the complexity of the calculations and optimization of regenerative heat exchangers limited their expansion.

The simplest mathematical model in heat regenerators proposed by Nusselt [1] has also been used by Hausen [2; 3]. This model is based on the following assumptions:

- ✓ Thermal and physical properties of the gas and the solid packing are constant and independent of temperature and position.
- ✓ The mass flow rates and the heat transfer coefficients are constant.
- ✓ The heat conductivity of packing is infinitely large in the direction normal to the gas flow and infinitely small in the direction parallel to the gas flow.
- ✓ The heat transfer in the gas is negligible in the longitudinal and transverse directions.
- ✓ Radiation heat transfer is small in comparison to the other mechanisms of heat transfer.

If we accept the above assumptions, then the operation of the regenerative heat exchanger will be described by a system of linear differential equations with constant coefficients. When cold and hot gas flows have the same mass flow rates, this system of equations has an analytical solution.

The nonlinear model considers the change in gas and bed properties as a function of temperature. The heat transfer coefficients are then calculated from these properties at every moment and place. This is important for the more realistic simulation of high-temperature regenerators. The calculation of a nonlinear model is much more time-consuming, but this is not a considerable problem with modern computers.

When the assumption of negligible axial heat conductivity in the solid packing is loosen the heat conduction mechanism in the packing in the direction of flow must be considered. This effect is shown to be significant for the bed made from metallic or thick ceramic walls [4–6].

If the calculation takes into account the longitudinal thermal conductivity of the heat exchanger packing, then such a heat exchanger must be considered as a whole. Therefore, currently widely used calculation methods based on the splitting of the heat exchanger into many sections require additional coordination of the boundary conditions at the ends of each of these sections. In this case, it is necessary to control the heat balance of the entire wall or packing of the heat exchanger, which requires consideration of the heat exchanger as one whole [7].

The most important assumption in the Nusselt-Hausen model is that the thermal conductivity of the packing material is infinite in a direction perpendicular to gas flow and zero in a direction parallel to the gas flow. It means that the packing is isothermal in a direction perpendicular to gas flow. This is approximately true where the packing is thin or is made of materials of high heat conductivity.

However, if the packing of the regenerator is constructed of material of low thermal conductivity, then it is necessary to take into account the resistance to heat transfer in the solid elements of packing.

If, in addition to the longitudinal thermal conductivity of the heat exchanger, we try to take into account non-stationary heat transfer in the elements of packing, then the difficulties in designing such devices grow exponentially.

Therefore, to consider the longitudinal thermal conductivity of the heat exchangers, especially in non-stationary heat transfer processes, it is necessary to develop fundamentally new methods and approaches.

Theoretical substantiation of the method of temperature waves for modeling periodic heat transfer processes. Let us consider the heat transfer in the heat regenerator, using the wave approach to modeling such apparatus.

For a mathematical description of non-stationary heat transfer, we will adopt the following physical pattern of heat propagation in the heat regenerator.

The entire space of the regenerator is mentally separated into two zones: a fixed packing, consisting of solid elements with stagnant zones adjacent to them, and a system of channels and voids between the elements of packing, in which the gas moves.

In the packing, heat propagation occurs mainly due to the thermal conductivity of the contacting elements of the packing.

In the system of channels and voids penetrating the packing, heat is transferred by convection.

Thus, heat in the regenerator is transferred along two separate paths, each of which has its own mechanism of heat transfer [8; 10]. The interaction between these heat flows occurs along the border of channels and voids in which the coolant moves.

With the assumptions defined in this model, the heat removal from the packing to the moving gas is considered a heat sink in the problem of non-stationary thermal conductivity of the packing. The heat transfer between the fluid stream and the solid surface is described heat balance equation over some increment distance.

Taking into account the above assumptions, the two-dimensional differential equations of unsteady heat conduction in the regenerators packing can be written as [8; 10].

$$\lambda_x \frac{\partial^2 T(x,y,\tau)}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T(x,y,\tau)}{\partial y^2} - \alpha F\left[T(x,\delta,\tau) - Tg(x,\tau)\right] = \rho_{pac} C_{pac} \frac{\partial T(x,y,\tau)}{\partial \tau}, \quad (1)$$

where $T(x,y,\tau)$ is the current temperature of the heat exchanger packing, [K]; $Tg(x,\tau)$ – current temperature of the moving coolant, [K]; α is the coefficient of heat transfer from the surface of the packing element to the coolant flowing around it, [$W/(K\ m^2)$]; F is the surface area per unit volume of heat exchanger, [m^2/m^3]; λ_x and λ_y – equivalent value of the thermal conductivity coefficient, along the x and y coordinate, taking into account the relative volume of voids in the packing, the number of thermal contact points, etc., [W/(m K)]; ρ_{pac} – bulk density of the heat exchanger packing, [kg/m^3]; C_{pac} is the heat capacity of the heat exchanger packing, [J/(kg K)]; δ is the characteristic size of the heat exchanger packing element, [m].

The heat conduction equation of the regenerative heat exchanger packing takes into account the heat distribution in two coordinates. Coordinate x is directed along the heat exchanger axis and coincides with the direction of the coolant flow in the heat exchanger. The generalized y coordinate is orthogonal to the x and is directed along the normal to the surface of the packing element.

The heat balance of the elementary coolant volume moving through the system of cavities between the packing elements can be written as a first-order differential equation:

$$\alpha F\left[T(x,\delta,\tau) - Tg(x,\tau)\right] - GC_p \cdot \frac{dTg(x,\tau)}{dx} = 0, \quad (2)$$

where G is the mass flow rate of the coolant, referred to a unit section of the regenerative heat exchanger, [$kg/(s\cdot m^2)$]; C_p is the isobaric heat capacity of the coolant, [J/(kg·K)].

When these two equations are considered together, they enable us to find the temperature distribution in the moving coolant and the packing itself.

After transitioning to time operator form [11], assumes the equation:

$$\lambda_x \frac{\partial^2 \tilde{T}(x,y,s)}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 \tilde{T}(x,y,s)}{\partial y^2} - \alpha F\left[\tilde{T}(x,\delta,s) - \tilde{T}g(x,s)\right] = \rho_{pac} C_{pac}\left[s\cdot\tilde{T}(x,y,s) - To(x,y)\right], \quad (3)$$

where s is time differentiation operator, [1/s]; $To(x,y)$ initial temperature distribution in the packing, [K]; δ haracteristic size of the packing elements (radius, half thickness), [m].

For simplicity, hereinafter the initial temperature distribution will be set to zero.

The finite integral transform [12; 13] along the y coordinate is performed using the kernel

$$\overline{T}_n(x,s) = \int_0^{\delta} \tilde{T}(x,y,s)\cos\left(\mu_n \frac{y}{\delta}\right) dy; \qquad n = 0,1,2\ldots \quad (4)$$

where μ_n is n-th eigenvalue of the integral transformation along the y-coordinate.

The inverse integral transform with respect to y

$$\widetilde{T}(x,y,s)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\overline{T}_n(x,s)}{\left\|\psi_{y,n}\right\|^2}\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right); \tag{5}$$

$$\left\|\psi_{y,n}\right\|^2=\int_0^{\delta}\cos^2\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)dy=\frac{\delta}{2}+\frac{\delta}{4\mu_n}\sin(2\mu_n); \tag{6}$$

where $\left\|\psi_{y,n}\right\|^2$ *n*-th normalizing factor (square of the norm of the kernel of the integral transformation) along the y-coordinate, [m].

The eigenvalues of the integral transform are found such that type-3 boundary conditions are satisfied on the packing element surface, and that the type-2 zero boundary condition is satisfied on the packing element's axis of symmetry. The transcendental equation for finding the eigenvalues in this case is

$$\left(\frac{\mu_n}{\delta}\right)\cdot tg(\mu_n)=\frac{\alpha}{\lambda_y}. \tag{7}$$

After the cosine transform along the y coordinate, the heat equation in fixed packing assumes the form

$$\lambda_x\frac{\partial^2\overline{T}_n(x,s)}{\partial x^2}-\lambda_y\frac{\mu_n^{\,2}}{\delta^2}\overline{T}_n(x,s)-\alpha F\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\left[\overline{T}_n(x,s)-\overline{Tg}_k(x,s)\right]= \\ =\rho_{pac}C_{pac}s\cdot\overline{T}_n(x,s); \tag{8}$$

The integral transform along the *x* coordinate is performed after choosing cosine function as the transform kernel

$$\overline{\overline{T}}_{n,k}(s)=\int_0^h\overline{T}_n(x,s)\cos\left(\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)dx\ ;\ \ k=0,1,2\ldots \tag{9}$$

The choice of this type of integral transform kernel automatically ensures the type-2 zero boundary conditions at the ends of the regenerative heat exchanger; in other words, there is no heat exchange along the x coordinate at the ends of the heat exchanger.

After carrying out the final integral transform with respect to the x coordinate, Eq. (8) assumes the form

$$-\lambda_x\frac{(\pi\cdot k)^2}{h^2}\overline{\overline{T}}_{n,k}(s)-\lambda_y\frac{\mu_n^{\,2}}{\delta^2}\overline{\overline{T}}_{n,k}(s)-\alpha F\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\left[\overline{\overline{T}}_{n,k}(s)-\overline{Tg}_k(s)\right]= \\ =\rho_{pac}C_{pac}s\cdot\overline{\overline{T}}_{n,k}(s); \tag{10}$$

From here, we find the function that describes the temperature of the fixed packing,

$$\overline{\overline{T}}_{n,k}(s)=\frac{\overline{Tg}_k(s)\dfrac{\alpha F}{\rho_н C_н}\dfrac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)}{\left(a_x\dfrac{(\pi\cdot k)^2}{h^2}+a_y\dfrac{\mu_n^{\,2}}{\delta^2}+\dfrac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\dfrac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)+s\right)}, \tag{11}$$

where a_x and a_y is packing layer thermal diffusivity, [m²/s]. The obtained equality allows us to find the solution to the packing heat equation, in the form of a double Fourier series:

$$\widetilde{T}(x,y,s)=\sum_n\sum_k\frac{\overline{Tg}_k(s)\dfrac{\alpha F}{\rho_н C_н}\cdot\dfrac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\cos\left(\mu_n\dfrac{y}{\delta}\right)\cdot\cos\left(2\pi\cdot k\dfrac{x}{h}\right)}{\left(a_x\dfrac{(\pi\cdot k)^2}{h^2}+a_y\dfrac{\mu_n^{\,2}}{\delta^2}+\dfrac{\alpha F}{\rho_{pac}C_{pac}}\dfrac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)+s\right)\cdot\left\|\psi_{x,k}\right\|^2\cdot\left\|\psi_{y,n}\right\|^2}. \tag{12}$$

Were the coefficients $\overline{Tg}_k(s)$ do not depend on coordinates and are found according to the formula

$$\overline{Tg}_k(s)=\int_0^h\overline{Tg}_k(x,s)\cdot\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)dx. \tag{13}$$

Until now, the solution to the heat equation for the packing was obtained via finite integral transformations method, as described in [12; 13] for example.

We introduce the concept of an eigen temperature wave for a given regenerative heat exchanger.

If the temperature of a coolant flow periodically changes then it may be expanded into a series of harmonic temperature fluctuations of the moving coolant. Each of these abstract objects, in which the coolant temperature changes according to a harmonic law, we will agree to call a temperature wave.

This object is called a temperature wave because for a stationary observer, passing by a coolant flow, the temperature of which changes according to a harmonic law, looks like the passage of a temperature wave.

It is necessary to note the fundamental difference between the described temperature wave and sound or electromagnetic waves. Sound and electromagnetic waves exist in nature, and temperature waves are abstract objects used in regenerative heat exchanger calculations.

If the steady operating mode of a regenerative heat exchanger is considered, then according to Prigogine's theorem, the entropy production in such a heat exchanger should reach its minimum.

It is obvious that the absolute minimum of entropy production in the steady process of the temperature wave's passage through the packing of a regenerative heat exchanger will be achieved only when the entropy of the packing as a whole remains unchanged. And this mode of infinite temperature wave transmission through the packing of the regenerator, at which the packing entropy remains unchanged, does exist. This mode takes place at the moving coolant's temperature fluctuation frequencies, for which the instant value of its temperature at the entrance to the packing nozzle is equal to the instant temperature of this coolant at the packing nozzle exit. This is possible only when an integer number of temperature waves fitted inside the heat exchanger packing.

It should be noted that the heat transfer at a finite temperature difference is always accompanied by an increase in entropy. Therefore, the work of any heat exchanger is accompanied by the production of entropy. But in this case, the mode with zero entropy production is realized not in the heat exchanger, but in the packing through which the infinite eigen temperature wave passes.

As the steady temperature eigenwave moves through the heat regenerator packing, and the heat inside the packing itself is redistributed, but the energy of the heat accumulated in the packing, remains unchanged.

Let's clarify the wave nature of the coolant temperature fluctuations. Not by arbitrary oscillation frequencies, but by eigenfrequencies for the given regenerative heat exchanger, i.e. such frequencies that a whole number of temperature waves fit along the length of the regenerative heat exchanger:

$$Tg_k(x,\tau) = B_k \cos\left(2\pi \cdot k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right) = \\ = B_k\left[\cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi \cdot k\frac{\tau}{T}\right) - \sin\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi \cdot k\cdot\frac{\tau}{T}\right)\right], \quad (14)$$

where B_k amplitude of temperature fluctuations in the k-th harmonic of a temperature wave moving in a coolant, [K]; h is packing layer height in a regenerative heat exchanger, [m]; T is period of operation of the regenerative heat exchanger (period of temperature fluctuations in the main temperature wave), [s].

We build the finite integral cosine transform with respect to coordinate x:

$$\overline{Tg}_{m,k}(\tau) = \int_0^h Tg_k(x,\tau)\cos\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx = \\ = B_k \cos\left(2\pi \cdot k\cdot\frac{\tau}{T}\right)\int_0^h \cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx - \\ - B_k \sin\left(2\pi \cdot k\cdot\frac{\tau}{T}\right)\int_0^h \cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx. \quad (15)$$

To find the values of the obtained integrals, we use the frequency selection rule:

$$\int_0^h \cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi\cdot m\frac{x}{h}\right)dx=\begin{Bmatrix} m=k\Rightarrow\frac{h}{2} \\ m\neq k\Rightarrow 0\end{Bmatrix} \qquad (16)$$

$$\int_0^h \cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi\cdot m\frac{x}{h}\right)dx=0$$

With this in mind

$$\overline{Tg}_k(\tau)=B_k\cos\left(2\pi\cdot k\cdot\frac{\tau}{T}\right)\frac{h}{2}. \qquad (17)$$

We transition to time operator form:

$$\overline{Tg}_k(s)=\frac{B_k\cdot h}{2}\frac{s}{\left(s^2+\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)^2\right)}. \qquad (18)$$

The reasoning behind the last transform is that if a coolant passes through the heat exchanger packing and its temperature changes harmonically with a frequency equal to the frequency of one of the regenerative heat exchanger's eigen temperature waves, then all Fourier series Eq. (12) coefficients, except one, will be zero. Consequently, the solution to the heat equation of the packing in this case can be simplified and presented as a simple Fourier series, instead of a double one Eq. (12).

As is known from oscillation theory, the frequency of the forced oscillations of a system always coincides with the frequency of the external influence that causes these oscillations. Therefore, the frequency of the temperature fluctuations inside the packing element will coincide with the frequency of the temperature wave fluctuations supplied from the outside. In our case, this will be one of the eigen frequencies of the considered regenerative heat exchanger. In general, the length of the temperature waves propagating in the packing element differs from the length of the eigen temperature waves through the regenerative heat exchanger.

As a result, if a k-eigen temperature wave is supplied to the input of a regenerative heat exchanger, then in the steady state, we obtain the following expression for the form of the temperature wave in the packing:

$$\tilde{T}_{n,k}(x,y,s)=\frac{B_k\cdot h}{2}\frac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\frac{\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\cdot s}{\left(s^2+\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)^2\right)}\times$$
$$\times\sum_n\frac{\frac{\mu_n}{\delta\cdot\left\|\psi_{y,n}\right\|^2}\sin(\mu_n)\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)}{\left(a_x\frac{(\pi\cdot k)^2}{h^2}+a_y\frac{\mu_n^{\,2}}{\delta^2}+\frac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)+s\right)}. \qquad (19)$$

We introduce the following notation, in order to simplify:

$$Da_k=\frac{\mu_k\sin(\mu_k)}{\delta\cdot\left\|\psi_{y,n}\right\|^2}; \qquad (20)$$

$$Dc_k=\left(a_x\frac{(\pi\cdot k)^2}{h^2}+a_y\frac{\mu_k^{\,2}}{\delta^2}+\frac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\frac{\mu_k}{\delta}\sin(\mu_k)\right); \qquad (21)$$

$$Ds_k=\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right). \qquad (22)$$

With this in mind, Eq. (19) assumes the following form

$$\tilde{T}_{n,k}(x,y,s)=\frac{B_k\cdot h}{2}\frac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\sum_n\frac{Da_n\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)}{\left(Dc_{k,n}+s\right)}\frac{s}{\left(s^2+Ds_k^{\,2}\right)}. \qquad (23)$$

Expanding the obtained expression into simple fractions, we move from the result to the original with respect to time. Having dropped the terms that correspond to the transition process, we obtain a solution for the steady process of the k-eigen temperature wave passing through the packing of the regenerative heat exchanger:

$$T_k(x,y,\tau)=\frac{B_k\cdot h}{2}\frac{\alpha\cdot F}{\rho_{pac}C_{pac}}\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\times$$
$$\times\sum_n\frac{Da_{k,n}\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)}{\left[Dc_{k,n}{}^2+Ds_k{}^2\right]}\left\{Ds_k\sin\left[\left(\frac{\pi\cdot k}{T}\right)\tau\right]+Dc_{k,n}\cos\left[\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)\tau\right]\right\}. \quad (24)$$

If the value of the y coordinate y is fixed, then the obtained solution can be interpreted as the result of a fixed time delay of the temperature wave propagating in the elements of heat exchanger packing. For example, on the surface of the packing elements at y =δ, the equation can be written in a form that is more convenient for analysis

$$T_k(x,\delta,\tau)=B_k\frac{\alpha F}{\rho_{pac}C_{pac}}\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\cos(\mu_k)\left\{\tilde{D}s_k\sin\left[\left(\frac{\pi\cdot k}{T}\right)\tau\right]+\tilde{D}c_k\cos\left[\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)\tau\right]\right\}, \quad (25)$$

where $\tilde{D}s_k=\sum_n\frac{Da_n\cos(\mu_n)}{Dc_{k,n}{}^2+Ds_k{}^2}Ds_k$; $\tilde{D}c_k=\sum_n\frac{Da_n\cos(\mu_n)}{Dc_{k,n}{}^2+Ds_k{}^2}Dc_{k,n}$.

After elementary transformations, we obtain a simpler expression that is easier to analyze

$$T_k(x,\delta,\tau)=\frac{B_k\frac{\alpha F}{\rho_{pac}C_{pac}}}{\sqrt{\tilde{D}c_k{}^2+\tilde{D}s_k{}^2}}\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)\cdot\cos\left(\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)\tau-\tilde{\varphi}_k-\mu_k\right), \quad (26)$$

$$\tilde{\varphi}_k=arctg\left(\frac{\tilde{D}s_k}{\tilde{D}c_k}\right), \quad (27)$$

where $\tilde{\varphi}_k$ is the angle of temporary phase shift of temperature waves, [rad].

The physical meaning of this formula indicates that the amplitude of the temperature fluctuations in the packing is proportional to the amplitude of the coolant temperature fluctuations. The phase of the packing temperature fluctuations lags behind the phase of the coolant temperature fluctuations at the regenerator inlet by an angle $\tilde{\varphi}_k$.

In other words, the temperature wave propagation rate through the packing of the heat exchanger is less than the speed of the temperature wave outside the packing, see Fig. 1.

The heat balance of the coolant's elementary volume as it moves inside the regenerator packing is written as differential Eq. (2), the physical meaning of which is that the changes in the temperature of the gas moving through the regenerator occur only through heat exchange with the packing.

We will look for a solution to this equation in the form of a temperature cosine wave in the coolant flowing through the heat exchanger

$$Tg_k(x,\tau)=B_k\cos\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right], \quad (28)$$

The heat from the coolant is only transferred to the elements of the heat exchanger packing, and vice versa heat is transferred from the packed bad to the heat carrier flowing through it. Consequently, if the temperature of the packing element rises, then the temperature of the coolant should decrease, and vice versa if the packing cools down, then the coolant heats up. To satisfy these conditions, we represent the temperature wave on the surface of the elements of packing in the form of a sine wave

$$T_k(x,\delta,\tau)=Ab_k\cdot\sin\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right], \quad (29)$$

where Ab_k is amplitude of the k-th temperature wave in the packing, [K].

After substituting the functions of the selected type into the heat balance equation (2), we obtain

$$\frac{\alpha F}{GC_p} Ab_k \sin\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right] - \frac{\alpha F}{GC_p} B_k \cos\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right] = \\ = -\frac{2\pi k}{h} B_k \sin\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right]. \quad (30)$$

Bringing like terms and using the formula for the sine of the angle difference, we get

$$B_k \sin\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)-\phi_k\right] = \\ = \frac{\frac{\alpha F}{GC_p}}{\sqrt{\left(\frac{2\pi k}{h}\right)^2+\left(\frac{\alpha F}{GC_p}\right)^2}} Ab_k \sin\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)\right] \quad (31)$$

The spatial phase shift angle of the temperature fluctuations of packing element surface and coolant temperature fluctuations

$$\psi_k = arctg\left\{\frac{\alpha F \cdot h}{2\pi \cdot k \cdot GC_p}\right\}, \quad (32)$$

where ψ_k angle of spatial shift of phases of temperature waves, [rad].

Taking into account the solution obtained for the eigen value in the packing Eq. (26), as well as the conclusion that the amplitudes of the eigen temperature waves at the inlet and output of the packing are equal, we obtain a relatively simple solution for the eigen temperature waves in the coolant leaving the regenerative heat exchanger:

$$Tg_k(x,\tau) = \frac{B_k}{2}\cos\left[2\pi k\left(\frac{x}{h}+\frac{\tau}{T}\right)-\tilde{\varphi}_k-\psi_k-\mu_k\right]. \quad (33)$$

The physical meaning of this formula is entirely obvious: as the eigen wave passes through the regenerator packing, its amplitude and frequency remain unchanged, and the phase of the wave lags in time by an angle $\tilde{\varphi}_k$, and by the angle ψ_k in space, see Fig. 1. Moreover, for temperature waves of different lengths, the phase shift angles are different.

Formulas (14) and (33) are show that the propagation of a temperature wave described by absolutely the same dependence as the propagation of an ordinary wave, for example, a sound or electromagnetic wave. Just as with the propagation of electromagnetic and sound waves, the velocity of propagation of temperature waves decreases in a dense medium. The main difference between temperature waves and ordinary waves is that as a result of the superposition of sound or electromagnetic waves, their amplitudes add up, and the superposition of temperature waves occurs according to a completely different law.

When merging or mixing two coolant streams, the temperature of the combined stream will be determined as the weighted average of the temperatures of the two mixed streams.

Let's considered that when we decompose the periodically changing temperature of the coolant entering the regenerative heat exchanger into a Fourier series, each harmonic corresponds to some part of the coolant flow, and these parts of the coolant flow are the same for all harmonics. Then the amplitude of the heat carrier temperature fluctuations after mixing two flows can be found by the formula

$$\frac{B_k + B_n}{2} = \frac{B_k}{2} + \frac{B_n}{2}. \quad (34)$$

Therefore, to obtain the correct value of the amplitude of the temperature wave after summing the two harmonics, it is sufficient to add the temperature waves whose amplitudes are equal to half of their amplitudes before mixing. This explains the appearance of two in the denominator of the formula (33).

The solutions obtained make it possible to simulate the passage of an arbitrary-shaped periodic temperature signal through the heat exchanger packing.

When we build a model of a regenerative heat exchanger, it is necessary to keep in mind that in a heat regenerator, gas flow moves alternately, now in one direction, then in the other. This problem can be solved using the linearity of differential equations (1) and (2).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(1), 195-207

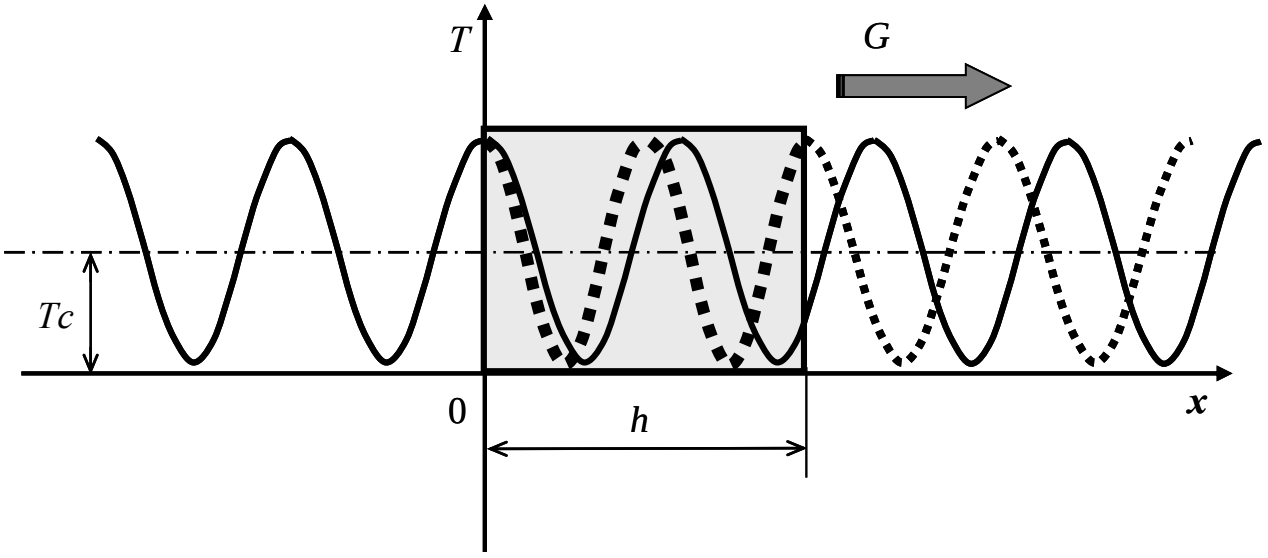


Fig. 1. Propagation of eigen temperature wave in the packing of the regenerative heat exchanger

As is well known, if there are two particular solutions to a system of linear homogeneous differential equations, then the sum or difference of these solutions will also be a solution to this system of differential equations.

Since the sum and difference of the solutions to this problem are equal from a mathematical point of view, therefore the system of differential equations (1) and (2) have two independent solutions. One of these solutions corresponds to the counterflow of heat carriers in the considered heat exchanger, and the other corresponds to the parallel movement of heat carriers. Therefore, to construct a mathematical model of the regenerative heat exchanger, in which the coolant moves in opposite directions, it is necessary to add the solutions for warm blast and cold blast.

Since the amplitude of the stationary temperature wave does not change when it passes through the packing, the heat balance of the gas and packing for the variable part of the temperature wave is performed automatically. The stationary part of the Fourier series, in which the solution to the heat transfer problem is presented, is determined from the heat balance of the heat exchanger as a whole.

Comparison of calculation results with experimental data

Let us demonstrate the application of the wave method of modeling the regenerative heat exchanger by the example of calculating a heat regenerator used to reduce heat losses in building ventilation systems.

The results of the experimental study of this type of commercial heat regenerator are given in [14].

During the experimental study, the air, during the first 41 seconds, moved through the heat exchanger packing from the building to the outside, giving off heat to the packing. For the next 41 seconds, the air passed through the packing in the opposite direction, taking back the heat from the heat regenerator packing. The change in the direction of airflow was realized by changing the rotation direction of the fan, driving air through the heat regenerator filling.

The packing of the heat exchanger was a rectangular polypropylene honeycomb, inside which air passes. The wall thickness of honeycombs is $2\delta = 0.25$ mm. The thermal conductivity of polypropylene, from which the honeycombs was produced, is ~0.19 W/(m·K). The size of the rectangular channels in the investigated heat exchanger was 1.5x3.25 mm, the length of the heat exchanger was 180 mm, and the diameter of the heat regenerator was 198 mm. The article [14] presents the results of measuring the dependence of air and packing temperatures on time at the airflow rate of 51 m^3/h.

Knowing the dimensions of the heat exchanger and the properties of airflow that passes through it, it is easy to determine the Nusselt number characterizing the heat transfer from the packing surface, Nu=4. In this case, the parameter $\alpha\delta/\lambda_y$ included in the transcendental equation (7) for finding the eigenvalues has values of the order of 0.086. Therefore, the corresponding values, found by formula (7) will be close to $\pi \cdot n$, where n is an integer. Therefore, when calculating the sum of the Fourier series with index n, we can restrict ourselves to calculating a relatively small number of terms in this series. Only the first ten terms of the Fourier series were summed.

Experimental data for comparison was obtained at the indoor air temperature of 23 °C and the air temperature outside the building of −6.5 °C.

The paper [14] presents the results of an experimental study of air and packing temperatures for three successive cycles of regenerative heat exchanger operation. For more information, these data are shown below as repeated measurements during one period of regenerator work.

Fig. 2 shows the graphs that show the experimental values of the air temperature at the heat regenerator inlet nozzle during the warm and cold blast, taken from [14] and the results of the Boltzmann approximation of these data. The half-period of the cold blast in the regenerative heat exchanger is marked with a gray fill on the graph.

The noticeable scatter of the experimental values of the air temperature at the inlet to the regenerative heat exchanger is mainly because the measured temperature did not repeat precisely during different cycles of the heat regenerator operation.

W expands the input temperature signal into a Fourier series to build a wave model in the regenerative heat exchanger.

To determine the expansion coefficients, we use the formulas known from the mathematical analysis:

$$a_k = \int_0^T f_B(\tau)\sin\left(2\pi k\frac{\tau}{T}\right)d\tau\,;\, b_k = \int_0^T f_B(\tau)\cos\left(2\pi k\frac{\tau}{T}\right)d\tau\,, \qquad (35)$$

where $f_B(\tau)$ – the function expanded in a Fourier series in this case, it is the function obtained as a result of the Boltzmann approximation of the air temperature at the entrance to the heat regenerator.

Thus, two sets of coefficients for two Fourier series are obtained, one set of coefficients for the warm blast and another coefficient set for the cold blast.

After that, we find phase shifts for temperature waves in the airflow leaving the heat exchanger packing and for temperature waves that propagate in the packing itself, using formulas (26) and (33).

Next all the temperature waves summarized at the heat exchanger outlet nozzle according to the rule, formula (34) given.

For the reverse airflow, the similar calculation was carried out during the cold blast period. At this stage, it is possible to take into account, for example, the difference in air mass flow during the half-periods of the warm and cold blast.

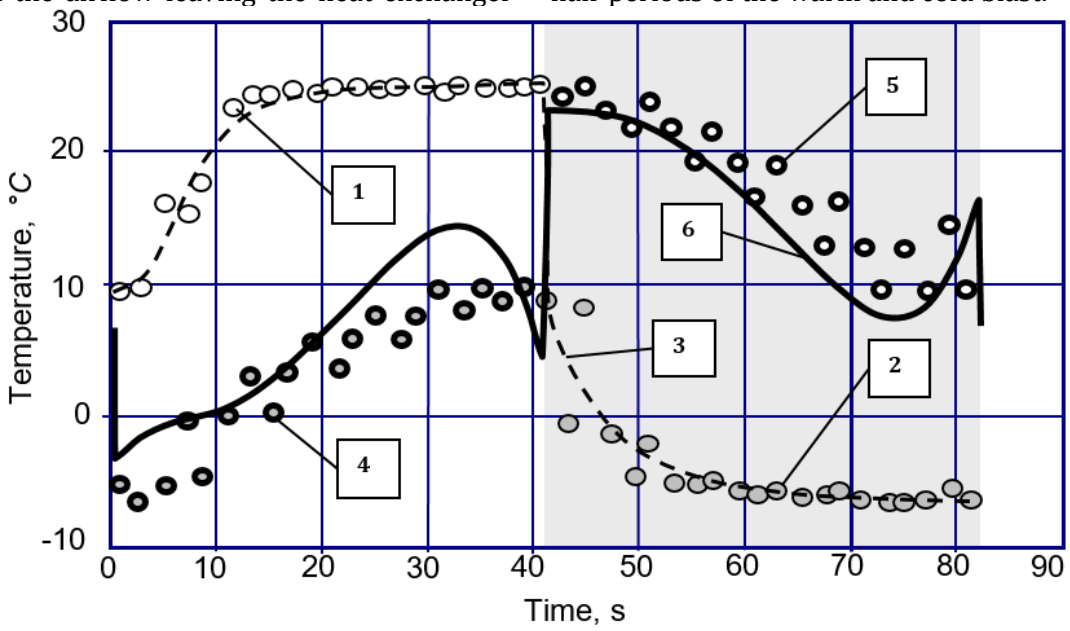


Fig. 3. Calculated values of air temperatures at the exit from the regenerative heat exchanger in the warm and cold blast half-periods and their measured values [14].
1 - air temperature at the inlet nozzle in the half-period of warm blast;
2 - air temperature at the inlet nozzle in the half-period of cold blast;
3 - Boltzmann approximation of the measurements of air temperature at the inlet to the heat exchanger;
4 - measured values of the air temperature at the exit from the heat regenerator in the half-period of warm blast;
5 - measured values of the air temperature at the exit from the heat regenerator in half-cycle of cold blast;
6 - calculated values of air temperatures at the exit from the regenerative heat exchanger in half-cycles of warm and cold blast

Since the countercurrent heat exchange scheme is implemented in the heat exchanger under consideration, the solutions obtained for warm and cold blasts are summed up.

In this example, the calculation was carried out for the first one hundred and fifty terms of the Fourier series. It allows practically excludes fluctuations in the values of the sum of the series, which usually occur when the infinite Fourier series is finished.

Fig. 3 shows the calculated values of the air temperatures at the outlet of the regenerative heat exchanger in the half-periods of a warm and cold blast and their measured values according to the data obtained from [14].

The form of the obtained graphs corresponds to the physics concepts of process in the packing. During the warm blast time, the air temperature rises at the outlet of the heat exchanger. And vice versa, during a cold blast observed the opposite pattern, the air temperature at the outlet of the regenerative heat exchanger drops.

Fig. 4 shows the calculated and experimental graphs of the packing temperature at the inlet to the heat exchanger in the half-periods of warm and cold blasts.

Graphs show good agreement between experimental and calculated data.

A comparison of graphs for air temperature, shown in Fig. 2, and temperature change of the packing at the inlet to the heat exchanger in Fig. 4, shows that they are similar. Such a result is quite expected, since the temperature of the packing, which is thin polypropylene plates, cannot much differ from the temperature of the air surrounding this packing. It is calculated, that temperature of the packing surface upon the warm blast is 0.5 °C lower than the temperature of the air. During the cold blast, the packing surface is 0.5 °C warmer than the air.

This result can serve as a test for assessing the adequacy of the wave model of heat transfer in the regenerative heat exchanger since the calculated values of the packing temperature were obtained by adding 150 temperature waves, and the amplitude and phase shift for each wave were calculated by the formula (26).

With the wave method of calculating a regenerative heat exchanger, only the most necessary information is obtained about the temperatures of the coolant and packing at the inlet and outlet of the heat exchanger in the steady-state operation. A smaller amount of information obtained when calculating the regenerator by the wave method can be regarded as a price for the relative simplicity of implementing the wave method for calculating regenerative heat exchangers.

Discussion

The graphs (see Fig. 3) show that at the end of the cold blast half-cycle, the temperature of the airflow leaving the heat exchanger slows its fall and even rises slightly. The temperature of the airflow leaving the heat exchanger during the warm blast period behaves similarly. At the end of the warm blast half-cycle, the air temperature at the outlet of the heat exchanger stabilizes. This feature of the operation of the regenerative heat exchanger is reflected in the results of calculations carried out using the wave method.

The noted feature in the course of temperatures of the airflow leaving the regenerative heat exchanger may be due to the processes of non-stationary heat transfer in the packing elements. By the end of the half-cycle of the regenerator operation, the thermal wave moving in the packing has time to exit at the other end of the heat regenerator. From time to time, we can observe this effect in the operation of regenerative heat exchangers. In our case, if the package length were longer or the heat exchanger operation period was shorter, then this effect would not be observed. Since in earlier models of the operation of a regenerative heat exchanger, non-stationary heat transfer inside the packing elements was not taken into account, nothing of the kind was noted in the calculation results from these models.

When comparing the results of calculation with the measurements results of the air temperature at the heat exchanger outlet, attention pinched to a noticeable discrepancy between the experimental and calculated data, which has a character of systematic error.

When the air temperature at the outlet of the heat exchanger increased, the results of its measurements turned out to be less than the calculated values, and if the air temperature fell, the measurement results turned out to be higher than the calculated temperature values. In addition, the greater the calculated rate of temperature change, then the larger the discrepancy between the measured and calculated values of air temperature. This character of the differences between the calculated and measured temperatures can be explained by the dynamic error of the instruments used to measure the temperature.

According to the article [14], the time required to change the direction of fan rotation in the experimental installation was about 7 seconds.

According to the graphs in Fig. 2, the airflow temperature entering the regenerative heat exchanger becomes practically equal to the air temperature in the room (23 °C) in about 12–14 seconds. And the same amount of time is required to reach the temperature outside the building (−6.5 °C) during the cold blast half-period. Therefore, in addition to the time, it takes to change the fan rotation direction, there is an additional delay of 5–7 seconds. This delay may be due to the thermal inertia of the sensor used to measure the air temperature and/or heat gains through the wires that connect this sensor to the measuring device.

Therefore, the presence of a dynamic error in measuring the air temperature can explain that part of the discrepancy between the experimental and calculated data, which is systematic.

As can be seen from the graphs, the agreement between the air temperature and the temperature of the heat exchanger packing turned out to be much better than the agreement between the calculated and experimental values for the air temperature at the exit from the heat regenerator. This can be explained by the fact that experimental values of the air temperature at the regenerator inlet were used to calculate the packing surface temperature. The measured temperature of the packing surface also included the dynamic error of temperature measurement. Since the rates of change in air temperatures at the regenerator's inlet and the packing surface are very similar, the dynamic errors in measuring their temperatures turned out to be almost the same. Therefore, the dynamic error in measuring temperature does not lead to a noticeable discrepancy between the calculated and measured temperatures of the packing surface at the inlet to the heat exchanger. The rate of change in air temperature at the outlet nozzle of the heat exchanger is significantly different from the rate of change in air temperature at the inlet nozzle. Therefore, at the exit nozzle, discrepancies between the experimental and calculated values of air temperatures are much higher.

A significant influence of the dynamic error in the measurement of rapidly changing air temperature on the results of evaluating the efficiency of regenerative heat exchangers was noted in the works of Ramin et al. [15–18]. Some methods of reducing the dynamic component of the devices error for a more accurate measure of air temperature in regenerative heat exchangers are also considered there.

Conclusions

The use of the wave approach to modeling regenerative heat exchangers makes it possible to take into account the influence of the following factors:

- variable gas temperature at the inlet of the regenerative heat exchanger;
- processes of non-stationary heat conduction in packing elements;
- longitudinal thermal conductivity of the heat exchanger packing.

Despite appealing to complex mathematical apparatus to substantiate the wave method for calculating the heat regenerators, the procedure for calculating such a heat exchanger turns out to be relatively simple and convenient for computer calculations. This is explained that calculating the regenerative heat exchanger by the wave method requires repeated repetition of the same and relatively simple steps for each temperature wave.

References

[1] Nusselt, W. (1927). Die theorie des winderhitzers. In *V.D.I; Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, 71, 85–91.

[2] Hausen, H. (1929). Über Die Theorie Des Wärmeaustausches in Regeneratoren. *Z. Angew. Math. und Mech,* 9, 173–200.

[3] Hausen, H. (1981). [Heat transfer with counterflow, forward flow and cross current], *Moscow: Energoatomizdat* (in Russian).

[4] Bahnke, G. D, Howard, C.P. (1964). The effect of longitudinal heat conduction on periodic-flow heat exchangers performance. *Trans ASME J Eng Power, 86*(2), 105–117.

[5] Kilkovský, B. (2020). Review of Design and Modeling of Regenerative Heat Exchangers. *Energies*, 13, 759.

[6] Sadrameli, S. M. (2016). Mathematical models for the simulation of thermal regenerators: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *58*, 462–476.

[7] Kravchenko, M.B. (2010). [Analytical study of counterflow heat exchangers]. *Tekhnicheskiye gazy*, 5, 24–30 (in Russian).

[8] Kravchenko, M. B. (2014). [Wave approach to modeling periodic heat transfer processes]. *Tekhnicheskiye gazy*, 6, 20–27 (in Russian).

[9] Kravchenko, M. B. (2014). [Wave adsorption]. *Saarbrücken: Lap. Lambert Academic Publishing* (in Russian).

[10] Lavrenchenko, G. K., Kravchenko M. B. (2019). The characteristics of a 4 K Gifford-McMahon cryocooler with a second stage-regenerator packed with cenospheres. *Low Temp. Phys*, 45, 452–464.

[11] Mikusinsky, Yan. (1956). [Operator calculus]. *Moscow: From foreign literature*. (in Russian).

[12] Lykov, A. V. (1978). [Heat and Mass Transfer]. Moscow: *Energia.* (in Russian).

[13] Kartashov, E. M. (1985). [Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids]. *Moscow: Vysshaya shkola* (in Russian).

[14] Nizovtsev, M. I., Borodulin, V. Yu., Letushko, V. N., Zakharov, A. A. (2016). Analysis of the efficiency of air-to-air heat exchanger with a periodic change in the flow direction. *Applied Thermal Engineering*, 93, 113–121.

[15] Ramin, H., Krishnan, E. N., Gurubalan, A., Alabi, W. O., Simonson, C. J. (2019). Transient sensor errors and their impact on fixed-bed regenerator (FBR) testing standards. in: *27th Can. Congr. Appl. Mech., MDPI. Sherbrooke*. 1–6.

[16] Ramin, H., Krishnan, E. N., Alabi, W., Simonson C. J. (2020). Temperature Measurement Correction for the Determination of the Effectiveness of Fixed-Bed Regenerators (FBRs) for HVAC Applications. in: *2020 ASHRAE Annu. Summer Conf., ASHRAE. Austin*.

[17] Ramin H., Krishnan E. N., Gurubalan A., Alabi W. O., Simonson C. J. (2020). Transient sensor errors and their impact on fixed-bed regenerator (FBR) testing standards. *Science and Technology for the Built Environment*. 3(27), 1–22.

[18] Krishnan E. N., Ramin H., Shakourib M., Wilsonc L. D., Simonsona C. J. (2020). Development of a small-scale test facility for effectiveness evaluation of fixed-bed regenerators. *Applied Thermal Engineering*, 174, 115263.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 208-215

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 542.8:579.6

PHYSICO-CHEMICAL AND BACTERICIDAL PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING COMPOSITES BASED ON MALEINATE COMPLEXES Cu^+

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyy*, Tetyana V. Sklyar, Nadiia V. Stets, Oleksandr V. Laguta

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

Received 6 March 2023; accepted 11 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The results of the study of the effect of water and oxygen on copper-containing composites $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot xCu^0$ are presented in the paper. Composites were products of reduction of Cu^{2+}-ions by zinc in the presence of maleic acid (H_2M). The effect of these composites' suspensions on bacteria strains of Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis has been studied as well. It was found that the composites $[Cu(HM)(H_2O)]xCu^0$ contain copper maleate complexes of two modifications: mononuclear $[Cu(HM)(H_2O)]$ and binuclear $[Cu(HM)(H_2O)]Cu^0$. $[Cu(HM)(H_2O)]$ complex is the soluble form as a result of its significantly higher hydrophilicity. This complex is also the main bioactive component, which is proved by the fact that the antibacterial effect of the composites on staphylococcus strains changes synchronously with the change of their solubility in the *x*-interval from 0 to 1. The absence of atomic copper π-complexes $[Cu(H_2M)(H_2O)]$ in composites with $x > 1$ leads to a sharp decrease in their bactericidal activity. Last fact confirms the conclusion about the nature of the bioactive substance and indicates that bioactive metal nanodispersion does not formed in composites concentrated by copper atoms. It was shown that the optimal composition of the copper-containing composite corresponds to the formula $[Cu(HM)(H_2O)]\ 0.5Cu^0$. This substance has a sufficiently high level of bactericidal activity but it is highly resistant to the oxidation by atmospheric oxygen in combination with water unlike $[Cu(HM(H_2O)]$ complexes.

Keywords: copper-containing composite; bactericidal properties; Cu^+ maleate complexes; staphylococcus strains.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА БАКТЕРИЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ МІДЬВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАЛЕЇНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu^+

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Тетяна В. Скляр, Надія В. Стець, Олександр В. Лагута

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

Анотація

У роботі представлені результати дослідження дії води та кисню на мідьвмісні композити $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot xCu^0$, які отримували шляхом відновлення цинком йонів Cu^{2+} у присутності малеїнової кислоти (H_2M), а також дії суспензій цих композитів на штами Staphylococcus aureus і Staphylococcus epidermidis. Виявлено, що до складу досліджених композитів $[Cu(HM)(H_2O)]xCu^0$ входять малеїнатні комплекси міді двох модифікацій: моноядерної $[Cu(HM)(H_2O)]$ і біядерної $[Cu(HM)(H_2O)]Cu^0$. За рахунок суттєво більшої гідрофільності, розчинною формою при обробці композитів водою є комплекс $[Cu(HM)(H_2O)]$. Він також є і основним біоактивним компонентом, на що вказує чітка синхронність зміни розчинності композитів в інтервалі x від 0 до 1 зі зміною їх антибактеріальної дії на штами стафілококу. Відсутність π-комплексів атомарної міді $[Cu(H_2M)(H_2O)]$ в композитах з $x > 1$ призводить до різкого зменшення їх бактерицидності. Це підтверджує висновок про природу біоактивної речовини, а також вказує на те, що в концентрованих за атомами міді композитах біоактивної нанодисперсії металу не виникає. Встановлено, що оптимальний склад мідьвмісного композиту відповідає формулі $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$. Ця речовина має достатньо високий рівень бактерицидності і, на відміну від комплексів $[Cu(HM(H_2O)]$, – високу стійкість до дії атмосферного кисню у поєднанні з вологою.

Ключові слова: мідьвмісний композит, бактерицидні властивості, малеїнатні комплекси Cu^+, штами стафілококу.

**Corresponding author: e-mail address: polva57@gmail.com*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275070

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 208-215

Вступ

Неконтрольоване та, у багатьох випадках, необґрунтоване застосування антибіотиків населенням призвело до формування стійких до їхньої дії мікроорганізмів. Так, останнім часом Staphylococcus aureus став одним із провідних збудників післяопераційних гнійних ранових ускладнень у травматології та ортопедії, таких, як остеомієліт, абсцес, флегмона [1]. Це спонукає дослідників до пошуку нових антимікробних засобів, альтернативних антибіотикам.

Аналіз літературних джерел вказує на те, що основною групою речовин, які пропонуються у якості антимікробних препаратів, є комплекси йонів 3d-металів [2–12]. Як правило, це комплекси з органічними лігандами, до складу яких входять карбоксильні, нітроген– та сульфурвмісні функціональні групи, що забезпечують необхідну міцність донорно-акцепторних зв'язків з центральним атомом.

Останнім часом почали активно досліджувати питання використання нанодисперсій самих 3d-металів, виходячи з досвіду вдалого і давнього застосування колоїдного срібла [13–15]. Серед 3d-металів найбільшу хімічну інертність має мідь. Однак в нанодисперсному стані вона виявляє яскраво виражену біологічну активність, у тому числі бактеріостатичну та бактерицидну дію [16; 17].

Препарати міді, введені в організми тварин у вигляді наночастинок металу, мають пролонговану дію і меншу токсичність у порівнянні з її солями. Наночастинки міді стимулюють механізми регуляції мікроелементного складу та активність антиоксидантних ферментів. У роботі [18] біосумісність міді з організмом людини пояснюється тим, що Купрум є складовою частиною багатьох ферментів і відіграє важливу роль у клітинному диханні.

В наших попередніх дослідженнях [19] проводилось визначення бактерицидної дії мідних порошків, отриманих у присутності акрилової кислоти, на клінічний штам мікроорганізмів Staphylococcus aureus. Як з'ясувалось, суспензії досліджених порошків виявляють бактеріостатичний ефект за будь-яких концентрацій. Бактерицидний ефект проявляється за концентрацій від 2 мг/мл та вище за тривалості контакту 30 хв. У динамічних мікробіологічних дослідженнях бактерицидний ефект проявився більш виразно. Так, металорганічний порошок пригнічував життєдіяльність бактерій, починаючи з перших хвилин контакту, на порядок скорочуючи число життєздатних одиниць кожні 10 хв.

У подальшому ми отримали подібні мідьорганічні порошки на основі малеїнатних комплексів Cu^{+}. Дослідження їх складу та структури показали [20; 21], що, в залежності від співвідношення вихідних реагентів (Cu^{2+} і цинку) та умов синтезу, вони можуть складатися або з комплексу йонів Cu^{+} з однозарядним малеїнат-йоном, або бути сумішшю цього комплексу з атомарною міддю. В останньому випадку продукт синтезу являє собою композитний матеріал.

Мета роботи – дослідження впливу компонентного складу мідьвмісних композитів на основі малеїнатних комплексів Cu^{+} на ефективність їх дії на штами Staphylococcus aureus і Staphylococcus epidermidis.

Експериментальна частина

Синтез мідьвмісних композитів загального складу $[Cu(HM)(H_2O)]xCu^0$ здійснювали шляхом хімічного відновлення йонів Cu^{2+} металевим цинком у присутності малеїнової кислоти. Методика синтезу детально описана в [21]. У якості порівняльного зразка використовували дисперсію міді, яку отримували за процедурою синтезу мідьвмісних композитів, але з розчину $CuSO_4$ без малеїнової кислоти.

Загальний вміст міді у отриманих зразках визначали комплексонометричним методом [22]. Для розподілу цього показника на два його компоненти (Cu^{+} і Cu^0) ми використали теоретичну залежність вмісту Cu^{+} і Cu^0 від загальної кількості міді Cu, виходячи зі стехіометрії хімічних реакцій, які відбуваються під дією на розчин $CuSO_4$ металевого цинку:

$$2Cu^{2+} + 2HM^{-} + 2H_2O + Zn = 2[Cu(HM)(H_2O)] + Zn^{2+} \quad (1)$$

$$2[Cu(HM)(H_2O)] + Zn = 2Cu^0 + 2HM^{-} + 2H_2O + Zn^{2+} \quad (2)$$

До досягнення мольного співвідношення реагентів $\nu(Cu^{2+}) : \nu(Zn) = 2 : 1$ весь цинк витрачається тільки на реакцію (1) і тому в отриманому продукті незалежно від його кількості, а значить – від кількості цинку, що прореагував, підтримується сталий відсоток Купруму (32.32 %), який відповідає хімічній

формулі комплексу [Cu(HM)(H_2O)], встановленої в [21].

Після завершення реакції (1) наступні порції цинку витрачаються на реакцію (2), в результаті чого в продукті, що виділяється, зменшується кількість Cu^+, але адекватно з'являється та зростає кількість атомарної міді Cu^0.

Виходячи з матеріального балансу реакції (2), справедливими є наступні рівняння для масових часток загальної кількості міді в кінцевому продукті ω(Cu) і у вигляді атомів ω(Cu^0):

$$\omega\,(Cu^+) = \{\nu(Cu^+)_0 \cdot M_r(Cu)\}/\{\nu(Cu^+)_0 \cdot M_r([Cu(HM)(H_2O)]) - \nu\,(Cu^0) \cdot M_r(HM^-, H_2O)\} \quad (3)$$

$$\omega(Cu^0) = \{\nu(Cu^0) \cdot M_r(Cu)\}/\{\nu(Cu^+)_0 \cdot M_r([Cu(HM)(H_2O)]) - \nu\,(Cu^0) \cdot M_r(HM^-, H_2O)\} \quad (4)$$

Тут, $\nu(Cu^+)_0$ – вихідна кількість молів комплексу [Cu(HM)(H_2O), а значить – і йонів Cu^+, M_r – атомні та молекулярні маси відповідних компонентів. Для спрощення можна прийняти, $\nu(Cu^+)_0 = 1$. Підставляючи залежність $\nu(Cu^0) = f\{\omega\,(Cu^0)\}$ з рівняння (4) в рівняння (3), а також значення відповідних молекулярних мас, ми отримали кінцеву формулу розрахунку вмісту металевої міді за результатами експериментального визначення загальної кількості міді у зразку

$$\omega(Cu^0) = 1.4763(\omega\,(Cu) - 0.3232) \quad (5)$$

Зрозуміло, що це рівняння має фізичні обмеження змінних величин: дійсні значення ω(Cu^0) знаходяться в інтервалі 0 – 1, а ω(Cu^0) в інтервалі 0.3232–1.0000.

Для проведення досліджень властивостей мідьвмісних композитів нами було синтезовано 6 зразків, серед яких один являв собою тільки комплекс [Cu(HM)(H_2O)], а другий – тільки дисперсію металевої міді. В останньому випадку цинком обробляли розчин купрум (II) сульфату за відсутності в ньому малеїнової кислоти. Результати хімічного аналізу зразків на загальний вміст в них міді та розрахунку по формулі (5) кількості атомарної міді наведені у табл. 1.

Оскільки до складу композиту входить дві різні за природою речовини: комплексна сіль і атоми металу, в залежності від співвідношення вмісту цих компонентів, повинні змінюватись його фізико-хімічні властивості і, як наслідок – біоактивність.

В принципі, діючою на мікроорганізми речовиною може бути як власне розчин комплексної солі, так і нерозчинна нанодисперсія міді.

Для виявлення вкладу гомогенної та гетерогенної складових бактерицидності мідьвмісних композитів ми виміряли розчинність у воді їх розчинного компонента – комплексної солі [Cu(HM)(H_2O)]. За нашими даними [21] ця сіль є досить гігроскопічною речовиною і навіть за високого вмісту у композиті атомарної міді (до 60 %) вона здатна адсорбувати багато води (до 5 %).

Table 1

The content of the main components in [Cu(HM)(H_2O)]xCu^0 composites in mass %

Таблиця 1

Вміст у композитах [Cu(HM)(H_2O)]xCu^0 основних компонентів у масових %

N з/п	Вміст міді всього, ω (Cu), %	Вміст атомів міді, ω(Cu^0), %	Вміст йонів Cu^+, ω(Cu^+), %	Вміст комплексної солі, [Cu(HM)(H_2O)], %
1	31.9	0.0	31.9	98.8
2	36.1	5.5	30.6	94.5
3	42.1	14.5	27.6	85.5
4	49.3	25.1	24.2	74.9
5	56.6	35.9	20.7	64.1
6	95.1	95.1	0.0	0.0

Процедура вимірів розчинності комплексної солі включала декілька етапів. На першому готувався насичений розчин. Для цього наважку досліджуваного зразка масою 500 мг вносили у 25 мл деаерованної дистильованої води і в режимі періодичного перемішування витримували добу у герметичному бюксі за 20 °C.

Потім декантований розчин піддавали аерації, щоб окиснити Cu^+ до Cu^{2+}. Контроль повноти переходу Cu^+ в Cu^{2+} здійснювали спектрофотометрично. З [23] відомо, що в діапазоні довжин хвиль 300–500 нм знаходиться полоса поглинання малеїнатного комплекса Cu^+. Вимірювання A, λ-залежності проводили за допомогою спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Росія), з використанням скляних кювет (l = 30 мм).

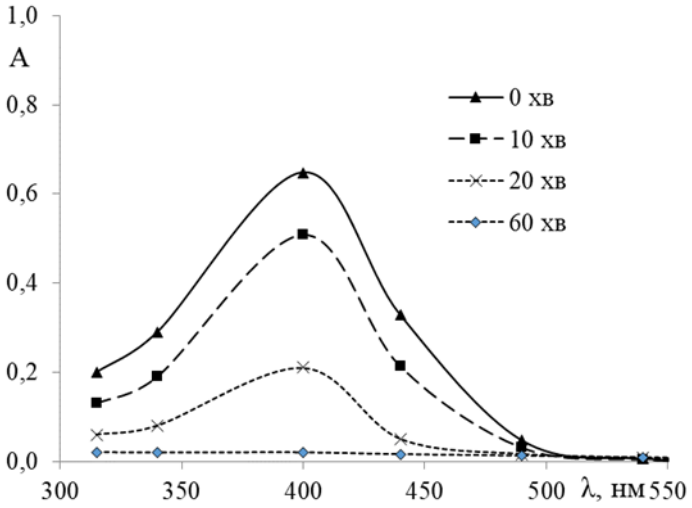


Fig. 1. Electronic spectra of a saturated solution of complexes [Cu(HM)(H_2O)] in water depending on its aeration time (minutes) 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 60
Рис. 1. Електронні спектри насиченого розчину комплексів [Cu(HM)(H_2O)] у воді в залежності від часу його аерації (хвилин) 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 60

Як видно з рис. 1, за інтенсивної барботажної аерації розчину, підкисленого сульфатною кислотою до pH 2, хвиля на A, λ - залежності поступово зменшується і через 60 хв. зникає взагалі, що свідчить про завершення процесу окиснення йонів Cu^+. Далі проводили комплексонометричне титрування розчину, за результатами якого визначали концентрації комплексу у воді.

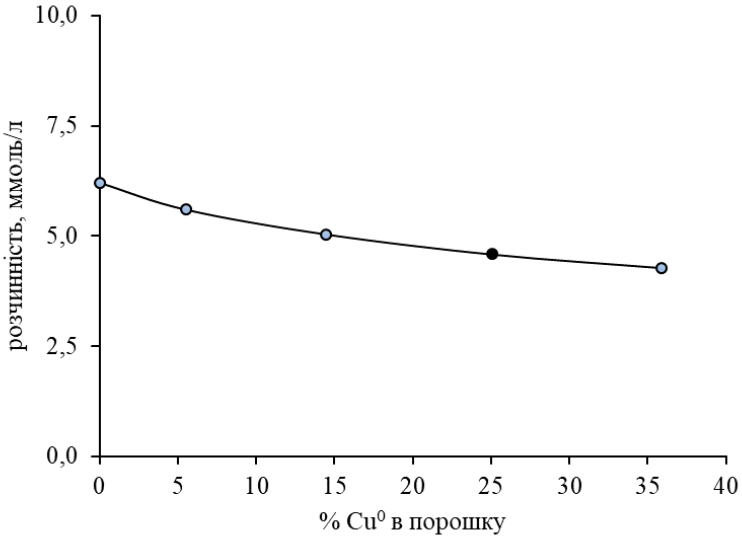


Fig. 2. Influence of atomic copper content in composites [Cu(HM)(H_2O)]·xCu^0 to the equilibrium concentration [Cu(HM)(H_2O)] in the water
Рис. 2. Вплив вмісту атомарної міді в композитах [Cu(HM)(H_2O)]·xCu^0 на рівноважну концентрацію [Cu(HM)(H_2O)] у воді

На рис. 2 представлена залежність рівноважних концентрацій малеїнатних комплексів Cu^+ у воді, яка тривалий час контактувала з композитом. Спостерігається монотонне зменшення розчинності комплексів зі збільшенням вмісту у композиті атомарної міді. Це попередньо вказує на те, що в композиті мідь не представлена окремою фазою, а є хімічно зв'язаною з комплексом.

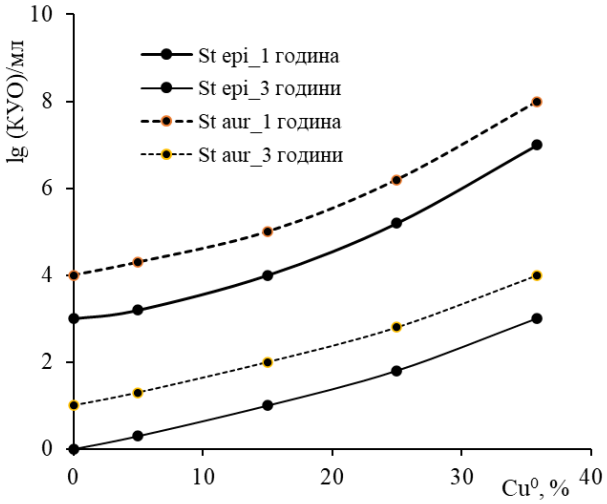


Fig. 3. Dependence of the content of CFU/ml on the content in composites $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot xCu^0$ of atomic copper after tests on bacterial strains St. aur. (1, 2) and St. epi. (3, 4) for different exposure times: 1, 3 – 1 hour, 2, 4 – 3 hours

Рис. 3. Залежність вмісту КУО/мл від вмісту в композитах $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot xCu^0$ атомарної міді після випробувань на штамах бактерій St. aur. (1, 2) і St. epi. (3, 4) для різного часу впливу: 1, 3 – 1 година, 2, 4 – 3 години

Маючи відомості про склад водного розчину у присутності композиту і вміст у ньому нерозчинної металевої компоненти, ми провели дослідження дії цих речовин на два штами стафілококу: Staphylococcus aureus (St. aur.) і Staphylococcus epidermidis (St. epi.). Методики мікробіологічних експериментів наведені в роботі [19]. Результати проведених випробувань представлені на рис. 3.

Гістограма рис. 4 демонструє характер зміни вмісту КУО в зразках, оброблених композитом і еквівалентною по кількості металу мідною дисперсією, відносно контрольного зразка.

Різниця в ефективності дії наночастинок міді за даними [18] (№4 рис.4) і нашими даними (№3 рис.4) вірогідно обумовлена різним ступенем дисперсності використаних препаратів.

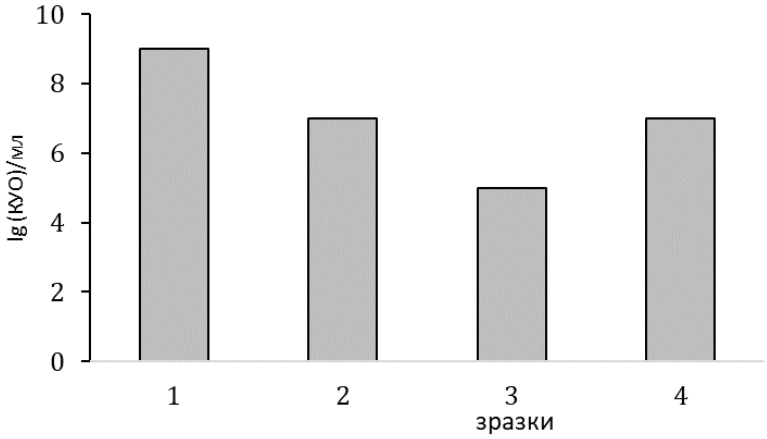


Fig. 4. Histograms of the content of CFU/ml after tests on the bacterial strain St. aur. after one hour of exposure: 1 – control sample, 2 – action of composite suspension $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$, 3 – effect of metallic copper suspension in an amount equivalent to the amount of copper in the composite sample $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$, 4 – action of suspension of metallic copper from data [18]

Рис. 4. Гістограми вмісту КУО/мл після випробувань на штамі бактерій St. aur. через одну годину впливу: 1 - контрольний зразок, 2 – дія суспензії композиту $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$, 3 – дія суспензії металевої міді в кількості, еквівалентній кількості міді у зразку композиту $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$, 4 – дія суспензії металевої міді за даними [18]

Результати та їх обговорення

Якщо розглядати розчин комплексу [Cu(НМ)(H_2O)] у якості діючої на мікроорганізми форми, то повинен бути зв'язок між концентрацією комплексу і інтенсивністю його дії. Для виявлення такого зв'язку ми нормували зміну КУО за рівноважною концентрацією розчинного компоненту композитів: Δlg(КУО)/С, де Δlg(КУО) є різницею між lg(КУО) контрольного зразка і lg(КУО) для композиту з відповідним значенням х. Отримані результати зведені у табл. 2.

Table 2

Influence of the concentration of an aqueous solution of maleate complexes Cu^+ (C, M) and the ratio of copper components in composites (x = ω(Cu^0)/ ω(Cu^+)) to change the CFU content of the strains St. aur. and St. epi. relative to the control sample

Таблиця 2

Вплив концентрації водного розчину малеїнатних комплексів Cu^+ (С, М) і співвідношення в композитах компонентів міді (x = ω(Cu^0)/ ω(Cu^+)) на зміну вмісту КУО штамів St. aur. і St. epi. відносно контрольного зразка

С, М ·10^3	**6.2**	**5.6**	**5.0**	**4.6**	**4.3**
x	0.00	0.18	0.52	1.04	1.73
Δlg(КУО/мл), St. a	5.0	4.7	4.0	2.8	1.0
{Δlg(КУО/мл)}/С, $М^{-1}·10^{-3}$ St. a	0.81	0.84	0.80	0.61	0.23
Δlg(КУО/мл), St. e	6.0	5.7	5.0	3.8	2.0
{Δlg(КУО)}/С, $М^{-1}·10^{-3}$ St. e	0.97	1.02	0.96	0.83	0.47

Як видно з табл. 2, в інтервалі х від 0 до 1 спостерігається практично незмінне значення величини {Δlg(КУО/мл)}/С для обох штамів стафілококу. Цей факт можна вважати підтвердженням нашого припущення про те, що на мікрофлору стафілококу діють розчинені у воді молекули [Cu(НМ)(H_2O)], кількість яких зменшується пропорційно збільшенню кількості атомарної міді в композиті. Вочевидь, біядерна сполука [Cu(НМ)(H_2O)]·Cu^0 має, з одного боку, меншу порівняно з комплексом [Cu(НМ)(H_2O)] розчинність у воді, а з другого – меншу антибактеріальну активність, оскільки за х > 1 показник {Δlg(КУО/мл)}/С різко зменшується. Попередньо очікувалось, що за х > 1 в композиті викристалізується помітна кількість нанодисперсної міді, яка принаймні адитивно посилить дію комплексу. Однак ми спостерігаємо прямо протилежну картину. З рис. 4 видно, що еквівалентна до вмісту у композиті кількість металевої міді має суттєво більшу бактерицидність порівняно з самим композитом. Тобто, в композитах з х > 1 нанодисперсія металевої міді не утворюється і тому не спостерігається посилення їх бактерицидності. Навпаки, атомарна мідь блокує молекули комплексу, зменшуючи їх антимікробну дію. В принципі, в [24] обговорювалась можливість утворення міцних π-комплексів Cu^0 з ненасиченими органічними кислотами, зокрема – з малеїновою кислотою.

Виходячи з цих міркувань, можна негативно оцінити перехід від комплексів [Cu(НМ)(H_2O)] до композитів [Cu(НМ)(H_2O)]·xCu^0. Однак є ще один показник, який характеризує якість бактерицидного препарату у цілому – його стійкість до дії зовнішніх факторів (температура, волога, кисень та ін.).

Гігроскопічність комплексів [Cu(НМ)(H_2O)] і їх схильність до окиснення потребуватиме особливих умов зберігання. Цього вдається уникнути за умови використання мідьвмісних композитів. Виявилось, що атомарна мідь у контакті з молекулами [Cu(НМ)(H_2O)] створює таку редокс–систему, на яку кисень практично не діє. Так, у аерованому водному розчині, що контактує з порошком композиту [Cu(НМ)(H_2O)]·0.5Cu^0, навіть через місяць спектрофотометрично не фіксується помітного зменшення концентрації малеїнатних комплексів Cu^+. Позитивну роль відіграє і зменшення гігроскопічності композитів.

Крім цього, привабливою є можливість використання залежності Δlg(КУО)=f(x) для синтезу речовин з заданою антимікробною активністю.

Висновки

Виявлено, що до складу досліджених композитів [Cu(НМ)(H_2O)]·xCu^0 входять малеїнатні комплекси міді двох модифікацій: моноядерної [Cu(НМ)(H_2O)] і біядерної [Cu(НМ)(H_2O)]·Cu^0. За рахунок суттєво більшої гідрофільності, основною розчинною формою при обробці композитів водою є комплекс [Cu(НМ)(H_2O)]. Він також є і основним біоактивним компонентом, на що вказує чітка синхронність зміни розчинності композитів в

інтервалі x від 0 до 1 зі зміною їх антибактеріальної дії на штами стафілококу.

Відсутність π-комплексів атомарної міді $[Cu(H_2M)(H_2O)]$ в композитах з x > 1 призводить до різкого зменшення їх бактерицидності. Це підтверджує висновок про природу біоактивної речовини, а також вказує на те, що в концентрованих по атомам міді композитах біоактивної нанодисперсії металу не виникає.

Встановлено, що оптимальний склад мідьвмісного композиту відповідає формулі $[Cu(HM)(H_2O)]\cdot 0.5Cu^0$.

Ця речовина має достатньо високий рівень бактерицидності і, на відміну від комплексів $[Cu(HM(H_2O)]$ – високу стійкість до дії атмосферного кисню у поєднанні з вологою.

References

[1] Sabirova, E. V. Gordinskaya, N. A., Abramova, N. V., Nekaeva, E. S. (2010). [Antimicrobial Resistance of Nosocomial Staphylococci Isolated from Burn Center Patients in 2002–2008]. *Clinical Microbiology and Antimicrobial Chemotherapy, 12*(1), 77–81 (in Russian). https://cmac-journal.ru/publication/2010/1/.

[2] Ameen, M., Gilani, S. R., Naseer, A., Shoukat, I., Ali, S. D. (2015). Synthesis, characterization and antibacterial activities of novel mixed ligands (azo anils and oxalate ion) copper(II) complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, *29*(3), 399–406. http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v29i3.7.

[3] Qi, Y.-Y., Gan, Q., Liu, Y.-X., Xion, Y.-H., Mao, Z.-W., Le, X.-Y. (2018). Two new Cu(II) dipeptide complexes based on 5-methyl-2-(2′-pyridyl)benzimidazole as potential antimicrobial and anticancer drugs: Special exploration of their possible anticancer mechanism. *European Journal of Medicinal Chemistry*; 154: 220–232. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.05.023.

[4] Hossain, M. S., Zakaria, C. M., Kudrat-E-Zahan, M. (2018). Metal complexes as potential antimicrobial agent: a review. *American Journal of Heterocyclic Chemistry*, *4*(1), 1. http://dx.doi.org/10.11648/j.ajhc.20180401.11.

[5] Kasare, M. S., Dhavan, P. P, Jadhav, B. L., Pawar, S.D. (2019). In-vitro antibacterial activity of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes incorporating new azo-azomethine ligand possessing excellent antioxidant, anti-inflammatory activity and protective effect of free radicals against plasmid DNA. *Synthetic Communications*, *49*(23), 3311–3323. http://dx.doi.org/10.1080/00397911.2019.1663213.

[6] . Al-Resayes, S. I., Shakir, M., Shahid, N., Azam, M., Khan, A. U. (2016). Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antimicrobial studies of Schiff base ligand, H_2L derived from glyoxalic acid and 1, 8-diaminonaphthalene and its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. *Arabian Journal of Chemistry*, *9*(3), 335–343. http://dx.doi.org/10.1155/2011/493942.

[7] Azam, M., Al-Resayes, S.I., Wabaidur, S.M., Altaf, M., Chaurasia, B., Alam, M., Shukla, S. N., Gaur, P., Albaqami, N. T. M., Islam, M. S., Park, S. (2018). Synthesis, Structural Characterization and Antimicrobial Activity of Cu(II) and Fe(III) Complexes Incorporating Azo-Azomethine Ligand. *Molecules*, *23*(4), 813. http://dx.doi.org/10.3390/molecules22040650.

[8] Balakrishnan, S., Duraisamy, S., Kasi, M., Kandasamy, S., Sarkar, R., Kumarasamy, A. (2019). Syntheses, physicochemical characterization, antibacterial studies on potassium morpholine dithiocarbamate nickel (II), copper (II) metal complexes and their ligands. *Heliyon, 5* (5).http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01687

[9] Sridhar, G., Mohammed Bilal, I., Easwaramoorthy, D., Kutti Rani, S., Siva Kumar, B., Manohar, C. S. (2017). Synthesis, characterization and antimicrobial activities of copper, nickel, cobalt, chromium complexes derived from (Z)-4-Fluoro-N-(2, 7-dimethylhept-6-enylidene) benzenamine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *28,* 756–767. http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160224.

[10] Nazirkar, B., Mandewale, M., Yamgar, R. (2019). Synthesis, characterization and antibacterial activity of Cu(II) and Zn(II) complexes of 5-aminobenzofuran-2-carboxylate Schiff base ligands. *Journal of Taibah University for Science*; *13*(1), 440–449. http://dx.doi.org/10.1080/16583655.2019.1592316.

[11] Selimović, E., Jeremić, S., Ličina, B., Soldatović, T. (2018). Kinetics, DFT study and antibacterial activity of zinc (II) and copper (II) terpyridine complexes. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *62*(1), 1–18. http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v62i1.576.

[12] Katugampala, S., Perera, I. C., Nanayakkara ,C., Perera, T. (2018). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of novel sulfonated coppertriazine complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Article ID 2530851, 7 http://dx.doi.org/10.1155/2018/2530851.

[13] Aldabaldetrecu, M., Tamayo, L., Alarcon, R., Walter, M., Salas-Huenuleo, E., Kogan, M. J., Guerrero, J., Paez, M., Azócar, M. I. (2018). Stability of Antibacterial Silver Carboxylate Complexes against Staphylococcus epidermidis and Their Cytotoxic Effects. *Molecules, 23*(7), 1629.http://dx.doi.org/10.3390/molecules23071629.

[14] Irfan, M. I., Amjad, F., Abbas, A., Rehman, M. F., Kanwal, F., Saeed, M., Ullah, S., Lu, C. (2022). Novel Carboxylic Acid-Capped Silver Nanoparticles as Antimicrobial and Colorimetric Sensing Agents. *Molecules, 27,* 3363. http://dx.doi.org/10.3390/molecules27113363.

[15] Kalhapure, R. S., Akamanchi, K. G., Mocktar, C., Govender, T. (2014). Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Capped with a Carboxylic Acid-terminated Generation 1 Oleodendrimer. *Chemistry letters, 43*(7), 1110–1112. http://dx.doi.org/10.1246/cl.140151.

[16] Wei, Y., Chen, S., Kowalczyk, B., Huda, S., Gray, T. P., Grzybowski, B. A. (2010). Syntesis of stable, low-despersity copper nanoparticles and nanorods and their antifungal and cataytic properties. *J. Phys. Chem., 114, 37,* 15612–15616. http://dx.doi.org/10.1021/jp1055683.

[17] Theivasanthi, T. Alagar, M. (2011). Studies of copper nanoparticles effects on microorganism. *Annals of Biological Research, 2011, 2*(3), 368–373.

[18] Babushkina, I.V., Mamonova, I.A., Gladkova, E.V. (2014). [Etiologacal role of chronic osteomyelitis agents and copper nanoparticles influence of clinical

Staphylococcus aureus strains]. *Vestn. Perm. Univer. Ser.: Biol.,* (2), 52–56. (in Russian).

[19] Sirova, G. O., Makarov, V. O., Mishina, M. M., Avramenko, V. L., Lapshin, V. V., Makarov, V. V. (2019). [Copper – nanocopper: chemical and pharmaceutical aspect]. Kharkiv: Planet-Print (in Ukrainian).

[20] Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). [Microbiological properties of copper dispersion obtained by cathodic deposition in the presence of acrylic acid]. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 22*(2),47–51. (in Ukrainian). http://dx.doi.org/10.15421/081420.

[21] Vargalyuk, V. F., Polonskyy, V. A., Osokin, Y. S., Skok, A. Y. (2020). [Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu^{2+}-ions]. *Journal of Chemistry and Technologies, 28*(3), 231–241. (in Russian). http://dx.doi.org/10.15421/08202803.

[22] Vargaluyk, V. F., Polonskyy, V. A., Osokin, Y. S., Lahuta, O. V. (2021). [Syntesis of copper composites containing maleic acid]. *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(3), 400–409 (in English). http://dx.doi.org/10.15421/jchemtech.v29i3.241965.

[23] Basel, Y. R., Shkumbatyuk, R. S., Voronich, O. G., Sukhareva, O. Yu., Maga, I. M. (2012). [Study guide for the course «Analytical chemistry». Part 2. Quantitative chemical analysis]. Uzhhorod: Shtef Private Enterprise publishing house (in Ukrainian). https://www.uzhnu.edu.ua/en/infocentre/get/8957.

[24] Osokin, E. S., Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A. (2021). [Electrochemical synthesis of Cu^{+} complexes with maleic acid]. In Electrochemistry today: achievements, problems and prospects. Kyiv: MPBP Gordon (in Ukrainian). http://dx.doi.org/10.33609/978-966-8398-64-3.01.2021.1-191.

[25] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A. (2020). [Formation of π-complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in an aqueous environment]. *Journal of Chemistry and Technologies, 8*(2), 153–160. (in Russian). http://dx.doi.org/10.15421/082016.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 215-222

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 541.123.3

ISOTHERMAL SECTION FOR THE TERNARY CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 SYSTEM AT 1100 °C

Serhii V. Yushkevych[1*], Oksana A. Korniienko[1], Oleksandr I. Bykov[1], Irina S. Subota[2]

[1]*I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine*

[2]*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine*

Received 15 March 2023; accepted 6 July 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Using recently published scientific literature, been being provided that scientists around the world have grown increasingly interested in materials based on cerium oxide doped with rare earth metal oxides. The undeniable fact of that the study of phase equilibria of multicomponent oxide systems is both the physical and chemical basis for novel improved materials design. Among the important tasks in the study of phase equilibria of multicomponent systems is to determine the stability limits of solid solutions in a certain temperature and concentration range as well as to confirm the existence of ordered phases. In the present work, the phase equilibria of the ternary system CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 were investigated in the whole concentration range. The performed work was to construct an isothermal cross-section of the phase diagram CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 ternary system at 1100 °C. The obtained results indicate the absence of the formation of new phases in the studied system under the used technological conditions. By the method of XRD, it was determined that the formation of solid solutions based on the (F) modification of CeO_2 with a fluorite-type structure, as well as monoclinic (B) and hexagonal (A) modifications of rare earth oxides, is observed in the studied system. The values of the lattice unit cell parameters of solid solutions formed in the ternary CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 system at a temperature of 1100 °C were analyzed. From the obtained data, it can be concluded that the lattice unit cell parameters of cubic solid solutions formed in the studied system change linearly following Wegard's law. The formation of a cubic solid solution with a fluorite-type structure F-CeO_2 results in the replacement of tetravalent Ce^{4+} ions with trivalent Ln^{3+} ions. As a result, there is an increase in the unit cell parameter for cubic solid solutions with a fluorite-type structure, since the replacement occurs with ions with a larger ionic radius.

Keywords: phase equilibria; phase diagram; solid solution; lattice parameters; functional ceramics.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 ЗА 1100 °C

Сергій В. Юшкевич[1], Оксана А. Корнієнко[1], Олександр І. Биков[1], Ірина С. Субота[2]

[1]*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна*

[2]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 03056, Київ, Україна*

Анотація

Як відомо, фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних системах є фізико-хімічною основою створення нових матеріалів з покращеними властивостями. У представленій роботі досліджено фазові рівноваги в потрійній системі CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 в усьому інтервалі концентрацій. У ході проведеного дослідження побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 за температури 1100 °C. Отримані результати свідчать про відсутність утворення нових фаз в дослідженій системі за використаних технологічних режимів. З використанням методу рентгенофазового аналізу визначено, що в дослідженій системі спостерігається утворення твердих розчинів на основі (F) модифікації CeO_2 із структурою типу флюориту, моноклинної (B) та гексагональної (A) модифікацій оксидів рідкісноземельних елементів. Здійснено аналіз отриманих значень параметрів елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються в потрійній системі CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 за температури 1100 °C. З отриманих даних слідує, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів, що утворюються в дослідженій системі, змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. В процесі утворення кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту F-CeO_2 відбувається заміщення чотиривалентних іонів Ce^{4+} на тривалентні іони Ln^{3+}, внаслідок чого спостерігається збільшення параметру елементарної комірки кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки заміщення відбувається на іони з більшим іонним радіусом.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток; функціональна кераміка.

**Corresponding author: e-mail address: mars970909@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275434

Вступ

Розробка нових матеріалів з прогнозованими властивостями потребує всебічного дослідження фізичних властивостей речовин, котрі є компонентами синтезу, з метою визначення їх внутрішньої природи і розробки теоретичних основ процесів матеріалоутворення. Сучасний науково-технічний прогрес значною мірою пов'язаний з досягненнями в галузі прикладного матеріалознавства, найважливішим завданням якого є створення високоефективних матеріалів із заданими властивостями та новими функціональними можливостями.

З використанням відомостей, що існують в літературі, встановлено, що останнім часом збільшується зацікавленість науковців у всьому світі до матеріалів на основі діоксиду церію, легованого оксидами рідкісноземельних елементів [1–8].Зазначені матеріали можуть використовуватись як каталізатори [3–4], вогнетривкі матеріали, термобар'єрні покриття [5–6], електроліти для твердих паливних комірок [7–8], матеріали медичного призначення [9–10]. Наноматеріали на основі діоксиду церію характеризуються оксидазоподібною активністю, яку використовують для знешкодження речовин-забруднювачів. Зокрема, введення в забрудненні розчини діоксиду церію може сприяти швидкому окисненню органічних барвників і малих молекул у слабко-кислому середовищі без потреби введення в систему гідроген пероксиду [11]. Ключова захисна роль наночастинок CeO_2 тісно пов'язана з їх здатністю поглинати шкідливе ультрафіолетове випромінювання без розсіювання корисного видимого світла. Каталізатори на основі оксиду церію, допованого Ln_2O_3, проявляють кращі каталітичні властивості в порівнянні з діоксидом титану [12].

Для створення нових матеріалів необхідні відомості щодо утворення або розпаду твердих розчинів і впорядкованих фаз, а також щодо стійкості фаз, визначення їх концентраційних та температурних інтервалів існування. Зазначені параметри можливо встановити за допомогою діаграм стану багатокомпонентних системах.

Дослідження подвійних діаграм стану – необхідний етап аналізу даних літератури під час дослідження більш складних систем, що включають в себе три та більше вихідних компонентів. На основі відомостей, що існують в літературі, встановлено, що бінарні системи досліджені в повному обсязі [13–19]. Фазові рівноваги в системах CeO_2–La_2O_3 і CeO_2–Dy_2O_3 подібні [13; 15], хоча характеризуються деякими особливостями, які пов'язані з поліморфними перетвореннями оксидів лантаноїдів. Результати дослідження бінарної системи CeO_2–La_2O_3 наведено в [13–14]. У системі CeO_2–La_2O_3 спостерігається утворення широкого двофазного поля (A+F). Розчинність La_2O_3 в кристалічній решітці CeO_2 становить 49 мол.% за температур 1500–1100 °C. Розчинність CeO_2 в кристалічній решітці A–La_2O_3 становить 25 мол.% та 15 мол% за 1500 і 1100 °C, відповідно [15]. Для системи CeO_2–Dy_2O_3 межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO_2, C-Dy_2O_3 визначені складами, що містять 0–20 і 95–100 мол.% Dy_2O_3 при 1500 °C та 0–15 і 90–100 мол.% Dy_2O_3 за 1500 °C, а також 0–10 і 96–100 мол.% Dy_2O_3 за 600 °C [15]. Однією з важливих задач вивченя фазових рівноваг в багатокомпонентних системах є визначення меж стабільності твердих розчинів в певному температурному та концентраційному інтервалі, а також встановлення існування впорядкованих фаз.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення експерименту зразки були синтезовані хімічним методом. У процесі синтезу використовували наступні реактиви: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ та La_2O_3 і Dy_2O_3. Синтезовану шихту пресували в циліндричні зразки: ∅ = 5 мм, h ~ 4÷5 мм. Термообробку отриманих зразків проводили в лабораторній муфельній печі (SNOL 30/1300) за 1100 °C впродовж 10300 год (в атмосфері повітря).

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували за допомогою установки ДРОН-3 за кімнатної температури (CuK_α – випромінювання, Ni – фільтр). Програму LATTIC використовували для визначення періодів кристалічних ґраток утворених фаз. Для ідентифікації фаз застосовували базу JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999.

Мета роботи – дослідити фазові рівноваги та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 за температури 1100 °C у всьому інтервалі концентрацій.

Результати та їх обговорення

Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 побудований за отриманими результатами за 1100 °С (рис. 1). В таблиці представлено узагальнені результати щодо хімічного та фазового складів досліджених зразків, а також параметри елементарних комірок фаз, що утворюються в дослідженій системі за зазначеної температури. За умов, що використовувались в даному досліджені, нові фази не виявлено.

Встановлено, що у зазначених умовах дослідження в системі утворюються декілька областей гомогенності на основі наступних твердих розчинів: A-, B-, C-Ln_2O_3, F-CeO_2. Найбільшою областю гомогенності характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO_2. Зазначена область гомогенності вигнута в бік граничної подвійної системи La_2O_3–Dy_2O_3 (рис.1).

З використанням концентраційної залежності параметрів елементарних комірок F-CeO_2 встановлено, що межа області гомогенності кубічних твердих розчинів проходить поблизу складу, що містить 62 мол.% CeO_2 (рис. 2). Крім того, спостерігається збільшення параметру елементарної комірки F-CeO_2 зі зміною кількості легуючої домішки від a = 0.5409 нм для зразка 100 мол.% CeO_2 до a = 0.5472 нм для гетерогенного зразка (F+C) наступного хімічного складу: 55 мол.% CeO_2 – 22.5 мол.% La_2O_3–22.5 мол.% Dy_2O_3 та до a = 0.5514 нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 35 мол.% CeO_2 –32.5 мол.% La_2O_3–32.5 мол.% Dy_2O_3 за променем CeO_2–(50 мол.% La_2O_3–50 мол.% Dy_2O_3), (табл. , рис. 2). За утворення кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту F-CeO_2 відбувається заміщення іонів Ce^{4+} на тривалентні іони Ln^{3+}. Спостерігається збільшення параметру елементарної комірки кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки заміщення в кристалічній решітці відбувається на іони з більшим іонним радіусом (рис. 2). Отже, з наведених вище даних слідує, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO_2 змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда.

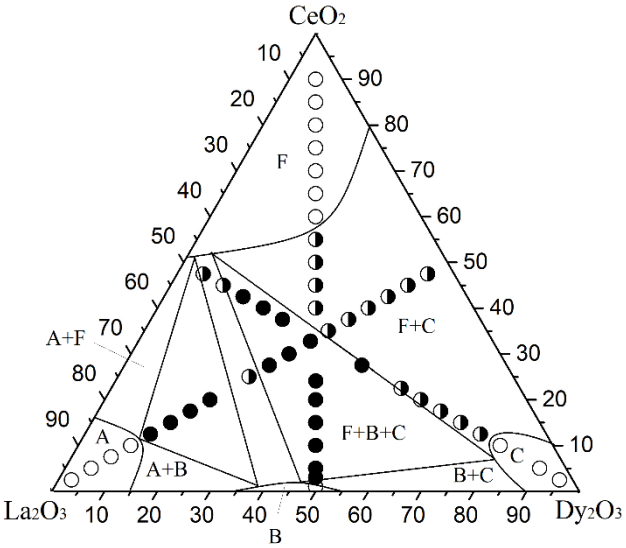


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 при 1100 °С (○ – однофазні, ◑ – двофазні, ● – трифазні зразки).
Fig. 1 Isothermal section at 1100 °C for the CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 system (○ – single-phase samples, ◑ – two-phase samples, ● – three-phase samples).

Аналогічну зміну параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту спостерігаємо вздовж перерізу La_2O_3–(50 мол.% CeO_2–50 мол.% Dy_2O_3) від a = 0.5397 нм для гетерогенного складу (F+C) що містить 47.5 мол.% CeO_2–5 мол.% La_2O_3–47.5 мол.% Dy_2O_3 до a = 0.5514 нм для трифазного зразка (F+B+C) наступного хімчного складу: 32.5 мол.% CeO_2–35 мол.% La_2O_3–32.5 мол.% Dy_2O_3 та до a = 0.5529 нм для двофазного зразка (F+B) складу 25 мол.% CeO_2–50 мол.% La_2O_3–25 мол.% Dy_2O_3, а також до a = 0.5547 нм для трифазного зразка (F+B+A*) складу 20 мол.% CeO_2–60 мол.% La_2O_3–20 мол.% Dy_2O_3 (рис. 3). Також слід зазначити, що кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту за 1100 °С

перебувають у рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в цій системі та утворюють з ними гетерогенні області. Проблема дефектного стану твердих тіл різної природи в цей момент є однією з важливих для проведеня досліджень в області фізики та хімії твердого тіла, а також у створені нових матеріалів, та потребує більш детальних досліджень.

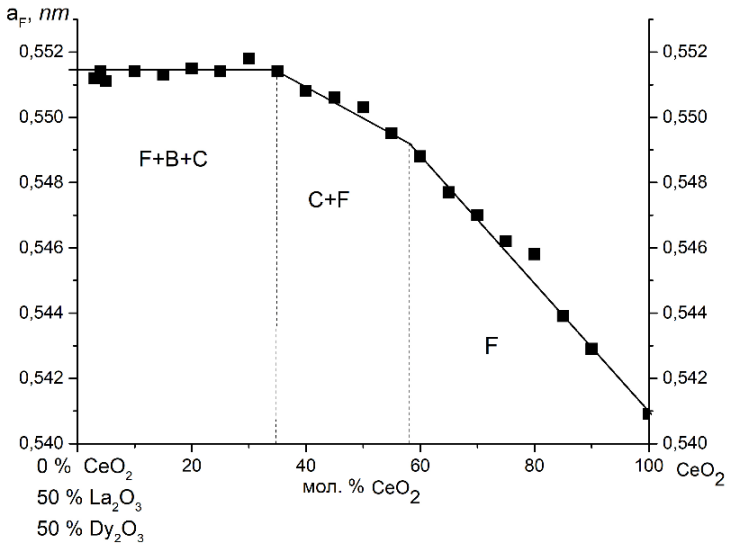


Рис 2. Концентраційна залежність параметру *a* елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO_2 у перерізі CeO_2–(50 мол. % La_2O_3–50 мол.% Dy_2O_3) трикомпонентної системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 за 1100 °C

Fig. 2. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the CeO_2–(50 mol % La_2O_3–50 mol % Dy_2O_3) section in the ternary CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 system at 1100 °C

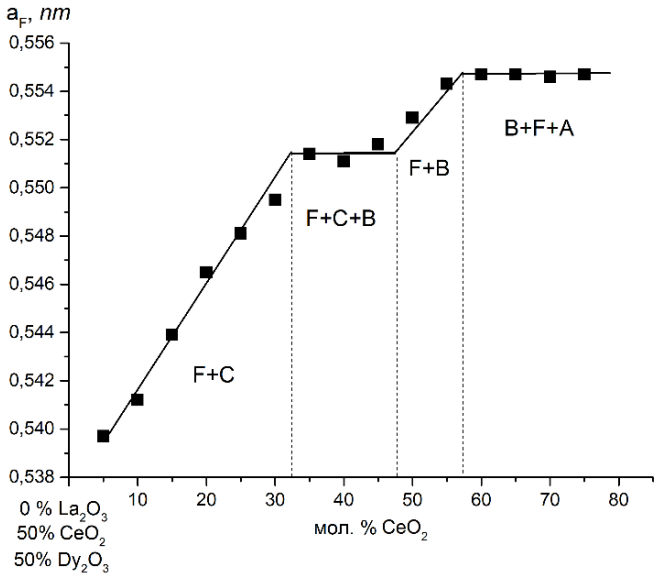


Рис 3. Концентраційна залежність параметру *a* елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO_2 у перерізі La_2O_3–(50 мол. % CeO_2–50 мол.% Dy_2O_3) трикомпонентної системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 за 1100 °C

Fig. 3 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the La_2O_3–(50 мол. % CeO_2–50 мол.% Dy_2O_3) section in the ternary CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 system at 1100 °C

Ізотермічний переріз дослідженої системи характеризується утворенням кубічних твердих розчинів С-типу. Встановлено, що розчинність іонів Ce^{4+} та La^{3+} в кристалічній решітці С-Dy_2O_3 збільшується в порівнянні з граничними подвійними системами. Вказана область гомогенності направлена в бік граничної подвійної системи CeO_2–La_2O_3. Напевно, це свідчить про рівноцінне заміщення іонів Dy^{3+} на іони Ce^{4+} та La^{3+} в зазначеній кристалічній

решітці. Встановлено, що параметри елементарної гратки змінюються від a = 1.0654 нм для твердого розчину, що містить 2.5 мол.% CeO_2–2.5 мол.% La_2O_3–95 мол.% Dy_2O_3 до a = 1.0710 нм для гетерофазного зразка (F+C) складу 12.5 мол.% CeO_2–12.5 мол.% La_2O_3–75 мол.% Dy_2O_3 і до a = 1.1031 нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 37.5 мол.% CeO_2–37.5 мол.% La_2O_3–25мол.% Dy_2O_3.

Вздовж граничної подвійної системи La_2O_3–Dy_2O_3 спостерігається утворення незначної області гомогенності на основі твердих розчинів з моноклинною структрою B-Dy_2O_3. Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини B-Dy_2O_3 перебувають у рівновазі з усіма фазами, що утворюються в даній системі та займають значну площу ізотермічного перерізу за 1100 °C. Значення параметрів елементарних комірок твердих розчинів моноклинної структури B-Dy_2O_3 наведені в таблиці.

У куті з великою концентрацією лантан(III) оксиду спостерігається утворення твердих розчинів гексагональної структури A-La_2O_3. У представленій системі повинні утворюватися тверді розчини гексагональної структури оксидів РЗЕ, однак лантан(III) оксид у повітрі піддається гідратації, внаслідок чого спостерігається утворення гексагональної структури гідроксиду лантану $La(OH)_3$. При збільшені кількості легуючої домішки спостерігається зміна параметрів елементарних комірок A- $La(OH)_3$ від a = 0.6498 нм, b = 0.3837 нм для складу 2.5 мол.% CeO_2–95 мол.% La_2O_3–2.5 мол.% Dy_2O_3 до a = 0.6487 нм, b = 0.3807 для трифазного зразка (F + B + A) наступного хімічного складу: 12.5 мол.% CeO_2–75 мол.% La_2O_3–12.5 мол.% Dy_2O_3. Область гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної структури дещо збільшується в порівняні з граничними подвійними системами CeO_2–La_2O_3 та CeO_2–Dy_2O_3. Зазначений твердий розчин перебуває в рівновазі з твердими розчинами типу флюориту, що кристалізуються в кубічній структурі та твердими розчинами B-типу, що кристалізуються в моноклинній структурі.

З використання результатів [20] встановлено, за зниження температури від 1500 до 1100 °C спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності за зазначених температур характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO_2. Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи La_2O_3–Dy_2O_3. Слід зазначити, що значного звуження області гомогенності на основі кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту за зниженя температури не спостерігається. Цей факт свідчить про те, що створені матеріали на основі F-CeO_2, легованого оксидами лантану та диспрозію, будуть стабільними у вказаному температурному інтервалі.

Сучасний розвиток промисловості призвів, окрім всього іншого, до збільшення забруднення стічних вод токсичними органічними забруднювачами. На сьогоднішній день досліджено широкий спектр нанокомпозитів для очищення води, забрудненої органічними сполуками [21]. Тим не менш, все ще існує потреба в розробці та виробництві нових високоефективних фотокаталітичних сполук. Матеріали на основі діоксиду церію, легованого оксидами РЗЕ, є перспективними фотокаталізаторами [9–10, 21–25].

Як вже зазначалось вище, область гомогенності на основі твердих розчинів зі структурою типу флюориту має значну протяжність, що дає можливість створювати нові матеріали з різною комбінацією легуючих домішок, та, як наслідок, із різними властивостями, зокрема, в якості фотокаталізаторів.

Висновки

Отже, на основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз за температури 1100 °C. Встановлено, що за дослідженої температури в зазначеній системі спостерігається утворення областей гомогенності різної протяжності на основі відповідних поліморфних модифікацій вихідних компонентів. Вершини концентраційних трикутників (A+B+F) та (F+C+B) направлені в бік граничної подвійної системи CeO_2–La_2O_3. Значну область ізотермічного перерізу займають тверді розчини з кубічною структурою типу флюориту та C-типу. Результати щодо будови багатокомпонентних систем є довідниковим матеріалом та можуть бути використані для отримання нових матеріалів функціонального призначення, зокрема теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 215-222

Таблиця

Хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 після термообробки зразків за 1100 °С впродовж 10300 год (за даними РФА)

Table

Phase composition and lattice parameters of CeO_2–La_2O_3–Dy_2O_3 samples annealed at 1100 °C for 10300 h (according to XRD)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм					
CeO_2	La_2O_3	Dy_2O_3		<B>				<C>	<F>
				a	*b*	*c*	*β*	*a*	*a*
1	2	3	5	6	7	8	9	10	11
Переріз CeO_2 – (50 мол. % La_2O_3– 50мол.% Dy_2O_3)									
1	49.5	49.5	<B>	1.4137	0.3462	0.8777	83.26	–	–
2	49	49	<B>+C	1.4163	0.3462	0.8785	83.15	1.1040	–
3	48.5	48.5	<F>+<B>+<C>	1.4157	0.3465	0.8787	83.34	1.1028	0.5512
4	48	48	<F>+<B>+<C>	1.4137	0.3464	0.8777	83.38	1.1029	0.5514
5	47.5	47.5	<F>+<B>+<C>	1.4140	0.3469	0.8026	83.37	1.1028	0.5511
10	45	45	<F>+<B>+<C>	1.4175	0.3465	0.8803	83.05	1.1030	0.5514
15	42.5	42.5	<F>+<B>+<C>	1.4139	0.3462	0.8766	83.05	1.1029	0.5513
20	40	40	<F>+<B>+<C>	1.4149	0.3468	0.8821	82.72	1.1031	0.5515
25	37.5	37.5	<F>+<B>+<C>	1.4111	0.3465	0.8911	81.07	1.1028	0.5514
30	35	35	<F>+<B>+<C>	–	–	–	–	1.1029	0.5518
35	32.5	32.5	<F>+<B>+<C	–	–	–	–	1.1028	0.5514
40	30	30	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0976	0.5488
45	27.5	27.5	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0961	0.5493
50	25	25	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0953	0.5483
55	22.5	22.5	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0932	0.5472
60	20	20	<F>	–	–	–	–	–	0.5488
65	17.5	17.5	<F>	–	–	–	–	–	0.5477
70	15	15	<F>	–	–	–	–	–	0.5470
75	12.5	12.5	<F>	–	–	–	–	–	0.5462
80	10	10	<F>	–	–	–	–	–	0.5458
85	7.5	7.5	<F>	–	–	–	–	–	0.5439
90	5	5	<F>	–	–	–	–	–	0.5429
100	0	0	<F>	–	–	–	–	–	0.5409
Переріз La_2O_3 – (50 мол. % CeO_2– 50мол.% Dy_2O_3)									
47.5	5	47.5	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0794	0.5397
45	10	45	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0824	0.5412
42.5	15	42.5	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0879	0.5439
40	20	40	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0887	0.5465
37.5	25	37.5	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0934	0.5481
35	30	35	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0973	0.5495
32.5	35	32.5	<F>+<C>+<B>	–	–	–	–	1.1029	0.5514
30	40	30	<F>+<C>+<B>	1.4975	0.3861	0.9064	108.3	1.1022	0.5511
27.5	45	27.5	<F>+<C>+<B>	1.4945	0.3852	0.8990	107.44	1.1029	0.5518
25	50	25	<F>+<B>	1.4865	0.3828	0.8857	107.04	–	0.5529
22.5	55	22.5	<F>+<B>	1.4727	0.3813	0.8918	104.17	–	0.5543
20	60	20	<F>+<B>+<A*>	1.4730	0.3703	0.8927	103.38	–	0.5547
17.5	65	17.5	<F>+<B>+<A*> (a=0.6508, c=0.3760, c/a =0.577)	1.4760	0.3716	0.8954	103.5	–	0.5547
15	70	15	<F>+<B>+<A*> (a=0.6487, c=0.3796, c/a =0.585)	1.4754	0.3715	0.8969	103.02	–	0.5546
12.5	75	12.5	<F>+<B>+<A*> (a=0.6487, c=0.3807, c/a =0.586)	–	–	–	–	–	0.5547
10	80	10	<A*> (a=0.6488, c=03808, c/a=0587)	–	–	–	–	–	–
7.5	85	7.5	<A*> (a=0.6495, c= 03831, c/a=0598)	–	–	–	–	–	–
5	90	5	<A*>(a=0.6502, c= 03825, c/a=0588)	–	–	–	–	–	–

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.5	95	2.5	<A*> (*a*=0.6498,*c*=0.3837,*c*/*a*=0.590)	–	–	–	–	–	–
Переріз Dy_2O_3 – (50 мол. % CeO_2– 50мол.% La_2O_3)									
2.5	2.5	95	<C>	–	–	–	–	1.0654	–
5	5	90	<C>	–	–	–	–	1.0683	–
10	10	80	<C>	–	–	–	–	1.0698	–
12.5	12.5	75	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0710	0.5385
15	15	70	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0721	0.5390
17.5	17.5	65	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0786	0.5393
20	20	60	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0832	0.5416
22.5	22.5	55	<F>+<C>	–	–	–	–	1.0843	0.5422
37.5	37.5	25	<F>+<B>+<C>	–	–	–	–	1.1031	0.5515
40	40	20	<F>+<B>+<C>	–	–	–	–	1.1029	0.5514
42.5	42.5	15	<F>+<B>+<C>	–	–	–	–	1.1028	0.5515
45	45	10	<F>+<B>	–	–	–	–	–	0.5567
47.5	47.5	5	<F>+<B>	–	–	–	–	–	0.5575

*) При використаних умовах термообробки (T=1100 °C, у повітрі) гексагональна A-модифікація La_2O_3 не зберігається, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації $La(OH)_3$. Позначення фаз: <B> – тверді розчини на основі моноклинної модифікації Dy_2O_3; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2.

) At given conditions (at 1500°C for 50 h in air) the hexagonal modification of A-La_2O_3 unquenchable and hexagonal modification of $La(OH)_3$ was observed instead. Designation of phases: <A>, solid solutions based on hexagonal modification of La_2O_3; <F>, solid solutions based on cubic modification with fluorite-type structure of CeO_2, <B>, solid solutions based on monoclinic modification of Dy_2O_3;

References

[1] Polychronopoulou, K., Dabbawala, A. A., Sajjad, M., Singh, N., Anjum, D. H., Baker, M. A., Charisiou, N.D., Goula, M.A. (2022). Hydrogen production via steam reforming of glycerol over Ce-La-Cu-O ternary oxide catalyst: An experimental and DFT study. *Applied Surface Science, 586,* 152798. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152798

[2] Siakavelas G. I., Charisiou, N. D., lKhoorid, A. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Yentekaki, I. V., Polychronopoulou, K., Goula, M. A. (2022). Cerium oxide catalysts for oxidative coupling of methane reaction: Effect of lithium, samarium and lanthanum dopants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(2), 107259. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107259

[3] Zinatloo-Ajabshir, S. (2022). 3-Rare earth cerate ($Re_2Ce_2O_7$) ceramic nanomaterials. *Advanced Rare. Earth-Based Ceramic Nanomaterials*, 47–54. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89957-4.00009-8

[4] Zeng, S., Wang, Z., Xitang, Y. M., Hao, W., Yunji, L., Yueying, D., Qiao, L. E., Qian, W. (2022). Effect of lanthanum content on the thermophysical properties and near-infrared reflection properties of lanthanum-cerium oxides. *Solid State Sciences*, *124,* 106805. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106805

[5] Aponte, Á. G., Ramírez, M. A L., Mora, Y. C., Marín, J. F S., Sierra, R. B. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science, 7*(4), 468–485. https://doi.org/10.3934/matersci.2020.4.468

[6] Yang, C., Lu, Y., Zhang, L., Kong, Z., Yang, T., Tao, L., Zou, Y., Wang, S. (2021). Defect Engineering on CeO_2-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications. *Small Strictures, 2*(12), 2100058. https://doi.org/10.1002/sstr.202100058

[7] Lu, G., Zheng, H., Lv, J., Wang, G., Huang, X. (2020). Review of recent research work on CeO_2-based electrocatalysts in liquid-phase electrolytes. *Journal of Power Sources, 480*, 229091. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229091

[8] Li, T., Tsyshevsky, R., McEntee, M., Durke, E. M., Karwacki, C., Rodriguez, E. E., Kuklja, M. M. (2022). Aliovalent-Doping Effects on the Surface Activity of Mesoporous CeO_2 toward Nerve Agent Simulant DMMP Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C,* 126(42), 17923–17934. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04853

[9] Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Vember, V. V., Pavlenko, O. Y., Lobunets, T. F., Kolomys, O. F., Povnitsa, O. Y., Artiukh, L. O., Naumenko, K. S., Zahorodnia, S. D., Garmasheva, I. L. (2022). Nanocomposites Based on Cerium, Lanthanum, and Titanium Oxides Doped with Silver for Biomedical Application. *Condensed Matter,* 7(3), 45. https://doi.org/10.3390/condmat7030045

[10] Vember, V. V., Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Pavlenko, O. Y., Benatov, D. E. (2022). Study of the Biological Activity of Nanoparticles of Lanthanum, Cerium and Titanium Oxides and their Composites Modified with Silver. *Bulletin of NTUU "KPI named after Ihor Sikorskyi". Series: Chemical engineering, ecology and resource conservation, 2*, 79–87. https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2022.260354

[11] Asati, A., Santra, S., Kaittanis, Ch., Nath, S., Perez, J. M. (2009). Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles. *Angewandte Chemie (International ed. in English), 48*(13), 2308–2312. https://doi.org/10.1002/anie.200805279

[12] Salehi, Z., Zinatloo-Ajabshir , S., Salavati-Niasari, M. (2017). Dysprosium cerate nanostructures: facile synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties. *Journal of rare earths, 35*(8), 805–812. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60980-3

[13] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Sameljuk, A. V., Sayir, A. (2011). Phase Relation Studies in the CeO_2-

La_2O_3 System at 1100 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society, 31*(7), 1277–1283. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024

[14] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Sayir, A., Vasylkiv, O. O., Sakka, Y. (2011). Phaserelation studies in the ZrO_2–CeO_2–La_2O_3system at 1500 °C. *Journal of the American Ceramic Society, 94*(6), 1911–1919. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04316.x

[15] Kornienko, O. A., Andrievska, O. R. (2020). Phase equilibria in the Systems with ZrO_2, CeO_2 and Dy_2O_3. *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. Collective monograph, 4th ed*, 155–179. https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9

[16] Grover, V., Tyagi, A. K. (2013). Ternary phase relations in CeO_2–$DyO_{1.5}$–ZrO_2 system. *Ceramics International, 39*, 7563–7569. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009

[17] Minkova, N., Aslanian, S. (1989). Isomorphic substitutions in the CeO_2-La_2O_3 system at 850 C. *Crystal Research and Technology*, *24*(4), 351–354. https://doi.org/10.1002/crat.2170240402

[18] Sibieude, F., Schiffmacher, G., Caro, P. (1978). Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions systéme La_2O_3-CeO_2 riches en La_2O_3. *Journal of Solid State Chemistry, 23*(3-4), 361–367. https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90085-3

[19] Kornienko, O., Bykov, O., Sameliuk, A., Yurchenko, Y. (2020). Phase relation studies in the CeO_2-La_2O_3-Eu_2O_3 system at 1250 °C. *Ukrainian Chemistry Journal, 86*(3), 35–47. https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47

[20] Korniienko, O. A., Yushkevych, S. V., Bykov, O. I., Samelyuk, A. V., Bataiev, Yu. M., Zamula M. V. (2022). Phase equilibrium in binary La_2O_3-Dy_2O_3 and ternary CeO_2-La_2O_3-Dy_2O_3 systems. *Journal of the European Ceramic Society, 42*(13), 5820–5830. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045

[21] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews, 114*(19), 9919–9986. https://doi.org/10.1021/cr5001892

[22] Aponte, Á. G., Ramírez, M. A L., Mora, Y. C., Marín, J. F S., Sierra, R. B. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science, 7*(4), 468–485. https://doi.org/10.3934/matersci.2020.4.468

[23] Xu, Y., Deng, Ch., Dong, Ch., Wang, Q., Gao, N. (2022). Synthesis and Oxygen Storage Capability of CeO_2 Powders for Enhanced Photocatalytic Degradation of Acid Orange. *International Journal of Photoenergy.* https://doi.org/10.1155/2022/8594451

[24] Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Pavlenko, O. Yu., Bykov, A. I. (2022). Structure and thermal behavior of CeO_2 and TiO_2 nanopowders doped with noble metals. *Applied Nanoscience*. *13*, 5115–5124. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02706-0

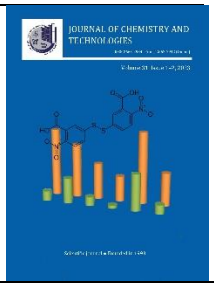
[25] Safari-Amiri, M., Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Ghoreishi, S. M. (2017). Synthesis and characterization of Dy_2O_3 nanostructures: enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. *28*, 6467–6474 https://doi.org/10.1007/s10854-017-6333-8

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 223-229

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 621.357

TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF GALVANICHEMICAL PROCESSES OF FORMATION OF COBALT-BASED METAL OXIDE COMPOSITES

Tatiana O. Nenastina,[2] Mykola D. Sakhnenko,[2] Valeria O. Proskurina,[2] Serhii O. Buhaievskyi[1]

[1]Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo St., 61002, Kharkov, Ukraine
[2]National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova St., 61002 Kharkiv, Ukraine
Received 21 March 2023; accepted 2 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Electrodeposition of composite coatings based on cobalt, including refractory metals, allows obtaining coatings with a unique combination of physicochemical properties that cannot be achieved with other coating methods. The application of high-quality electrochemical composite coatings is only possible by establishing the characteristics of the electrolyte and electrolysis parameters. The characteristics of the scattering ability and specific electrical conductivity of Co-MoO_x-WO_x, Co-WO_x-ZrO_2, and Co-MoO_x-ZrO_2 electrolytes for depositing cobalt-based composite coatings have been established. The electrical conductivity values of the electrolytes for depositing cobalt-based composite coatings linearly increase with the temperature of the electrolyte, but their values at 25-30°C are sufficient for the deposition of high-quality coatings. It has been determined that within the current density range of 0.5–3.0 A/dm² for Co-MoO_x-WO_x and up to 4.0 A/dm² for Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2, the scattering ability remains above 85 %. The calculated activation energy of the electrical conductivity of complex electrolytes ranges from 22 to 29 kJ/mol, indicating the occurrence of mass transfer processes in the diffusion regime. Using insoluble inert stainless steel anodes in the technological process is justified.

Keywords: composite coatings; electrochemical deposition; cobalt, refractory metals; conductivity; scattering ability.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ГАЛЬВАНОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Тетяна О. Ненастіна,[1] Микола Д. Сахненко,[2] Валерія О. Проскуріна,[2]
Сергій О. Бугаєвський[1]

[1]Харківський национальний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна
[2]Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кірпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна

Анотація

Для очищення води від сполук заліза використовували гранульований цеоліт та цеоліт, модифікований калія перманганатом. Результати експериментів показали, що в процесі фільтрування води модифікований цеоліт краще видаляє залізо з водного середовища. Час фільтроциклу залежить від початкових концентрацій сполук заліза у воді та триває, допоки не відбувається підвищення критичного рівня опору в фільтрувальній установці в зв'язку з накопиченням осаду в товщі фільтру. Проведено розрахунок швидкості формування шару осаду на поверхні модифікованого та немодифікованого цеоліту. Швидкість формування такого шару впливає на ефективність окиснення сполук заліза в процесі фільтруванні води. Показник швидкості утворення плівки на поверхні завантаження у випадку фільтрування крізь модифікований цеоліт більший, що вказує на більш повне вилучення іонів заліза. Після промивки фільтру модифікований цеоліт не втратив свою окиснювальну здатність.

Ключові слова: залізо; цеоліт; фільтр; брудомісткість; адсорбційна плівка; очищення води.

**Corresponding author: e-mail address: nenastina@ukr.net*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275741

Introduction

Metal matrix composites are widely used by many branches of industry [1; 2]. The metals combined with the items of a different nature contribute to a considerable improvement of their operational properties [3]. Hence, the creation and the use of the composite electrolytic coatings (CEC) are technologically and economically advantageous production conditions. At the present time, the improved production technologies used to get such materials enable their use for construction-, automobile-, aviation-, shipbuilding and other industries that require to combine a high strength with microhardness increasing thus their wear resistance, and their high-temperature and corrosive media effect resistance [4]. Metal matrix composites are reinforced with the particles of a different shape and size and also with continuous and intermittent fibers [5–9].

The electrodeposition of the composite cobalt-based coatings especially with refractory metals enables the formation of the coatings with a unique combination of physical and chemical properties that cannot be obtained using other deposition methods [10; 11]. However, many aspects of process mechanisms have not been specified so far. The hypotheses that explain the kinetics and the reason for the joint electrodeposition of refractory metals with the iron family metals are built on the grounds of the experimental data obtained by one experimental method or another. The differences in the methods given by different authors that seem to be insignificant at first sight result in a substantial dispersion of the obtained experimental data and their interpretation relating to the same process. To explain the reasons for the joint deposition, several theories [12–14] have been suggested but none of them can explain the entire set of phenomena.

In recent years, substantial factual materials were collected that highlight the research data obtained for the electrodeposition conditions of composite coatings based on iron family metals that have an effect on their composition and properties [15–17]. However, only some of them have found a hands-on application. One of the reasons for the limited use of the electrolytic method of application of the coatings with such alloys and composites is a complicated monitoring of the electrolyte composition and the hindered process control.

Experimental technique

The investigations of the electrical conductivity, the dispersion capacity and the effect of the electrode material on the composition of electrolytic coatings [17] were carried out using the electrolytes [18], as given in Table 1. To prepare the electrolytes for the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x, Co-MoO_x-ZrO_2, Co-WO_x-ZrO_2 coatings and other working solutions the reagents of a chemically pure grade and analytical grade have been used.

The electrical conductivity of electrolytes [18–20] was measured in the conductometric chamber using the E7-13 device to measure the electrolyte temperature $T = 298 – 323$ K. Prior to the experiment, the chamber was thoroughly washed, steamed and rinsed with the special solution used for experimental purposes. The measurements of R_{el} were repeated by filling the chamber with electrolyte to get the difference between the previous measurements and the subsequent measurements within 0.2%.

Table 1

Composition of the electrolytes used for the deposition of composite cobalt coatings

Electrolyte composition, mole/dm³	Coating		
	Co-MoO_x-WO_x	Co-MoO_x-ZrO_2	Co-WO_x-ZrO_2
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2	0.15	0.15
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.16	0.06	-
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0.08	-	0.06
$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	-	0.05	0.05
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	0.2	0.2	0.2
$K_4P_2O_7$	0.4	0.2	0.1
Na_2SO_4	0.5	0.5	0.5
pH	9–10	9–10	9–10

The dispersion capacity was measured according to the National Standard or Derzhstandard 9.309-86 using the Hoole cell that enabled a more accurate simulation of the surface of a complicated profile. The effect of the nature of the anode material on the process of electrodeposition of composite coatings was determined using the plates made of stainless steel X18H10T, graphite, cobalt and tungsten [21]. The plates were arranged parallel to each other and connected with each other by the copper wire to provide a rigid fixation. The anodes were

subjected to the mechanical treatment with the sandpaper No0 and etched in the diluted sulfate acid or in the mixture of the sulfate and chloride acids in ratio 1 : 1 and rinsed with the distilled water.

Linear voltammetry was carried out using the potentiostat PI-50-1.1 equipped with the programmer PR-8 and a board for automatic online data recording with a specially developed program for digitizing the measurement results. Measurements were carried out in a standard electrochemical cell YASE-2 TU 25-05. A silver chloride half-element EVL-1M1 was used as the reference electrode. In the work, all potentials are calculated and presented relative to the normal hydrogen electrode.

Results and discussion

One of the preconditions for getting qualitative galvanic coatings is considered to be a high level of the electrical conductivity of electrolyte solutions (χ) that contributes to the uniform distribution of the electric field in the electrolyte and to the reduction of the energy input and enables the formation of qualitative coatings. Based on the analysis of the experimentally defined temperature dependence of electric conductivity (Fig.1) we can state that the integrated citrate-diphosphate electrolytes used for the deposition of the cobalt-based composite electrolytic coatings (CEC) can have a sufficiently high dispersion capacity.

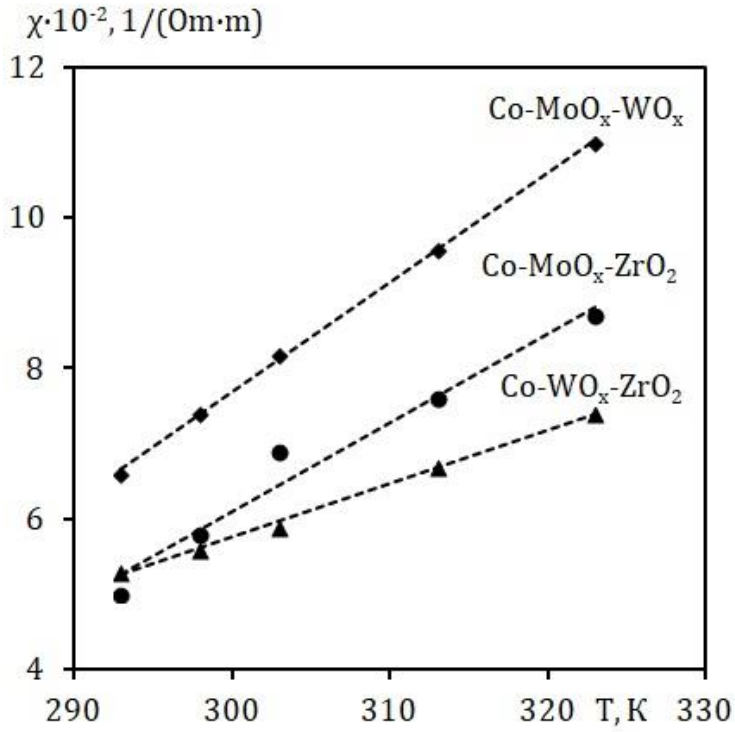


Fig.1. Electrical conductivity of the integrated citrate-diphosphate electrolytes used for the CEC deposition

With rising temperature, the electrical conductivity of electrolyte solutions is predictably increased due to a decrease in the medium viscosity. It contributes to an increase in the operating current density and partial dehydration of the ions (a decrease in the radius of a hydrated ion) and an increase in the degree of dissociation.

The activation energy of the electrical conductivity of integrated electrolytes that was calculated using the graphic analysis of the temperature dependence of electrical conductivity varies in the range of 22 to 29 kJ/mole and it is indicative of the mass-transfer processes in the diffusion mode.

Since the experimentally defined values of the electrical conductivity of the solutions used for the deposition of test coatings are within χ = 0.055–0.07 $Om^{-1} \cdot m^{-1}$, the temperature interval of 25 to 30 °C can be considered as optimal for the deposition of the cobalt-based composite electrolytic coatings.

One more important process parameter of the electrochemical deposition of composite coatings is the distribution of local rates on the substrate surface and in its turn, it is defined by the distribution of current on the treated surface [23; 24]. With regard to this process such a parameter is the dispersion capacity (DC) and the obtained data of it show that the dispersion capacity of the electrolytes used for the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x, Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2 coatings is decreased with an increase in the

current density (Fig.2). Such a behavior of the cobalt-based CECs can be related to the amorphization of the structure of composite coatings. However, for the current density range of 0.5 to 3.0 A/dm^2 for Co-MoO_x-WO_x, and up to 4.0 A/dm^2 for Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2 the value of this parameter still exceeds 85 %.

The obtained CECs of the Co-Mo-ZrO_2 composition have a uniform opaque gray- dark color only for the first and second cathode sections that were arranged closer to the anode. The darkened edges of the coating can be noticed due to the exceeded limiting current density on those sections and excessive hydrogen release.

The electroconductive dope of 0.5 mol/dm^3 Na_2SO_4 was added to the working electrolyte to improve the parameter of the dispersion capacity, i.e. to contribute to a more uniform metal distribution on the cathode surface.

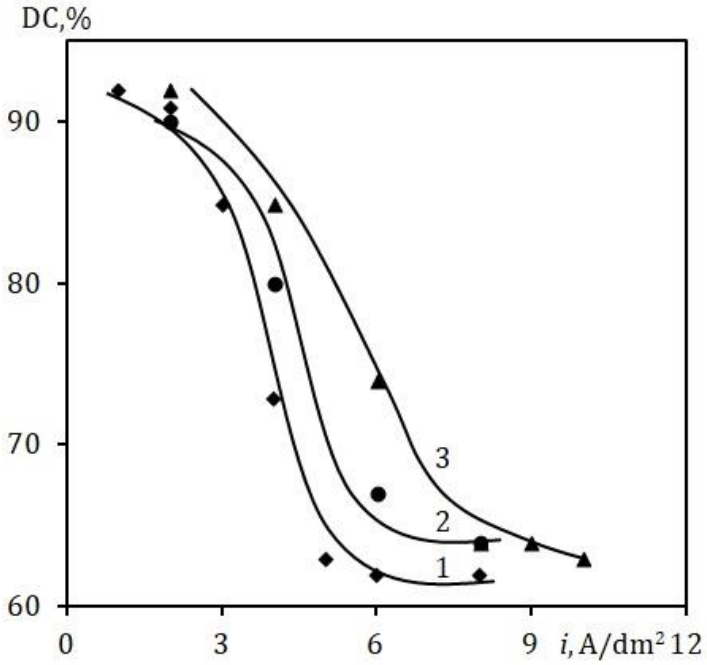


Fig.2. Effect of the current density on the dispersion capacity of the electrolyte used for the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x (1), Co-MoO_x-ZrO_2 (2) and Co-WO_x-ZrO_2 (3) coatings.

The electrodeposition of the cobalt-based composite coatings from citrate-diphosphate electrolytes is sensitive to a change in their composition, therefore the anode materials should have an appropriate corrosion resistance with no oxidation reactions of electrolyte components that result in a change of the electrolyte composition. To carry out galvanic processes, the anodes that are usually used for this purpose should be made of the same metal as the coatings. However, in the case of the electrolytic deposition of multicomponent coatings the selection of the soluble anode made of several metals is complicated by a different rate of the dissolution of available components that results in the enrichment of the electrolyte only with one type of ions.

To define the performances of electrode processes we obtained polarization dependences for different anode materials. Since the recovery of metals is not a single process such dependences are summarized and these are characterized by a simultaneous behavior of all anode reactions.

The overwhelming majority of scientists carry out experimental investigations using the inert electrode, giving preference to platinum or stainless steel. From the standpoint of the need for the determination of the effect of the concentration of alloy-forming components on the coating composition such an approach is absolutely justified because the inert electrodes have no effect on the content of the electrode-active particles in the electrolyte [25]. The specific features of the electrodeposition of the cobalt-based composite coatings embrace the differences not only in the behavior of cathode reactions but also those in the behavior of anode reactions of the given metals. Hence, the use of soluble anodes in this case is the subject of an extensive solitary investigation. However, this scientific paper proves the possibility of the use of the inert anodes made of stainless steel and substantiates the ranges of the density of anode currents under which the behavior of the anode reaction has a minor effect on the structure and the number of electrode-active particles.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 223-229

During the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x, Co-MoO_x-ZrO_2, Co-WO_x-ZrO_2 coatings the anode potential on the X18H10T steel is biased in the positive direction with an increase in the cathode current density and it is within 1.9 V in the current density investigation range (2.0–12.0 A/dm²) (Table 2).

Table 2

The potential of the anode exposed to the current for deposited alloy coatings (anode– X18H10T steel; $S_A : S_K = 10 : 1$)

Coatings	Polarization current density i_K, A/ dm²					
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
Co-MoO_x-WO_x	1.42	1.50	1.58	1.66	1.74	1.82
Co-WO_x-ZrO_2	1.48	1.61	1.70	1.78	1.85	1.79
Co-MoO_x-ZrO_2	1.43	1.54	1.62	1.69	1.75	1.90

The studies of the anode behavior of different electrode materials in the electrolyte solutions used for the deposition of composite coatings allow us to draw the following conclusion. The unavailability of any active processes on the X18H10T steel in the range of the potentials up to +0,8 V for composite Co-MoO_x-WO_x coatings and +1.2V for Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2 coatings confirms the possibility of the use of those anodes as inert anodes.

As is known [26], the use of insoluble anodes allows for an improved quality of coatings and an increased efficiency of the cathode process. The cobalt anodes are dissolved with the formation of Co^{2+} at a high rate with a minor polarization and it is indicative of an abrupt increase in the current density on the voltamperograms (Fig.3).

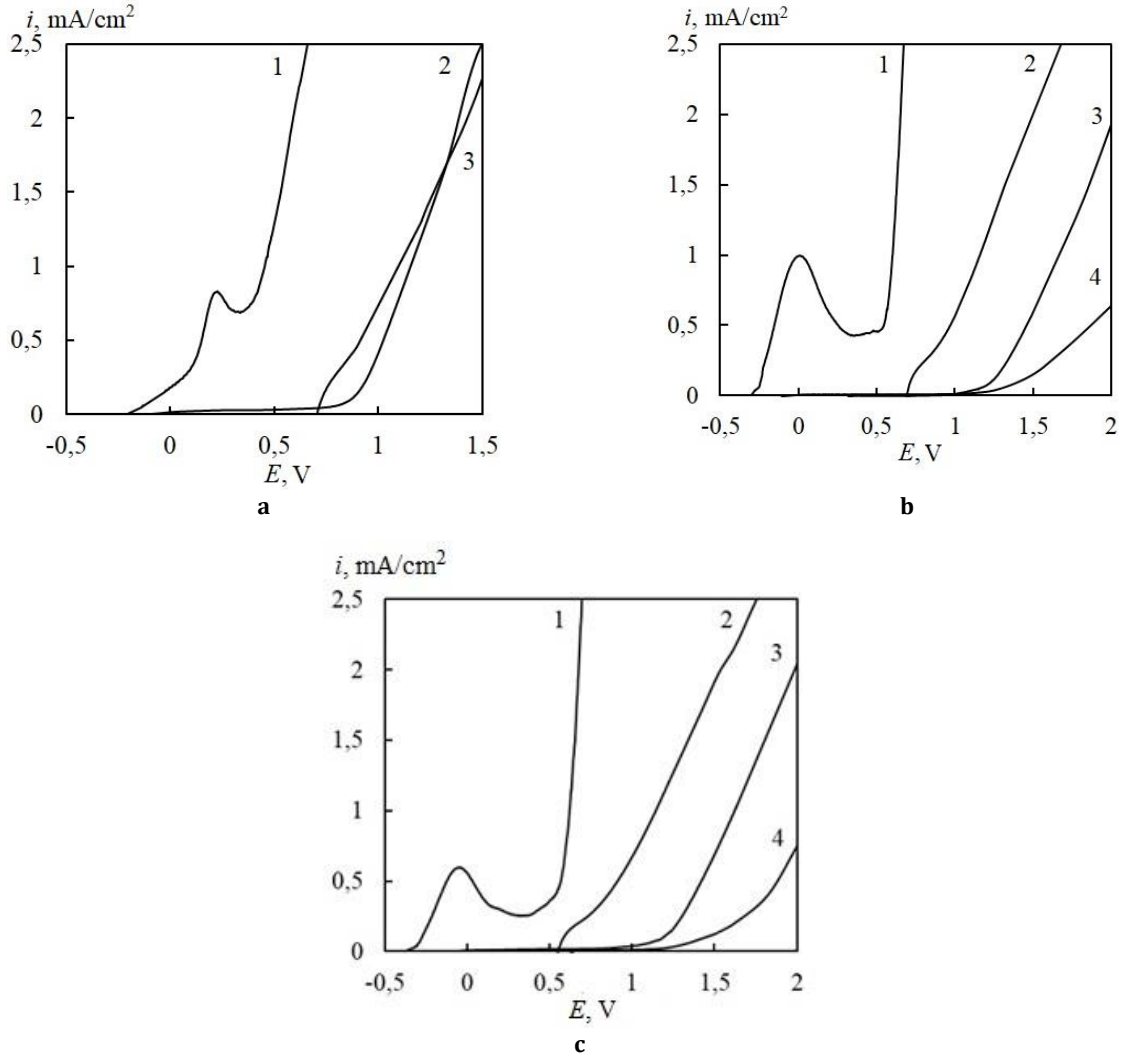


Fig.3. Anode voltamperograms for cobalt (1)-, graphite (2)-, X18H10T steel (3) and zirconium (4) electrodes in the electrolyte solution used for the formation of composite Co-MoO_x-WO_x (a), Co-MoO_x-ZrO_2 (b) and Co-WO_x-ZrO_2 (c)coatings; $s = 2 \cdot 10^{-3}$ V/s

The use of soluble anodes made of cobalt can only provide the compensation of the cobalt consumption during the electrolysis and the extension of the electrolyte resource [24; 27]. However, on the other hand it results in the violation of the concentration ratio of complexing agents in the solution because it is impossible to attain an appropriate rate of the dissolution of cobalt with refractory metals (zirconium) using composite anodes. The use of soluble anodes leads to the electrolyte alkalization and it results in a reduction of its resource. It can be explained by the formation of hydroxide ions in the combined cathode reaction of the hydrogen release and the impossibility to compensate their effect on the value of anode reactions because there is no oxygen release on the soluble anode that could acidify the solution.

The anode polarization dependences for the graphite anode (Fig.3, dependence 2) have the plateau up to the potentials of 0.7 to 0.9 V for such CECs as Co-MoO_x-WO_x and Co-MoO_x-ZrO_2 and it is indicative of the impossibility of their use as the anode material.

During the electrolysis, the tungsten anode is coated with a thick oxide film and it acts as an insoluble anode and appropriate measures should be taken for its activation, in particular the component composition of the electrolyte should be changed by introduction of activator ions, etc. Undoubtedly, it affects the process productivity and the quality of coatings.

Hence, it is reasonable to use inert anodes made of stainless steel for the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x, Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2 coatings. It should be noted that the anode current density, as shown in Fig.3, should be maintained at a level of 0,2 to 0,3 A/dm^2, and the anode-to-cathode area ratio should be as $S_A : S_K = 10 : 1$ [27].

Conclusion

The dispersion capacity and the specific electric conductivity of the electrolytes used for the deposition of composite Co-MoO_x-WO_x, Co-MoO_x-ZrO_2 and Co-WO_x-ZrO_2 coatings have been determined. The electric conductivity is increased linearly with an increase in the electrolyte temperature, but its values are sufficient for the deposition of qualitative coatings onto the parts of a complicated configuration.

The use of the insoluble inert anodes made of stainless steel for the technological process has been substantiated. It was shown that the use of combined active anodes is impossible due to a different dissolution rate of alloy-forming metals co-depositing to composite coatings.

References

[1] Walsh, F. C., Larson, C. A. (2020). Towards improved electroplating of metal-particle composite coatings. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 98, 288–299. https://doi.org/10.1080/00202967.2020.1819022.

[2] Wang, S., Walsh, F.C., Zhou, N. (2020). The electrodeposition of composite coatings: diversity, applications and challenges, *Current Opinion in Electrochemistry*, 20, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011

[3] Parshutin, V.V., Paramonov, A.M., Koval, A.V. (2022). Korrozionnyie i elektrohimicheskie svoystva splavov sistemyi Ni-Re, legirovannyih tsirkoniem, gafniem, volframom i palladium. *Elektronnaya obrabotka materyialov*, 58(4), 55–69. https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.4.55

[4] Sajjadnejad, M., Haghshenas, S., Tavakoli Targhi, V., Setoudeh, N., Hadipour, A., Moghanian, A., Hosseinpour, S. (2021). Wear behavior of alkaline pulsed electrodeposited nickel composite coatings reinforced by ZnO nanoparticles. *Wear*, 468–469, doi: 10.1016/j.wear.2020.203591.

[5] Zanella, C., Lekka, M., Bonora, P. L. (2009). Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of microand nano-nickel matrix composite coatings. J. *Appl. Electrochem.*, 39, 31–38, doi: 10.1007/s10800-008-9635-y

[6] Ortolani, M., Zanella, C., Azanza Ricardo, C. L. (2012). Scardi Elastic grain interaction in electrodeposited nanocomposite nickel matrix coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206, 2499–2505, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.056

[7] Huang, J. M., Li, Y., Zhang, G. F., Hou, X. D. (2013). Deng electroplating of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy. *Surface Engineering*, 29, 194–199, doi:10.1179/1743294412Y.0000000108

[8] Wang, W., Hou, F.Y., Wang, H., Guo H. T. (2005). Fabrication and characterization of Ni-ZrO_2 composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scripta Materialia*, 53, 613–618, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.04.002

[9] Sajjadnejad, M., Haghshenas, S.M.S, Tavakoli Targhi, V., Setoudeh, N., Hadipour, A., Moghanian, A., Hosseinpour S. (2021). Wear behavior of alkaline pulsed electrodeposited nickel composite coatings reinforced by ZnO nanoparticles. *Wear*, 468–469, 203591, doi:10.1016/j.wear.2020.203591

[10] Nenastina, T.A., Sakhnenko, M.D., Proskurina, V.O. (2023) Use of materials based on cobalt alloys for the eco and energy technologies. *Functional Materials*, *30*(1), 43–48. https://doi.org/10.15407/fm30.01.43

[11] Low, C.T.J. Wills, R.G.A. Walsh F.C. (2006) Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201, 371–383, doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.123

[12] Sknar, Y. E., Sknar, I. V., Savchuk, O. O., Hrydnieva, T. V., Butyrina, O. D. (2023) Electrodeposition of Ni-zirconia or Ni-titania composite coatings from a methanesulfonic acid bath. *Surface and Coatings Technology*, 452, 129120. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129120

[13] Tsynsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., Pellicer, E., Podlaha-Murphy, E. (2012). Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48, 491 – 520. doi: 10.3103/S1068375512060038.

[14] Eliaz, N. Gileadi, E. (2008) Induced codepositio of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 42, 191 – 301. doi: 10.1007/978-0-387-49489-0_4.

[15] Yar-Mukhamedova, G. Sakhnenko, N. Nenastina, T. (2018). Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science, 445*, 298–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.

[16] Karakurkchi, A.V., Ved', M.V., Ermolenko, I.Yu., Sakhnenko, N.D. (2016). Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 52, 43–49. https://doi.org/10.3103/S1068375516010087

[17] Nenastina, T.A., Ved', M.V., Sakhnenko, N.D., Proskurina, V.O. (2021). Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, *57*(1), 59–66. https://doi.org/10.3103/s1068375521010099

[18] Nenastina, T.O., Ved, M.V., Sakhnenko, M.D., Dacenko, V.V., Lavrova, I.O. (2021). The synthesis and photocatalytic properties of the cobalt-based composites with refractory metals. *Journal of Chemistry and Technologiesthis, 28*(3), 260–268. doi: 10.15421/082028

[19] Nenastina, T.A., Ved, M.V., Sakhnenko, N.D., Proskurina, V.O., Fomina, L.P. (2020). Galvanochemical formation of functional coatings by the cobalt-tungsten-zirconium alloys *Functional Materials*, *27*(2), 348–353. doi.org/10.15407/fm27.02.348

[20] Ohno, T. Sarukawa, K. Matsumura, M. (2006). Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the TiO_2 nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation. *The Journal of Physical Chemistry A, 105*, 2417–2425. doi: 10.1109/NMDC.2006.4388962

[21] Yu, J. Low, J. Xiao, W. Zhou, P. (2014). Enhanced Photocatalytic CO_2-Reduction Activity of Anatase TiO2 by Co-exposed {001} and {101} Facets. *Journal of the American Chemical Society, 136*(25), 8839–8842. https://doi.org/10.1021/ja5044787

[22] Sknar, Y.E., Sknar, I.V., Savchuk, O.O., Danilov, F.I. (2020). Electrodeposition of Ni-Co alloy from methansulfonate electrolyte. The role of the electrolyte pH in the anomalous codeposition of nickel and cobalt. *Surface and Coatings Technology, 387*, 125542. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125542

[23] Nenastina, T. A., Ved', M. V., Proskurina, V. O., Zyubanova S. I. (2019). *Electrochemical deposition of Co-Mo-W and Co-Mo-Zr coatings from complex electrolytes*. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph, Kyiv: KNUTD.

[24] Belevskii, S. S., Bobanova, Zh. I., Buravets, V. A., Goteluak, A. V., Danil'chuck, V. V., Silkin, S. A., Dikusar A. I. (2016). Electrodeposition of Co-W coatings from boron gluconate electrolyte with a soluble tungsten anode. *Russian Journal of Applied Chemistry, 89*(9), 1427–1433. doi:10.1134/S107042721609007X

[25] Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Budreika A. (2012). The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206, 4262–4269. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.036

[26] Ćirović, N., Spasojević, P., Ribić-Zelenović, L., Mašković, P., Spasojević, M. (2015). Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*, 47, 347–365. doi: 10.2298/SOS1503347C

[27] Karakurkchi, H. V. Ved', M. V. Yermolenko, I. Iu. Sakhnenko, M. D. (2017). [*Electrochemical coatings with iron alloys for surface hardening and protection*]. Kharkiv: FOP Panov A. M. (In Ukrainian)

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 230-239

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 664.022:582.263

CHLORELLA AS A BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENT IN THE TECHNOLOGY OF HEALTH AND WELLNESS PRODUCTS

Olha V. Kozhemiaka*, Lyudmyla V. Peshuk

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

Received 7 March 2023; accepted 20 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Aim. Develop technology for meat pâtés using the microalgae *Chlorella*. Investigate the effect of *Chlorella* on the qualitative and quantitative composition of essential amino acids, macro- and microelements in the finished product. Methods. The finished food products were studied for organoleptic, physicochemical, and toxicological parameters using standard methods of analysis. The macro- and microelement composition was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results of experimental studies were subjected to statistical processing using standard Microsoft Office software packages. Results. Developed pâtés technology using microalgae *Chlorella*, which is cultivated for industrial production in Ukraine and used as a food additive in dry form (powder) and as live microalgae in the form of a suspension – the *Chlorella* wellness drink. The effect of *Chlorella* on the sensory characteristics of the product, protein content, macro- and microelement composition, including toxic elements, was investigated. To characterize the biological value of the product, the amino acid score, the amount of essential amino acids, the coefficient of difference of amino acid scores (CDAS), the coefficient of utilization (U), and the coefficient of comparative redundancy of essential amino acids (σ) were calculated. Conclusions. The enrichment of meat pâtés with K, Mg, Ca, Cu, Mn, Zn; an increase in the amount of lysine and tryptophan; and a significant decrease in the content of Cd were found. The coefficient of utilization and the coefficient of comparative redundancy of essential amino acids (EAA) showed a better balance in terms of essential amino acids. Thus, the use of *Chlorella* to fortify the mineral and amino acid composition has been scientifically substantiated and experimentally confirmed, which will lead to an increase in the functional properties of meat pâtés and an expansion of the range of health-promoting pâtés products.

Keywords: microalgae; *Chlorella* wellness drink; meat pâtés; protein; essential amino acids; biological value.

CHLORELLA – БІОЛОГІЧНО АКТИВНИЙ КОМПОНЕНТ В ТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ ОЗДОРОВЧОГО ТА ЛІКУВАЛЬНО-ПРОФІЛАКТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Ольга В. Кожемяка, Людмила В. Пешук

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

Анотація

Мета. Розробити технологію м'ясних паштетів з використанням мікроводорості *Chlorella*. Дослідити вплив *Chlorella* на якісний та кількісний склад незамінних амінокислот, макро- та мікроелементів у готовому продукті. Методи. Дослідження готової харчової продукції проводили за органолептичними, фізико-хімічними та токсикологічними показниками з використанням стандартних методів аналізу. Визначення макро- та мікроелементного складу проводили методом оптичної емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES). Результати експериментальних досліджень піддавали статистичній обробці за допомогою стандартних програмних пакетів Microsoft Office. Результати. Розроблено технологію паштетів з використання мікроводорості *Chlorella,* яка культивується для промислового виробництва в Україні та використовується як харчова добавка в сухому вигляді (порошок), так і жива мікроводорость у вигляді суспензії – wellness-напій *Chlorella*. Досліджено вплив *Chlorella* на сенсорні характеристики продукту, вміст білків, макро- та мікроелементний склад, в тому числі токсичних елементів. Для характеристики біологічної цінності продукту розраховано амінокислотний СКОР, кількість незамінних амінокислот, коефіцієнт різниці амінокислотного СКОР (КРАС), коефіцієнт утилітарності (U), коефіцієнт порівняльної надлишковості незамінних амінокислот (σ). Висновок. Виявлено збагачення м'ясних паштетів K, Mg, Ca, Cu, Mn, Zn; збільшення кількості лізину та триптофану; суттєве зменшення вмісту Cd. Коефіцієнт утилітарності та коефіцієнт порівняльної надлишковості НАК показали кращу збалансованість за незамінними амінокислотами. Отже, науково обґрунтовано та експериментально підтверджено використання *Chlorella* для фортифікації мінерального та амінокислотного складу, що в результаті приведе до підвищення функціональних властивостей м'ясних паштетів та розширення асортименту паштетної продукції оздоровчого призначення.

Ключові слова: мікроводорость; wellness-напій *Chlorella*; м'ясні паштети; білок; незамінні амінокислоти; біологічна цінність.

**Corresponding author: e-mail address: olgakogem@ukr.net*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275148

Introduction

Food shortages and limited global resources are the most significant challenges facing humanity in the 21st century. According to FAO estimates, by 2050, the demand for animal products will grow rapidly, especially due to protein consumption [1]. Increased consumption of animal proteins could have a negative impact on the livestock industry and natural resources. Soil degradation, water shortages, abrupt climate change, natural disasters, and military operations in Ukraine are also problems for the livestock sector.

A sharp increase in hunger and food insecurity has led to the fact that every 10th person in the world does not have enough food, and the World Bank predicts that every percentage point increase in global food prices will lead to an increase in the number of people in the world who will be in extreme poverty (UN, 2022) [2]. To meet the shortage of traditional animal protein resources, scientists around the world are searching for alternative sources. Recently, microalgae have been considered as a new source of protein, including the enrichment of food products with biologically valuable substances. Microalgae contain functional elements such as peptides, carbohydrates, lipids, pigments, vitamins and minerals that can provide consumers with a wide range of health benefits.

The environmental aspects of microalgae, such as CO_2 consumption, no need for arable land or drinking water, have made them a promising alternative source of food. In addition, microalgae have a significantly high growth rate and can adapt to a wide range of growing conditions compared to land-based crops [3].

Microalgae have been part of the human diet for many centuries. For example, Nostoc was used in Asia more than 2000 years ago; Spirulina was used by some tribes in Africa, the indigenous population of Mexico and other indigenous peoples [4]. Later, commercial forms of microalgae (*Chlorella* sp. and Spirulina sp.) were consumed as a healthy food in Japan, Taiwan and Mexico [5].

The cultivation and production of microalgae is mainly concentrated in East and Southeast Asia. More than 70 companies in the world are engaged in the cultivation of *Chlorella*, and the largest producer is Taiwan *Chlorella* Manufacturing and Co. (Taipei, Taiwan), which produces 400 tonnes of dried biomass/year [5].

There are also enterprises producing *Chlorella* microalgae in Ukraine – *Chlorella* Ukraine LLC (Bila Tserkva) and U Samvela Farm (Odesa region).

Problem statement. Today, there is a deformation of human diets, which leads to low consumption of complete proteins, essential fatty acids, complex carbohydrates, vitamins and minerals.

People are beginning to realise that it is necessary to pay attention to foods that benefit health, ensure and maintain the body's vital processes at a high level under various living conditions, and enable people to remain active for a long time. Foods that have health-promoting properties should be included in the regular diet on a regular basis.

In East Asia, seaweed and microalgae are widely consumed as an additional source of protein and mineral components. In Japan, China, France, the USA, Indonesia and other countries, the microalgae *Chlorella* is consumed as a "green food". In other regions of the world, microalgae are included in the diet of health-conscious people as a food supplement [6]. In particular, in Ukraine, there is no culture of consuming microalgae as food and they are usually presented on the market in the form of tablets, capsules, powders and a "live *Chlorella*" drink (wellness drink). We see the prospect of enriching traditional food products with this microalgae.

Analysis of recent research and publications. The number of products containing microalgae is constantly growing. Between 2015 and 2019, about 13,090 new food products containing algae or algae-derived components were registered worldwide. These new products accounted for 79 % of food and 21 % of beverages [6].

Microalgae are added to cookies, biscuits, ice cream, processed cheeses, yoghurts [7], candies, chewing gum, snacks, pasta, noodles, breakfast cereals and drinks, etc. [8]. Microalgae have also been used in meat products, such as sausages [9], hamburgers [10], pork liver pâté, turkey cutlets, boiled turkey breast, fresh pork sausages and marinated turkey breast [11], beef cutlets [12].

In Ukraine, there is some information on the use of *Chlorella* as an enrichment component. For example, in the Odesa region, U Samvela farm cultivates the microalgae strain Chlorella vulgaris IFR No C-11 and *Chlorella* vulgaris BIN. For the *Chlorella* suspension, the regulatory documentation is TU U 03.0-37613791-001:2017 "*Chlorella* suspension. Technical specifications". Food additives with *Chlorella* are used by the farm in baking bread, cooking meat, poultry, fish, soups and other dishes in its own restaurants in Odesa [13].

The companies "Proper honey" and "Living *Chlorella*" have produced an original product – real green honey, based on cream honey from flower herbs and a suspension of *Chlorella* microalgae [14].

A technology for the production of mayonnaise and sauces using the algae *Chlorella* vulgaris has been developed [15], as well as a technology for meat breads involving nutria, rabbit, poultry meat and the addition of *Chlorella* microalgae [16].

Microalgae contain a unique complex of nutrients necessary for the human body. The biochemical components of the microalgae *Chlorella* vulgaris mainly consist of proteins, lipids, carbohydrates, pigments, minerals and vitamins [17; 18].

Proteins and peptides are one of the main groups of food components that significantly affect the functional and biological activity of the product [19].

Peptides are specific protein fragments that are attributed with antioxidant, antihypertensive, immunomodulatory, anticarcinogenic, hepato-protective and anticoagulant properties [20].

A unique nucleotide-peptide complex is found in the cell nucleus and is called C.G.F (*Chlorella* Growth Factor). It is a water-soluble extract consisting of substances such as essential amino acids, peptides, proteins, vitamins, sugars and nucleic acids [21].

Protein is one of the key components that determines the biological value of meat. The quality and quantity of proteins in raw materials affect the emulsification, gelation, viscosity and texture properties of promising meat products.

The protein content in microalgae is higher than in most foods. For example, beef contains 17.4 % protein; fish – 19.2–20.6 %; chicken – 19-24 %; peanuts – 26 %; wheat germ – 27 %; Parmesan cheese – 36 %; skimmed milk powder – 36 %; soy flour – 36 %; brewer's yeast – 45 %; chicken egg – 47 %; *Chlorella* sp. – 50-60 %; Spirulina sp. – 60–70 % [22].

Microalgae are a promising protein resource and have been studied as food components for many years. To compare the main types of microalgae, Table 1 shows their macronutrient composition [23].

Table 1

Composition of different types of microalgae in terms of dry matter of biomass [23]

Type of microalgae	Composition (% dry matter)		
	Protein	Lipids	Carbohydrates
Anabena cylindrica	43–56	4–7	25–30
Aphanizomenon flos-aquae	62	3	23
Chaetoceros calcitrans	36	15	27
Chlamydomonas rheinhardii	48	21	17
Chlorella vulgaris	51–58	14–22	12–17
Chlorella pyrenoidosa	57	2	26
Diacronema vlkianum	57	6	32
Dunaliela salina	57	6	32
Dunaliela bioculata	49	8	4
Euglena gracilis	39–61	22–38	14–18
Haematococcus pluvialis	48	15	27
Isochrysis galbana	50–56	12–14	10–17
Porphyridium cruentum	28–39	9–14	40–57
Prymnesium parvum	28–45	22–38	25–33
Scenedesmus obliquus	50–56	12–14	10–17
Scenedesmus dimorphus	8–18	16–40	21–52
Scenedesmus quadricauda	47	1.9	21–52
Spirogyra sp.	6–20	11–21	33–64
Spirulina maxima	60–71	6–7	13–16
Spirulina platensis	46–63	4–9	8–14
Synechococcus sp.	63	11	15
Tetraselmis maculata	52	3	15

The table shows that microalgae are a rich source of proteins, fats, and carbohydrates, which

is why they are attracting the attention of scientists around the world who are working on developing new types of products.

Microalgae protein contains all the amino acids necessary for normal human metabolism, including essential amino acids that cannot be synthesised in the human or animal body. Becker [24] states that the content of amino acids (lysine, methionine, tryptophan, threonine, valine, histidine and isoleucine) in some microalgae is comparable to that of an egg or soybean (Table 2).

Table 2

Amino acid profile of standard protein sources and microalgae (g/100 g of dry matter) [23; 25]

Source	Egg	Chicken breast	Soybean	*Chlorella* sp.	*Chlorella* vulgaris
Essential amino acids					
Histidine	2.4	4.5	2.6	2.4	2.0
Isoleucine	6.6	3.24	5.3	4.4	3.8
Leucine	8.8	6.4	7.7	9.2	8.8
Lysine	5.3	7.9	6.4	8.9	8.4
Methionine	3.2	2.5	1.3	2.2	2.2
Phenyl alanine	5.8	3.2	5.0	5.5	5.0
Threonine	5.0	3.7	4.0	4.7	4.8
Tryptophan	1.7	-	1.4	-	2.1
Valine	7.2	3.46	5.3	6.1	5.5
Total	**46.0**	**34.9**	**39.0**	**43.4**	**42.6**
Non-essential amino acids					
Tyrosine	4.2	3.65	3.7	4.2	3.4
Alanine	-	4.7	5.0	8.3	7.9
Arginine	6.2	5.8	7.4	7.1	6.4
Asparagine	11.0	7.8	1.3	9.4	9.0
Glutamic	12.6	11.2	19.0	12.9	11.6
Glycine	4.2	3.4	4.5	5.4	5.8
Proline	4.2	3.2	5.3	4.8	4.8
Serine	6.9	3.4	5.8	4.0	4.1
Cystine	2.3	1.1	1.9	0.4	1.4
Total	**51.6**	**44.25**	**53.9**	**56.5**	**54.4**

The table data shows that the total content of essential and non-essential amino acids of *Chlorella* is higher than that of chicken breast and soya beans, and the total content of essential acids of chicken egg is lower compared to *Chlorella*.

Minerals are inorganic substances that the human body needs for proper functioning. *Chlorella* is rich in potassium, sodium, calcium, magnesium, manganese, zinc, and selenium [26–29]. Selenium is an essential trace element and is a component of selenoproteins, which have a variety of pharmaceutical activities, including anti-tumour and anti-aging effects. The main mineral composition is shown in Table 3.

Table 3

Mineral content in the microalgae *Chlorella* [26; 28]

Chemical element	*mg/kg* dry biomass	Chemical element	*μg/kg* dry biomass
Na	10.4	Fe	1.185
K	11.0	Zn	24.7
Mg	3.53	Cu	6.21
Ca	2.3	Mn	77.8
P	19.2	Cr	1.38
--	--	B	27.5

The mineral content generally depends on the growing conditions such as season, temperature, physiological state, geographical variations, growing process, nutrient composition, etc.

Chlorella is a source of polysaccharides and oligosaccharides, which is why it is recommended as a prebiotic [21]. One of the most important polysaccharides is *β*-1.3 glucan, an active

immunostimulant that reduces free radicals and cholesterol in blood [5].

Polyunsaturated fatty acids (ω-3, ω-6), which are not synthesised in the human body, are of great nutritional and medical importance and are used in the treatment of heart disease, asthma, and arthritis. Docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) from microalgae are a promising source and alternative to fish oil [30].

The vitamins and vitamin-like substances contained in Chlorella are: alpha-carotene, beta-carotene, vitamins of group B, C, E, D, K, folic acid, pantothenic acid, biotin, inositol, choline. *Chlorella* products contain a significant amount of vitamins D_2 and B_{12}, which are not found in plants. This vitamin complex is a key element for cell growth and differentiation in the human body, a major participant in the activity of enzymes involved in metabolism; it has antioxidant, anticarcinogenic properties, supports healthy skin, hair and muscles, etc.

Chlorella is considered one of the main sources of chlorophyll a and b. It can synthesise chlorophyll in large quantities, reaching 1–2 % of its dry biomass [31]. Some of the health benefits of chlorophyll include healing wounds, ulcers, haemorrhoids, helping with haemophilia, improving diabetes and asthma, etc. Because chlorophyll is very similar in structure to heme, which combines with proteins to form haemoglobin, it has been shown to be beneficial in increasing the number of red blood cells and plays an important role in cancer prevention [33].

Chlorella is a rich source of carotenoids (astaxanthin, lutein, β-carotene, lycopene and canthaxanthin), accounting for about 1.3 % of dry biomass. *Chlorella* vulgaris is reported to produce lutein as the main carotenoid [32].

It has been shown that the biologically active ingredients of *Chlorella* have a positive effect as antihypertensive, antiallergic, antiasthmatic, antidiabetic, anticancer and preventive cardiovascular agents. Moreover, *Chlorella* sp. has GRAS (Generally Recognised as Safe) status in accordance with the requirements of the US Food and Drug Administration (FDA) [34].

Thus, *Chlorella* can be confidently used as an enrichment component of food products for therapeutic and prevention purposes.

As for meat products, they play an important role in human nutrition. This is a group of food products consumed by a wide range of people around the world. The development of meat pâtés using microalgae is promising.

Pâté is a product that has been known since ancient times. France is considered to be the birthplace of this product, where pâtés have three varieties: pâté, pâté aux terrines, and pâté aux croutons. French chefs skilfully combined various ingredients, mixing minced meat or fish, offal with spices, wrapped in dough and baked in an oven. Pâté made without dough in special moulds is called terrine, rillon, or riette. In the Middle Ages, pâtés baked in dough were made from veal, poultry, fish, venison, capon, etc. Nowadays, meat pâtés are in demand due to their high nutritional value, pleasant specific taste and delicate texture. In addition, they can combine raw materials of animal and vegetable origin, which have health benefits.

The results of the literature analysis indicate that the use of microalgae in meat food products, taking into account the amino acid balance and their mineral enrichment, remains poorly understood.

Purpose and objectives of the research. The aim of the work was to develop and improve the technology of meat pâtés using the microalgae *Chlorella* as a natural macro- and micronutrient enrichment to expand the range of meat-based health food products; conduct organoleptic and physicochemical tests, study the effect of the microalgae *Chlorella* on the qualitative and quantitative composition of proteins, mineral composition and content of toxic elements.

Materials and methods of the research

The technology of the cold method of preparing pâtés using the microalgae *Chlorella* vulgaris was chosen as the *object of research*. The technology of pâtés included veining, grinding of meat raw materials, hydration of *Chlorella* powder, cutting, moulding, heat treatment (t = 72 °C), cooling, and storage.

Subject of research. We developed five recipes for meat pâtés using Chlorella vulgaris from 0.5 % to 3.0 %. The microalgae was added in the form of a powder (hydro-module 1 : 3) from the Ukrainian manufacturer *Chlorella* Ukraine LLC; and in one recipe, "live *Chlorella*" was added – replacing the broth according to the recipe with a *Chlorella* suspension (wellness drink) produced by U Samvela Farm. The pâté recipe from DSTU 4432:2005 "Meat pâtés. Technical specifications". In the recipe, the liver and pork meat were replaced with chicken liver and meat, and sunflower oil was added.

Research methods. Organoleptic evaluation of the quality of pâtés was carried out in accordance with DSTU 4823.2-2007 "Meat products. Organoleptic evaluation of quality indicators.

Part 2. General requirements" on a five-point scale.

Protein was determined in the laboratory by the Kjeldahl control method – DSTU ISO 937:2005 "Meat and meat products. Determination of nitrogen content (control method)". The determination of total ash was carried out according to DSTU ISO 936:2008 "Meat and meat products. Method for determination of the mass fraction of total ash".

The macro- and microelement composition was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a PerkinElmer Avio 200 atomic emission spectrometer (USA). The signals from the detectors were processed by a computer system using standard Microsoft Office software packages.

The amino acid composition of the experimental samples was calculated using reference materials. The biological value of protein components in the experimental samples was assessed according to the indicators and criteria proposed by N. N. Lipatov [36].

Results and discussion

At the first stage of the study, after manufacturing, heat treatment and cooling, a sensory analysis was carried out according to the following indicators: appearance, consistency, appearance of minced meat in a cut, taste, smell (Table 4). The control sample was a pâté recipe without *Chlorella*.

Table 4

Organoleptic characteristics of meat pates using *Chlorella*

Indicator name	Recipe 1 without *Chlorella* Control	Samples with *Chlorella* content				
		Recipe 2 0.5 % *Chlorella* powder	Recipe 3 1.0 % *Chlorella* powder	Recipe 4 2.0 % *Chlorella* powder	Recipe 5 3.0 % *Chlorella* powder	Recipe 6 suspension of live *Chlorella*
Appearance	Homogeneous mass of light brown colour	Homogeneous mass of light green colour	Homogeneous mass of light green colour	Homogeneous mass of green colour	Homogeneous mass of dark green colour	Homogeneous mass of light brown colour, darker than the control
Consistency	Delicate, smeary	Delicate, smeary	Delicate, smeary	Denser than the control sample	Denser than the control sample	Delicate, smeary
View of minced meat in a cut	Homogeneous structure	Homogeneous structure	Homogeneous structure	Homogeneous structure	Homogeneous structure	Homogeneous structure
Taste	The taste is pleasant, typical of pâtés	The taste is pleasant, typical of pâtés	The taste is pleasant, typical of pâtés	Barely perceptible taste of algae	A tangible taste of algae	The taste is pleasant, typical of pâtés
Smell	No foreign smell	No foreign smell	No foreign smell	No foreign smell	No foreign smell	No foreign smell

Samples 2, 3 and 6 are close in terms of organoleptic characteristics to the sample of pate without *Chlorella* (control). Based on the results of the sensory analysis, a profilogram of pâtés with *Chlorella* was constructed (Fig. 1).

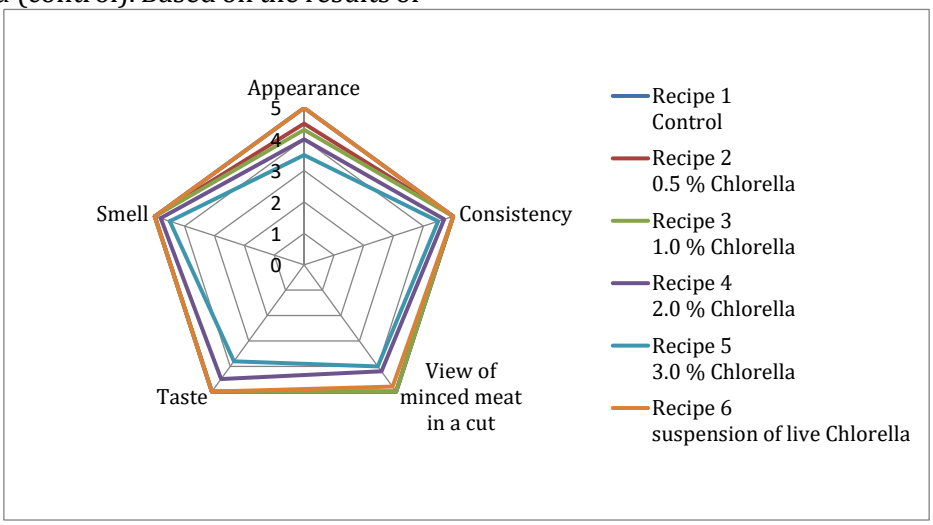


Fig. 1. Organoleptic profile of pâtés with Chlorella compared to the control sample without Chlorella

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 230-239

The samples of pâtés met the sensory characteristics, colour and taste characteristics were decisive in this study, and the samples of pâté with 0.5 %, 1.0 % *Chlorella* and with a suspension of live *Chlorella* were the closest to the control sample according to the above criteria.

When microalgae are added in powder form up to 1.0 %, the colour of the paste turns light green and does not affect the taste and smell.

For further laboratory tests, we chose pâtés with a *Chlorella* content of 0.5 % and a suspension of live *Chlorella*.

The results of the tests for protein and total ash content are presented in Table 5.

There is a positive trend in the increase in the amount of proteins, and an increase in the ash content indicates enrichment with macro- and microelements (Fig. 2).

Table 5

Content of mass fraction of protein and total ash in pâtés

Indicator	Recipe 1 without *Chlorella* Control	Recipe 2 0.5 % *Chlorella* powder	Recipe 6 suspension of live *Chlorella*
Mass fraction of protein, %	15.39±0.1	15.69±0.1	15.61±0.1
Mass fraction of ash, %	1.29±0.076	1.44±0.076	1.53±0.076

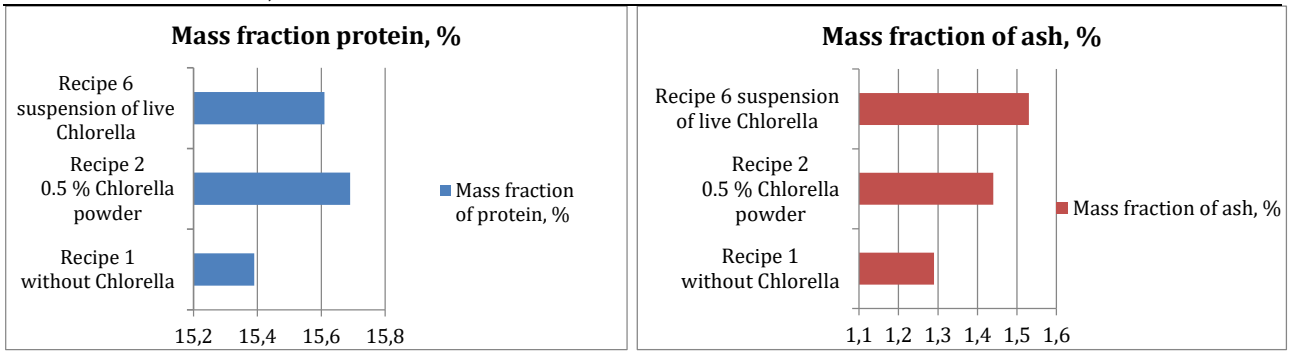


Fig. 2. Content of mass fraction of protein and total ash in pates

As can be seen from the table and figures, the amount of proteins increased in the paste with 0.5 % *Chlorella* and with a suspension of live *Chlorella* by 1.95 % and 1.43 %, respectively; the content of total ash increased by 11.6 % and 18.6 %, respectively.

Not only is the supply of a certain amount of essential components important, but also their quality. Proteins play a vital role as they comprise the major structural elements of all cells and catalyze virtually all chemical reactions in the body.

Biological value is a complex characteristic that shows the quality of the protein components of a product. The lower the coefficient of difference of amino acid score (CDAS), the higher the biological value of the protein in the product.

We calculated the biological value – the amino acid score, and compared the degree of balance of essential amino acids against the standard proposed by the World Health Organization (WHO) and the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).

For the experimental pâtés with a *Chlorella* content of 0.5 % (recipe 2), 1.0 % (recipe 3) and a suspension of "live *Chlorella*" (recipe 6), the CDAS coefficient, the utilization coefficient (U) and the comparative redundancy of EAA (σ) were calculated (Table 6).

Table 6

Parameters of amino acid balance of pates

Amino acid	FAO / WHO g/100 g protein (2011)	Control pâté "For breakfast" according to DSTU 4432		Recipe 2 0.5 % *Chlorella* powder		Recipe 3 1.0 % *Chlorella* powder		Recipe 6 suspension of live *Chlorella*	
		g /100 g	Amino acid score, %	g /100 g	Amino acid score, %	g /100 g	Amino acid score, %	g /100 g	Amino acid score, %
Protein content,%		12.73		15.43		15.61		15.30	
Valine	4.0	6.9	174.6	5.8	144.7	5.9	146.4	5.7	143.3
Isoleucine	3.0	4.6	152.1	4.8	159.1	4.8	160.1	4.7	158.2
Leucine	6.1	8.9	145.6	8.9	145.5	9.0	147.4	8.8	143.9
Lysine	4.8	7.9	164.0	9.3	193.5	9.4	195.1	9.2	192.2
Threonine	2.5	4.7	189.9	4.4	174.3	4.4	177.0	4.3	172.0
Tryptophan	1.0	1.3	140.9	1.8	176.8	1.8	179.8	1.7	173.4

Continue the Table 6

Phenylalanine + tyrosine	4.1	8.1	198.7	8.3	203.5	8.4	206.1	8.2	201.2
Methionine + cystine	2.3	4.0	174.3	3.6	155.8	3.6	157.8	3.5	154.1
Index of essential amino acids		1.66		1.68		1.70		1.66	
Amount of essential amino acids, mg/g		466.1		467.8		473.2		463.1	
Biological value, %		73.37		75.64		75.20		76.01	
Coefficient of difference of amino acid score (CDAS), %		26.63		24.36		24.80		23.99	
Coefficient of utilization (U)		0.84		0.86		0.86		0.86	
Coefficient of comparative redundancy of essential amino acids (σ), g/100 g of reference protein		5.29		4.52		4.52		4.52	
Limiting amino acid score, %		not available		not available		not available		not available	

Replacing the ingredients in the recipe according to DSTU 4432:2005 (control) and adding *Chlorella* microalgae to the pâtés had a positive effect on increasing lysine by up to 19 % and tryptophan by up to 38 %. Lysine is involved in the synthesis of proteins, hormones and enzymes, promotes tissue regeneration, affects growth, blood circulation, etc. Tryptophan regulates protein synthesis in the liver and is a precursor of biologically active compounds such as serotonin, melatonin, tryptamine, and the coenzymes NAD and NADP.

Liver and chicken meat are easily digestible products that contain a significant amount of proteins, iron, nitrogenous extractives, minerals (potassium, calcium, zinc, copper, selenium, etc.), vitamins A, C and B.

The CDAS coefficient shows the excess of essential amino acids used for catabolic purposes in the human body. In the developed pâtés, this indicator is decreased by an average of 10 % compared to the control sample. This demonstrates a positive trend in the use of essential amino acids for the body's nutritional needs. The coefficient of utility and the coefficient of comparative redundancy of EAA showed a better balance of essential amino acids in the developed pâtés [37].

The table shows that the amount of protein in the developed pâtés increased by 20.2–22.6 % compared to the control sample. Obviously, this result is also due to the use of the microalgae *Chlorella*, which contains up to 60 % protein in terms of dry biomass.

Microalgae are known to be high in minerals. The samples of pâtés were tested for macro- and microelements, including the determination of toxic elements Pb, Cd, Hg, As. The results are presented in Table 7.

Table 7

Content of macro- and microelements in ready-made pates

Chemical element	Recipe 1, without *Chlorella*, Control	Recipe 2, 0.5 % *Chlorella* powder	Recipe 6, suspension of live *Chlorella*
	content, mg/kg		
Na	2531.98	3117.88	3286.42
K	2125.154	2235.77	2244.20
Mg	213.33	236.704	183.77
Ca	108.948	127.029	90.481
Fe	48.462	41.854	27.715
Zn	11.668	11.468	14.669
Cu	1.076	1.124	0.874
Mn	1.076	1.202	2.185
Cd	0.153	0.031	0.031
Pb	0.092	0.092	0.092
Hg	less than 0.001	less than 0.001	less than 0.001
As	less than 0.001	less than 0.001	less than 0.001

The sample of pâté containing 0.5 % *Chlorella* powder (recipe 2) increased Ca by 16.6 %, Mg by 11.0 %, and Cu by 4.5 %.

In the sample of paste with a suspension of live *Chlorella* (formulation 6), Zn was increased by 25.7 %, and Mn – by 203.0 % (a 2-fold increase).

Toxic elements (Pb, Cd, Zn, Hg, As) did not exceed the maximum permissible levels in

accordance with the requirements of regulatory documents. The study revealed a significant decrease in the amount of Cd in the experimental pâtés with the microalgae Chlorella. Fig. 3 shows the results of comparative studies of pates for Cd (II) content.

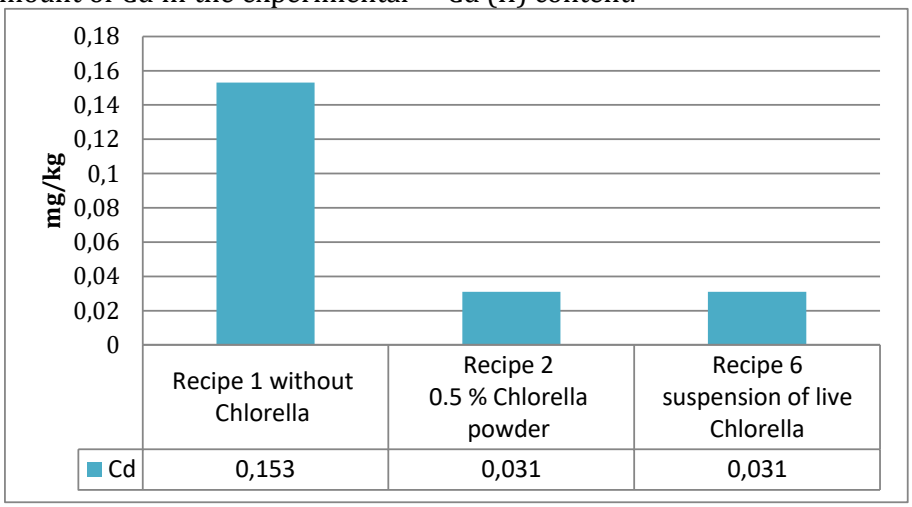


Fig. 3. Cd content in pâtés, mg/kg

In the samples of pâtés using microalgae, a 5-fold reduction in Cd (II) compared to the control sample (recipe 1) demonstrates the ability of *Chlorella* to cleanse natural environments and remove toxic elements from the cycle of substances, which has been repeatedly reported in the literature [38; 39].

Conclusions

According to the results of the research, it can be concluded that meat pâtés with *Chlorella* microalgae have a great advantage over traditional food due to their enrichment with essential amino acids (lysine, tryptophan), macro- and microelements (K, Mg, Ca, Cu, Mn, Zn). *Chlorella* patés are in line with an important food design principle that the set of protein-containing ingredients should maximize the use of essential amino acids for anabolic purposes while minimizing their energy consumption. This indicates the high nutritional and biological value of *Chlorella* pâtés.

Thus, by using *Chlorella* in meat paste technology, we are expanding the range of health products with therapeutic and preventive effects aimed at improving public health.

References

[1] OECD/FAO (2022). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2022-2031.* OECD Publishing. Paris. https://doi.org/10.1787/19991142.

[2] UN Press. (2022). Conflict, Humanitarian Crisis in Ukraine Threatening Future Global Food Security as Prices Rise, Production Capacity Shrinks, Speakers Warn Security. https://press.un.org/en/2022/sc14846.doc.htm.

[3] Fu, Y., Chen, T., Chen, S. H. Y., Liu, B., Sun, P., Sun, H., Chen, F. (2021). The potentials and challenges of using microalgae as an ingredient to produce meat analogues. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 188–200. doi:10.1016/j.tifs.2021.03.050.

[4] Chacón-Lee T. L., González-Mariño, G. E. (2010). Microalgae for "Healthy" Foods—Possibilities and Challenges. *Comp Rev Food Sci Food Safety*, *9*(6), 655–675. doi:10.1111/j.1541-4337.2010.00132.x.

[5] Sathasivam, R., Radhakrishnan, R., Hashem, A., Abd_Allah, E. F. (2017). Microalgae metabolites: A rich source for food and medicine. *Saudi Journal of Biological Sciences*. *26*(4), 709–722 doi:10.1016/j.sjbs.2017.11.003.

[6] Boukid, F., Castellari, M., 2021. Food and beverages containing algae and derived ingredients launched in the market from 2015 to 2019: a front-of-pack labeling perspective with a special focus on Spain. *Foods, 10*, 1. doi:10.3390/foods10010173.

[7] Koyande, A.K., Chew, K.W., Rambabu, K., Tao, Y., Chu, D.T., Show, P.L. (2019). Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans. *Food Sci Hum Wellness*, 8, 16–24. https://doi.org/10.1016/j.fshw.2019.03.001.

[8] S. Liang, X. Liu, F. Chen, Z. Chen, Current microalgal health food R & Dactivities in China, in: P.O. Ang (Ed.), Asian Pacific Phycol. 21st Century: Prospects and Challenges, Springer, Netherlands, Dordrecht, 45–48. https://doi.org/10.1023/b:hydr.0000020366.65760.98

[9] Marti-Quijal, F.J., Zamuz, S., Tomašević, I., Gómez, B., Rocchetti, G., Lucini, L., Remize, F., Barba, F.J., Lorenzo, J.M. (2019). Influence of different sources of vegetable, whey and microalgae proteins on the physicochemical properties and amino acid profile of fresh pork sausages. *LWT - Food Sci Technol*, 110, 316–323. doi:10.1016/j.lwt.2019.04.097.

[10] Marti-Quijal, F.J., Zamuz, S., Tomašević, I., Rocchetti, G., Lucini, L., Marszałek, K., Barba, F.J., Lorenzo, J.M. (2019). A chemometric approach to evaluate the impact of pulses, Chlorella and Spirulina on proximate composition, amino acid, and physicochemical properties of turkey burgers. *J Sci Food Agric*, 99, 3672–3680. doi:10.1002/jsfa.9595.

[11] Zamuz, S., Purriños, L., Galvez, F., Zdolec, N., Muchenje, V., Barba, F.J., Lorenzo, J.M. (2019). Influence

of the addition of different origin sources of protein on meat products sensory acceptance. *J Food Process Preserv*, 43, 1–12. https://doi.org/10.1111/jfpp.13940.

[12] Zugcic, T., Abdelkebir, R., Barba, F. J., Rezek-Jambrak, A., Gálvez, F., Zamuz, S., Granato, D., Lorenzo, J.M. (2018). Effects of pulses and microalgal proteins on quality traits of beef patties. *J Food Sci Technol*, 55, 4544–4553. doi: 10.1007/s13197-018-3390-9.

[13] Sharylo, Yu. Ye., Derenko, O. O., Diudiaieva, O. A. (2020). [Using algae of the Chlorophyta species as a biological method of water purification]. *Vodni bioresursy ta akvakultura – Aquatic bioresources and aquaculture*, 1, 88–102. https://doi.org/10.32851/wba.2020.1.8 (in Ukrainian)

[14] Green honey with algae made in Ukraine. https://crispy.news/2020/10/29/busines/zeljonyj-mjod-s-vodorosljami-sdelali-v-ukraine/

[15] Bakhmach, V. A., Peshuk, L V., Chernushenko, E. A., Savchenko, A. M., Petrenko, S. A. (2022). [Use of innovative technologies and components in the manufacture of emulsion products]. *Visnyk Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu «ХПІ»,* 1, 18–22. https://doi.org/10.20998/2220-4784.2022.01.03 (in Ukrainian).

[16] Peshuk, L.V., Simonova, I. (2022). [The trend of modernity is health-improving products with microalgae]. *Scientific bulletin LNUVMB im. S.Z. Gzhitsky*, *24*(97), 33–38 (in Ukrainian).

[17] Ru, I. T. K., Sung, Y. Y., Jusoh, M., Wahid, M. E. A., Nagappan, T. (2020). Chlorella vulgaris: a perspective on its potential for combining high biomass with high value bioproducts. *Appl. Phycol. 1*(1), 2–11. https://doi.org/10.1080/26388081.2020.1715256.

[18] Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. (2014). Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 265–278. doi:10.1016/j.rser.2014.04.007.

[19] Carrasco-Castilla, J., Hernández-Alvarez, A.J., Jiménez-Martínez, C., Gutiérrez-López, G.F., Dávila-Ortiz, G. (2012). Use of proteomics and peptidomics methods in food bioactive peptide science and engineering. *Food Eng Rev*. 4, 224–243. doi: 10.1007/s12393-012-9058-8

[20] Caporgno, Martín P.; Mathys, Alexander (2018). Trends in microalgae incorporation into innovative food products with potential health benefits. *Frontiers in Nutrition*, 5, 58. doi:10.3389/fnut.2018.00058/.

[21] Ferreira, A., Guerra, I., Costa, M., Silva, J., Gouveia, L. (2021). Future perspectives of microalgae in the food industry. *Cultured Microalgae for the Food Industry*, 387–433. doi:10.1016/b978-0-12-821080-2.00008-3.

[22] Christaki, E., Florou-Paneri, P., Bonos, E. (2011). Microalgae: a novel ingredient in nutrition, *Int. J. Food Sci. Nutr. 62*, 794–799, http://dx.doi.org/10.3109/09637486.2011.582460.

[23] Krishna Koyande, A., Chew, K. W., Rambabu, K., Tao, Y., Chu, D.-T., Show, P.-L. (2019). Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans. *Food Science and Human Wellness*, *8*(1), 16–24. doi:10.1016/j.fshw.2019.03.001.

[24] Becker, E. W. (2007). Microalgae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25, 107–210. doi:10.1016/j.biotechadv.2006.11.002.

[25] FAO – News Article: World's future food security "in jeopardy" due to multiple challenges, report warns (n.d.). http://www.fao.org/news/story/en/item/471169/icode.

[26] Mobin, Saleh M.A.; Chowdhury, Harun; Alam, Firoz (2019). Commercially important bioproducts from microalgae and their current applications – A review. *Energy Procedia*, 160, 752–760. doi:10.1016/j.egypro.2019.02.183.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 240-254

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 664.681:664.641.1

TECHNOLOGICAL AND ECONOMIC JUSTIFICATION OF MUFFIN TECHNOLOGY FOR HEALTHY NUTRITION

Andrii H. Farisieiev[1], Yuliia A. Matsuk[1*], Volodymyr V. Stetsenko[2], Hanna V. Novik[1]

[1]*Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin ave., Dnipro, 49010, Ukraine*

[2]*Poltava University of Economics and Trade, 3, Koval Str., Poltava, 36014, Ukraine*

Received 21 February 2023; accepted 2 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Aim. Scientific substantiation and development of the optimal recipe and technology for the production of muffins using functional ingredients to better meet the needs of the consumers. Methods. Standard methods of analysis were used for the research. The quality of finished food products was controlled by organoleptic, physicochemical parameters. The results of experimental studies were subjected to statistical processing using standard Microsoft Office software packages. Results. In the research, the technology of muffins has been improved due to the use of functional ingredients. The relevance of creating low-calorie muffins has been substantiated in order to embrace a bigger market segment of consumers. The effect of these additives on the properties of muffins has been determined. A study of organoleptic and physicochemical quality indicators, calculation of nutritional and energy value has been carried out. The socio-economic effect of the introduction of the proposed muffin recipes into production is presented. Conclusions. The expediency of using locust tree beans powder – carob and using stevia with erythritol to improve the taste and nutritional value of muffins has been confirmed. A recipe has been developed and the technological scheme for the production of muffins has been improved. The introduction of the proposed technology will allow expanding the range of flour confectionery products with increased biological value to enable the manufacturer to exert sufficient influence on the end consumer.

Keywords: muffins; flour confectionery; low-calory products; carob; stevia; erythritol; consumer; market segment; production.

ТЕХОЛОГІЧНО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МАФІНІВ ДЛЯ ЗДОРОВОГО ХАРЧУВАННЯ

Андрій Г. Фарісєєв[1], Юлія А. Мацук[1], Володимир В. Стеценко[2], Ганна В. Новік[1]

[1]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

[2]*Полтавський університет економіки і торгівлі, вул. Коваля, 3, Полтава, 36014, Україна*

Анотація.

Мета. Наукове обґрунтування і розробка оптимальної рецептури і технології виробництва мафінів з використанням функціональних інгредієнтів для більшого задоволення потреб споживачів. Методи. Для дослідження використовували стандартні методи аналізу. Якість готової харчової продукції контролювали за органолептичними, фізико-хімічними показниками. Результати експериментальних досліджень піддавали статистичній обробці за допомогою стандартних програмних пакетів Microsoft Office. Результати. У роботі удосконалено технологію виготовлення мафінів за рахунок використання функціональних інгредієнтів. Обґрунтовано актуальність створення мафінів зниженої калорійності з метою охоплення більшого ринкового сегменту споживачів. Визначено вплив даних добавок на властивості мафінів. Проведено дослідження органолептичних та фізико-хімічних показників якості, розрахунок харчової та енергетичної цінності. Наведено соціально-економічний ефект від впровадження у виробництво запропонованих рецептур мафінів. Висновки. Підтверджено доцільність використання порошку плодів ріжкового дерева – керобу та застосування стевії з еритритолом з метою покращення смакових якостей та харчової цінності мафінів. Розроблена рецептура та удосконалена технологічна схема виробництва мафінів. Впровадження запропонованої технології дозволить розширити асортимент борошняних кондитерських виробів підвищеної біологічної цінності, що дозволить виробнику мати суттєвий вплив на кінцевого споживача.

Ключові слова: мафіни; борошняні кондитерські вироби; низькокалорійна продукція; кероб; стевія; еритритол; споживач; сегмент ринку; виробництво.

**Corresponding author: e-mail address: lyly2006@ukr.net*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.274303

Introduction

Global trends in the field of functional food products are dynamically changing, they are aimed at the development of technologies and economic relations, ensuring the formation of segments for new types of products to be positioned as healthy food products.

The current state of the market requires new and innovative approaches to the development of flour confectionery to meet the requirements of a balanced and healthy diet, because sweets occupy a significant part of the human diet. They, like other food products, affect the health of the population. Therefore, confectionery goods must have not only high organoleptic indicators, but also health-improving properties, while guaranteeing economic benefits [1–6].

It is common knowledge that flour confectionery goods are high-calorie products characterized by an unbalanced chemical composition. As a result of their excessive and frequent consumption, diabetes, cardiovascular diseases, obesity, etc. can develop. Taking into account the limited possibilities of consumption of traditional confectionery products by people with special nutritional needs, one of the main directions for intensifying the production of flour confectionery products is to improve the technology of flour confectionery products using functional ingredients [1; 2; 7; 8].

Problem

To date, domestic and foreign researchers are conducting research and improving technological processes, creating new food products, expanding the range and enriching products by adding functional ingredients to the composition of traditional recipes. Ukrainian scholars have made a significant contribution to the creation of scientific and practical foundations for the production of special and health-improving products. [9–12].

The rhythm of life of a modern person increasingly forces one to refuse a full meal, giving preference to snacks or fast food. Muffins belong to snack products, which is a segment of fast food products that has shown high growth rates in recent years, which has formed a constant demand for muffins among the population. However, their significant drawback is high energy and low nutritional value, lack of dietary fiber, which contributes to the violation of the balanced diet for the population.

Therefore this group of products is a promising and accessible object in solving the problem of health improving for the population of Ukraine and for enriching basic products with missing functional ingredients – proteins, polyunsaturated fatty acids, dietary fibers, vitamins and minerals.

The production of functional flour confectionery goods that will meet the requirements of nutritive science at the current stage of development can be carried out by using sweeteners, special, physiologically functional ingredients that will enrich the products with the necessary nutrients.

Studies

Scientific research and publications of recent years [8; 10; 13–16] testify to the persistent interest of specialists in muffin technology improvement.

Scientists investigated [17] the possibility of developing a mixture for muffins enriched with apple pomace powder (33 %), which serves as a source of a large amount of dietary fiber and improves the nutritional quality of the product.

A muffin mix was developed [18], made with chia seeds (20 %), which has a significantly higher mineral content (calcium, phosphorus, zinc and iron) compared to the control.

M. Niharika, G. Sireesha, D. Madhavi, A. M. Bulah, P. Preethi Vineela [14] conducted studies on the development of an enriched mixture for quick-cooking muffins with calcium (chicken eggshell). Compared to other calcium supplements, eggshell calcium is quickly absorbed by the body and can reduce bone-related problems such as osteoporosis.

H. Ramya, A. Shivanna [10] developed muffins with 25 % coconut flour and using honey as a sweetener. Coconut flour is a source of dietary nutrition, fiber and protein. The introduction of this raw material contributed to the improvement of the consumption quality of muffins, their aroma, color and texture.

Scientists of Poltava University of Economics and Trade [11] proposed the technology of muffins with pumpkin filling to increase their nutritional value.

A. M. Dorohovich and N. P. Lazorenko [12] developed muffin technologies with different types of sugars (sucrose, fructose, lactulose) and determined their influence on the formation of organoleptic and physicochemical indicators of products.

Scientists of Oles Honchar Dnipro National University [16] developed recipes and technologies for quick-cooking muffins from dry semi-finished products adding of dry blueberry powder. This technology ensures the preservation of beneficial effect for biologically active substance after heat treatment. The developed dry mixes for muffins do not contain fat and sugar.

Stevia leaf extract adds sweetness to the product, cocoa powder was completely replaced by a domestic analogue – flour made from seeds of dark grapes.

Australian specialists [19] developed recipes for muffins enriched with dried crushed flax seeds and flax flour (5…10 %), and eggs were excluded from the recipe composition of these muffins without deteriorating the quality of the finished product and excluding allergic reactions.

Researchers of South Kazakhstan State University [20] developed a recipe for high-quality muffins with the addition of rice flour, which contributes to the elimination of protein deficiency in human nutrition.

Scholars of National University of Food Technologies developed recipes and technologies for gluten-free muffins using gluten-free types of flour (corn, rice, buckwheat) [21–23], with the use of lactulose and other sugar substitutes [24].

According to the above-mentioned, the formation and development of functional muffins, in order to obtain a product with a wide range of functional properties directed at various aspects of the body's activity, is a promising and urgent task. The solution is to replace traditional types of raw materials in these confectionery products (granulated sugar, cocoa powder [25–28]) with natural substitutes (stevia, erythritol, carob fruit powder) to increase nutritional value of muffins, reduce calorie content and expand the range of functional products. Taking into account rapid increase of people with impaired carbohydrate and fat metabolism, patients with diabetes and atherosclerosis, this study is highly topical.

Goal

The purpose of the research covered in the article is the scientific substantiation and development of the recipe and technology for the production of muffins using functional ingredients.

To achieve the set goal, the following tasks must be solved: to investigate modern approaches to improving the technology of muffins production with functional ingredients; to substantiate functional properties of muffins ingredient composition; to justify the choice of recipe economically, as well as its raw material base for using in flour confectionery products; to substantiate theoretically and develop the technology for using carob and stevia with erythritol; to study the consumer properties of new products in terms of organoleptic, physico-chemical indicators and nutritional value.

Findings

Muffin technology using functional ingredients was chosen as the object of research. In the recipe of the muffins cocoa powder was completely replaced with carob fruit powder and sugar with natural sweeteners – stevia and erythritol in the specified ratios.

At the first stage of experimental and economic study to manufacture a product with a functional purpose, we replaced 100 % of the sugar in the classic muffin recipe with a sweetener.

Today, products using sugar substitutes, mostly natural, are widespread in the world. It should be noted that synthetic sugar substitutes and sweeteners carry a potential health risk. With systematic use, they reduce a person's intellectual abilities and can provoke allergies, decreased visual acuity, headache, fatigue, dizziness, nausea, tachycardia, memory impairment, brain tumors and other diseases. Natural sugar substitutes are almost completely absorbed by the body, participate in metabolic processes, and, like ordinary sugar, provide the body with additional energy, they are harmless and have certain medicinal properties. Among the plants with a sweet taste, the best known is stevia (Stevia rebaudiana Bertoni), a natural sweetener recommended by the Ministry of Health of Ukraine for wide use. There are many works that testify to the healing properties of stevia due to its sweet glycosides. Therefore, stevia-based products were chosen as sweeteners in this work [29].

To justify the choice and study the impact of the sweetener on the quality of muffins when using them in the recipe instead of sugar, two sweeteners were added: Stevia sweet with natural sweetener Grean Leaf (Ukrainian Specifications 10.8-43160955-002:2020) [30] and «Bactosyla» Steviasun (Ukrainian Specifications 15.8-30729147-003:2004) [31]. Given that sweeteners have different sweetness, they were added in amounts corresponding to the sugar content in the control recipe. Thus, the Grean Leaf sweetener was added in a ratio of 1:1 to sugar, and the Steviasun sweetener was added in a ratio of 1:15 to sugar.

Materials and methods

Experimental research and development of the recipes were conducted in the laboratories of the Department of Food Technologies of Oles Honchar Dnipro National University.

Generally accepted research methods were used to determine the functional, technological, physicochemical, and organoleptic characteristics of semi-finished and finished products.

The experimental and control samples were prepared from the same batch of raw materials. The semi-finished products were brought to culinary readiness by baking in a Convotherm combi steamer (OES 10.10) at a temperature of 180...185 °C. To assess the quality of the samples, sampling was first carried out according to DSTU 5904:2006. The experiments were repeated three times. The experimental data obtained are presented in units of the international SI system. Relative error of experimental measurements within the confidence interval of 0.05.

The mass fraction of moisture in the tested samples was determined by drying to a constant weight according to DSTU 4910:2008. A drying oven of the SNOL 7/350 type was used for the analysis. The alkalinity of the finished products was determined in accordance with DSTU 5024:2008. The wettability of muffins was determined according to DSTU 5023:2008. The porosity of muffins was determined according to DSTU 7045:2009. Organoleptic evaluation of the quality of finished products was carried out according to DSTU 4683:2006. The weight of the products was determined by weighing on a electronic laboratory balances MHZ 0.01–500, with an accuracy of 0.01 g.

Results and discussion

The influence of the selected sweeteners on the properties of dough and organoleptic quality indicators of the finished products were determined. The obtained data served as the basis for the development of recipes and technological schemes for muffins production using carob instead of cocoa powder and with a complete replacement of sugar with a sweetener.

The classic technology of making muffins includes the following stages: preparation of raw materials; preparation of egg-sugar-butter emulsion; combination with dry ingredients (wheat flour, cocoa powder, baking powder); kneading the dough; dosage; baking.

It should be noted that the sweetener can be added at the stage of making the egg-butter emulsion directly to eggs and at the same stage, but to milk. It was found out that adding a sweetener to eggs did not allow it to fully dissolve, it was more effective to introduce it in the form of a pre-prepared mixture with milk for better dissolution, added to the beaten egg-butter emulsion, which made it possible to ensure an even distribution of recipe components.

In the dough for muffins, the density and humidity were determined, as well as the baking of the finished products. The results are shown in Table 1.

Table 1

The results of studies for muffins with various sweeteners (n=3, p≤0.05)

Type of product	Moisture content of the dough, %	Dough density immediately after mixing, g/cm ^{3}	Baking the finished product, %
Muffin – control	33.4±0.5	1.108±0.05	8.05±0.3
Muffin with Green Leaf sweetener	34.5±0.5	1.148±0.05	8.70±0.3
Muffin with Steviasun sweetener	44.2±0.5	1.162±0.05	8.80±0.3

The research results (Table 1) show that the dough moisture of the muffin-control and muffin with Green Leaf sweetener are at the same level, unlike the muffin with Steviasun sweetener, which has a dough moisture content 10 % higher than the control. The use of sweeteners in the muffin recipe has a significant effect on the density of the dough. Compared to the density of the control, in both types of dough, the density of the experimental samples tends to increase.

The dependence of the baking rate of muffins on the type of sweetener added to the recipe was determined. When mixing the control sample and a muffin with Green Leaf sweetener, the dough had high plastic properties. This is explained by the fact that wheat flour proteins swell and form gluten, which gives the dough qualities that have a positive effect on the forming process – the dough is evenly distributed over the form. The conducted studies showed that the use of Steviasun sweetener provides a more liquid dough consistency.

In the course of the organoleptic evaluation of muffins with Grean Leaf sweetener, the tasters noted the pleasant dark brown color of the crust, pleasant and moderately sweet taste, correct, not vague shape of the finished products. During the tasting of the muffin with Steviasun sweetener, the tasters pointed to the poor chewiness, insufficient sweetness of the product and an unpleasant bitter aftertaste. Therefore, Green Leaf sweetener was used for further research and development of the recipe for functional muffins.

At the next stage of the research, cocoa powder was replaced by carob powder in muffin recipes (in the amount of 5, 10, 15 %). Carob is a low-

calorie sweet powder obtained from the pulp of carob fruits (pods). It somewhat resembles the taste and smell of cocoa, but has its own characteristics and advantages. According to the conclusion of the US Food and Drug Administration (FDA), the consumption of carob powder is safe for humans, it belongs to the class GRAS (Generally recognized as safe) [32].

Carob is used as a substitute for cocoa, sugar and chocolate, as well as as a thickener and stabilizer. It has a number of valuable functional properties, is a valuable source of dietary fibers, sugars, potassium, calcium, magnesium, water- and fat-soluble vitamins, in particular: A, E, D, B2, B6, B12, C, as well as substances of antioxidant action. According to the composition of proteins, fats and carbohydrates, it can be classified as a dietary product recommended for a balanced diet and in the treatment of some diseases. First of all, it can be used in the nutrition of patients with diabetes, in diseases associated with a violation of fat-carbohydrate metabolism, as well as for people with excess weight. Despite the fact that there are few proteins in carob (3...8 % of dry weight), they contain almost all free amino acids, including essential ones.

Carob does not contain psychotropic substances (caffeine, theobromine), which can lead to habituation and allergic reactions of the human body. In addition, it does not contain phenylethylamine and fromamine, which cause migraines and allergies, instead it contains tannins that have the ability to bind and remove toxins from the body. In addition, there is no gluten in carob, which makes it possible to use the sweet powder for people with a diagnosis of celiac disease. Therefore, the use of carob fruit powder allows you to make muffins affordable and useful [26].

Unlike cocoa powder, carob is lighter and sweeter, as the amount of sugars in its composition is 48...56 %. The sweetness coefficient of carob is 0.5...0.6 of the sweetness of sucrose, due to which it is possible not to add sugar to the recipe of confectionery products or to add it in a smaller amount. And the low fat content (0.2...0.6 %), compared to cocoa, has a positive effect on the shelf life of finished products. Eating 100 g of carob powder per day satisfies an adult's daily need for dietary fiber [33].

The developed recipes of muffins using functional ingredients are shown in Table 2.

Table 2

Rational recipes of muffins using functional ingredients

The name of the raw material	Mass fraction of dry substances, %	Costs of raw materials and materials for 6 pieces of finished products (480 g)							
		Control		Muffin with carob 5 %		Muffin with carob 10 %		Muffin with carob 15 %	
		in kind	in dry matter	in kind	in dry matter	in kind	in dry matter	in kind	in dry matter
Wheat flour of the highest grade	86	180	154.8	199	171.14	189	162.54	179	153.94
Sugar-sand	99.85	90	89.87	–	–	–	–	–	–
Stevia + erythritol	100	–	–	80	80.0	80	80.0	80	80.0
Milk 1,0 %	12	108	12.96	115	13.8	115	13.8	115	13.8
Chicken egg	27	72	19.44	90	24.3	90	24.3	90	24.3
Vegetable oil	100	36	36	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8
Baking powder	92	3.6	3.312	3.6	3.312	3.6	3.312	3.6	3.312
Cocoa powder	84.17	28.8	24.24	–	–	–	–	–	–
Kerob	92.75	–	–	9	8.35	18	16.70	27	25.04
Cooked food salt	96.5	0.6	0.58	0.6	0.58	0.6	0.58	0.6	0.58
Vanilla essence	0	2.4	0	2.4	0	2.4	0	2.4	0
Dried cranberries	80	46.8	37.44	46.8	37.44	46.8	37.44	46.8	37.44
Total	–	568.2	378.64	586.2	378.72	585.2	378.47	584.2	378.21
Losses, %		15.5		15.5		15.5		15.5	
Yield		480		480		480		480	

It is widely known that the quality of muffins is formed at all stages of their production, including at the stage of kneading the dough and during baking. At the same time, the structure of the dough is fixed due to the denaturation of its protein components and pasteurization of starch, and air bubbles that expand with increasing temperature form voids.

During the development of muffin technology with the addition of functional raw materials, it is important to ensure the necessary structural and mechanical properties of the dough, which will contribute to good formation and preservation of the shape of the products The effect of carob and sweetener on the compression properties of the dough for muffins was studied, and as to the quality indicators density and moisture were determined (Table 3).The classic muffin recipe served as a control.

Table 3

The value of the density and moisture indicators of muffin dough based on natural raw materials (n=3, p≤0.05)

Indicator	Control	Samples of muffins on natural raw materials with carob		
		5 %	10 %	15 %
Dough density, g/cm ^{3}	1.108±0.05	1.113±0.05	1.138±0.05	1.144±0.05
Dough moisture, %	33.4±0.45	36.5±0.45	36.1±0.45	35.7±0.45

Analyzing the obtained data, it can be concluded that the use of carob and sweetener in the recipe of muffins affects the density and moisture of the dough. It was found that the density of the dough for muffins in the presence of carob and sweetener under the conditions of increasing the dosage of carob fruit powder has a tendency to increase, compared to the control. It was noted that for muffins with 5, 10 and 15 % additives, the increase in density is 0.005, 0.03 та 0.036 g/cm^3 respectively. The increase in the value of the studied indicator is due to the fact that carob powder is characterized by a finely dispersed state, as a result, its particles fill the pores of the muffins, reducing their volume, but it does not have a noticeable negative effect on the formation process.

Conversely, the moisture content of the dough tended to increase relative to the control, it increased by 9.2 % in muffins with 5 % carob, by 8.08 % with 10 % carob and by 6.8 % with 15 % carob dosage. Note that in the developed muffins, an increase in the dosage of cherub from 5 % to 15 % leads to a decrease in the mass fraction of moisture in the dough by 2.19 %. This is explained by the fact that the moisture-retaining capacity of carob is 1.7 times higher than that of high-grade wheat flour. The high moisture-retaining capacity of carob is due to the presence of cellulose and hemicellulose in the composition. Thus, carob affects the quality of the dough, but does not have a noticeable negative effect on the forming process.

With a purpose of researching the impact of recipe components on the rise of the dough (as it depends on the volumetric output of finished products) for muffins with natural raw materials, during baking, the kinetics of the rise of the dough was studied with the help of a graduated ruler, the obtained results are indicated in the table. 4.

Table 4

The flow-up index of muffins on natural raw materials with the introduction of carob and sweetener (n=3, p≤0.05)

Height indicator, mm	Control	Samples of muffins on natural raw materials with carob		
		5 %	10 %	15 %
before baking	27±1	25±1	25±1	25±1
after 20 minutes of baking	48±1	45±1	46±1	47±1
$K_п$, per unit.	1.78±0.05	1.8±0.05	1.84±0.05	1.88±0.05

The data obtained indicate that muffins with the use of carob and sweetener are characterized by an almost similar flow-up index depending on the dosage of carob. Thus, the flow-up index of the control sample was 1.78, and the samples with the addition of carob in the amount of 5, 10, and 15 % were 1.8, 1.84, and 1.88, respectively.

It is worth noting that the degree of baking is an important technological characteristic, since the yield of finished products depends on it. This indicator depends on the temperature and duration of baking, the relative humidity of the air environment of the baking chamber, as well as on the features of the recipe. Based on this, the impact of carob on the weight loss of muffins was studied. After baking the muffins, the technology involves keeping them at room temperature (15...25 °C) for 10 minutes to fix the structure. During this time, moisture is redistributed between the crust and the inner layers of the pulp and a certain part of it is lost from the upper layer. Thanks to this, a stable porous structure is formed. In the process of

research, the effect of adding carob on the loss of moisture immediately after baking and after proofing was determined. The results of the research are shown in Fig. 1

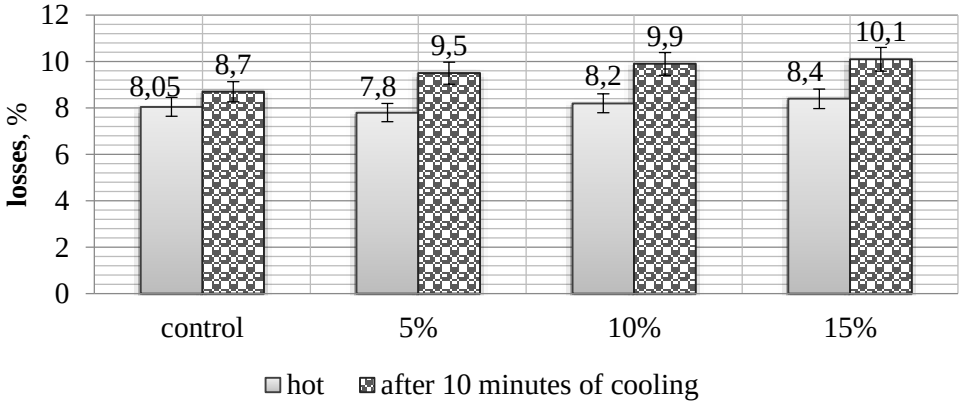


Fig. 1. The effect of carob on the baking of muffins using natural raw materials

It was found out that in hot and after 10 min of cooling muffins using natural raw materials (Fig. 1) with an increase in the content of the additive, the value of the baking index increases in the sample by 10 and 15 % compared to the control by 1.86 and 4.3 %, respectively, and 13.7 and 16.09 %. A significant increase in losses during baking is undesirable – at the same time, the costs of raw materials increase, which will lead to an increase in the cost price of muffins.

At all stages of the production of flour products, humidity is controlled because it has a significant impact on the quality of the products. It was determined that under the conditions of carob dosing in the amount of 5, 10 and 15 %, the moisture content of products based on natural raw materials is equal to 30.2; 27.9 and 24.6 %, which is more than in the control sample by 24.3 %; 18.1 and 7.1 relative percentages, respectively. Examining the samples with carob, we can note a tendency to reduce the humidity of the muffins. The decrease in the moisture content of muffins with the additive is explained by the fact that carob has certain features of the polysaccharide composition, the food fibers of the additive are represented mainly by cellulose, which has a developed system of thin submicroscopic capillaries. Therefore, it can be assumed that dietary fibers contained in carob are able to bind free and physically-mechanically bound moisture, and partially reduce its evaporation during drying. The results of the study of the moisture content of the finished muffins are presented in Figure 2.

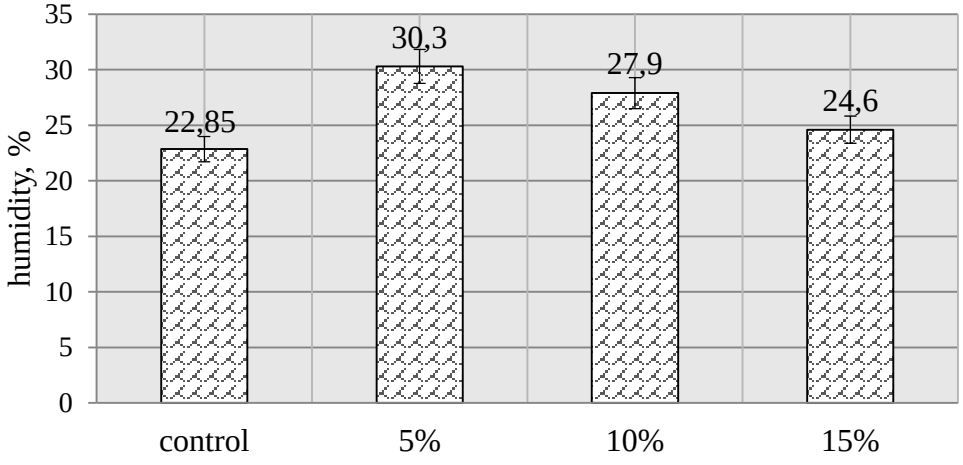


Fig. 2. The effect of carob on the moisture content of muffins

There alkalinity studies of finished products have been conducted, as this indicator is regulated by regulatory documentation (DSTU 4505:2005 "Cupcakes. General technical conditions") and should not exceed 2 degrees. The results of the research are presented in Fig. 3.

The data obtained during the research (Fig. 3) are within the limits regulated by the requirements of the current regulatory documentation. Studies have shown that adding carob and sweetener to the composition of muffins made of natural raw material reduces the alkalinity index from 1.5 degrees to 1.2 degrees.

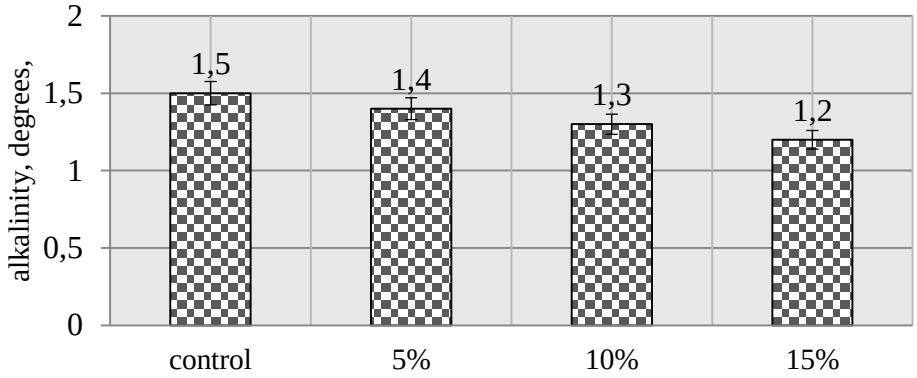


Fig. 3. Effect of carob on the alkalinity of muffins

The decrease in alkalinity is probably due to the fact that carob contains organic acids in its composition that interacts with the baking powder of an alkaline nature, which leads to its neutralization, in addition, the decrease in alkalinity has a positive effect on the quality of the finished product and on its organoleptic indicators.

One of the important indicators that characterizes the structural and mechanical properties of muffins is wettability, the research results are presented in fig. 4. The obtained data show that with an increase in the percentage of the additive, this indicator increases, this is explained by the content of dietary fibers, which have a higher water absorption capacity, in the composition of carob. It was established that all the tested samples meet the requirements of regulatory documentation by the value of the wettability index – according to the DSTU, this indicator must be at least 100 %.

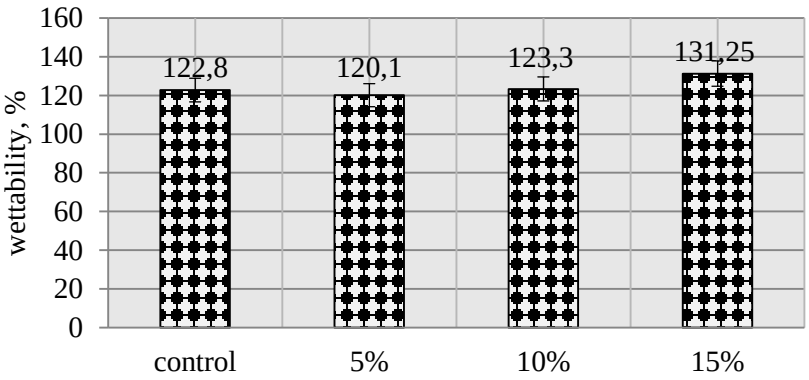


Fig. 4. The effect of carob on the wettability of muffins

Another important characteristic of the quality of baked muffins is the porosity of the products, which significantly affects their ability to be quickly and evenly impregnated with syrup and filling and determines the texture of the finished products. It has been established that the developed muffins with the addition of carob in the amount of 5, 10 and 15% have porosity of 58.4, 56.6, and 54.05% respectively, with a control of 45.8%.

Organoleptic evaluation of the quality of finished products was carried out according to DSTU 4683:2006 «Confectionery. Methods of determination organoleptic quality indices, sizes, net-mass and components» [34]. According to DSTU 4683:2006, organoleptic indicators of muffins include taste, smell, shape and appearance when broken.

For organoleptic evaluation of the quality of finished products after heat treatment, a scoring system was used. It makes it possible to quantify the quality of the finished product. The organoleptic analysis of muffins with the addition of carob powder and stevia with erythritol was carried out on a five-point scale. The number of tasters is 10 people. For each member of the commission, one product of each type according to the developed technology and control was presented for tasting. For a more correct comparative organoleptic evaluation, a system of indicators was developed, which includes the appearance, crumb condition, aroma, taste, and chewiness of the crumb. Importance coefficients

were established depending on the significance of the organoleptic indicator.

The results of the tasting evaluation of the tasters were recorded in the tasting cards. The average score for each product was determined as the arithmetic mean of the scores for all indicators. After processing the results, extended profiles of organoleptic indicators were built using the MS Excel computer program.

As a result of the organoleptic evaluation (Fig. 5, 6), it was found out that the developed muffins with the addition of carob in the amount of 10 and 15 % to the mass of flour have indicators at the control level. The products had an attractive appearance, a characteristic taste and a pleasant aroma, the surface kept the correct convex shape without tears and cracks. With the addition of 5% carob, the tasters noted the uneven porosity and dense structure of the crumb, the faintly expressed color of the crust.

Thus, based on the results of the research, it can be stated that the use of carob in the amount of 10 and 15 % to the mass of flour and the sweetener Stevia sweet Grean Leaf contributes to the improvement of the technological indicators of muffins and makes it possible to obtain finished products with quality indicators not lower than control.

Fig. 5. Appearance of finis uffins: 1 – control; 2 – 5 % carob (sa №2); 3 – 10 % carob (sample №2); 4 – 15 % carob (sample №2)

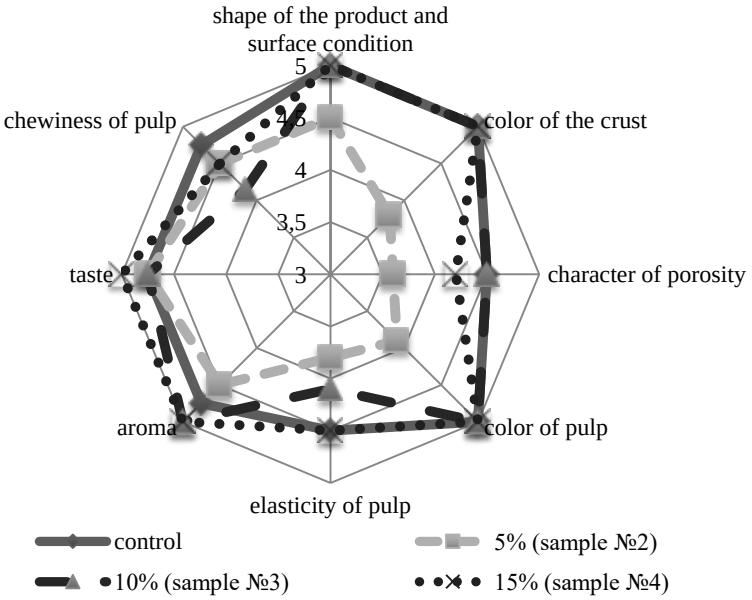


Fig. 6. Organoleptic profile of developed muffins and control

Based on the proposed recipes and conducted research, the technological scheme for the production of functional muffins has been improved (Fig. 7).

The results of the conducted study showed that the optimal content of carob in muffin technologies is 15 % of the amount of flour with a complete replacement of granulated sugar with a sweetener. These samples received high organoleptic and physicochemical quality indicators within the limits set in the regulatory documentation.

The application of a system approach during the development of muffin technology on natural raw materials with the use of functional ingredients makes it possible to distinguish subsystems in the technological system: C_1, C_2, C_3, C_4, B, A. The functioning of the system is ensured by the functioning of individual subsystems in accordance with the assigned tasks. It should be noted that the sequential transition from one subsystem to another provides the final product with specified properties. The purpose of individual subsystems functioning is shown in Table 5.

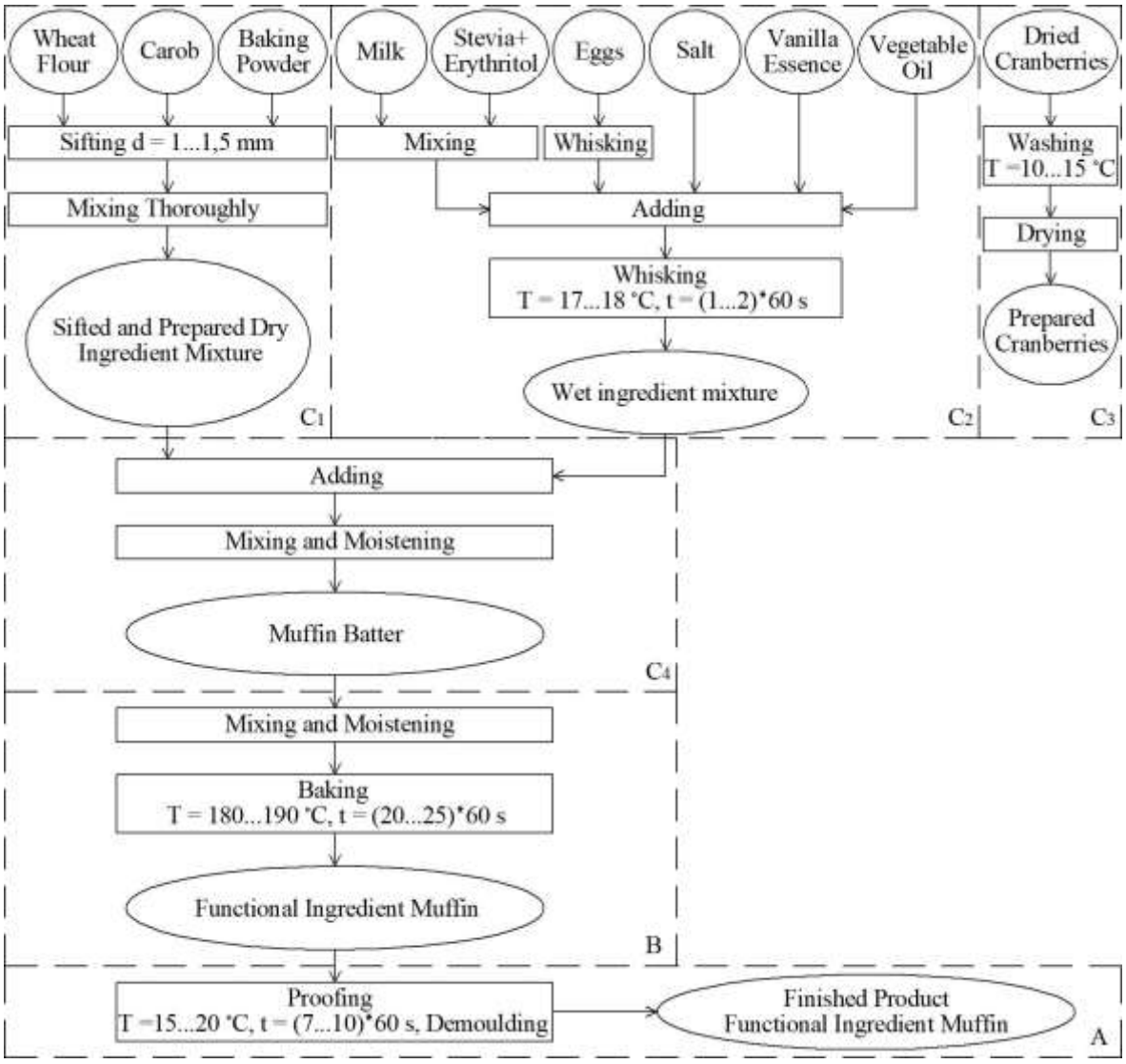


Fig. 7. Technological scheme for making muffins using functional ingredients

Due to developed technological maps, the nutritional and energy value of muffins based on natural raw materials was calculated, as well as the comparative characteristics of the control sample and improved muffins.

During the development of muffin recipes, the main attention was paid to reducing their energy value and increasing the content of functional ingredients (proteins, dietary fibers, vitamins, etc.). Thanks to the addition of additives (carob, stevia, erythritol), we managed to reduce energy value of the developed products.

Table 5

The structure of the technological system and the purpose of its constituent parts functioning

Subsystems	The name of the subsystem	The purpose of the subsystem functioning
A	Creation of the finished product	Obtaining the finished product "Muffin with the use of functional ingredients"
B	Formation of a semi-finished product	Obtaining semi-finished product "Muffin with the use of functional ingredients"
C_1	Formation of a semi-finished product is a sifted and prepared mixture of dry ingredients	Obtaining semi-finished product "Mixture of dry ingredients". Sequential implementation of operations with obtaining a semi-finished product for further use
C_2	The formation of a semi-finished product is a mixture of wet ingredients	Obtaining a semi-finished product "Mixture of wet ingredients". Preparation of raw materials for further processing
C_3	Formation of a semi-finished product - the cranberry is prepared	Obtaining a semi-finished product "Cranberry is prepared". Preparation of raw materials for further use
C_4	Formation of a semi-finished product - dough for muffins	Obtaining a semi-finished product "Dough for muffins". Preparation of raw materials for further technological processing

The nutritional and energy values of the developed muffins and the control are shown in the table (Table 6).

The calculation showed that the energy value of muffins made on natural raw materials with stevia and erythritol with the addition of 5 % carob is 18.5 % less than the caloric value of the sugar sample, and the muffin with 15 % carob, respectively, is 20.2.

The calorie content of muffins made from natural raw materials with 15 % carob decreased by 64.2 kcal compared to the control.

Table 6

Nutritional and energy value of developed muffins and control, 100 g

Food substances	Найменування виробів			
	Control	Muffin with carob (5%)	Muffin with carob (10 %)	Muffin with carob (15 %)
Proteins, g	7.8	7.4	7.3	7.1
fats, g	10.2	10.6	10.5	10.4
Carbohydrates, g	48.4	33.5	33.0	32.5
Food fibers, g	2.0	2.6	3.3	3.9
Energy value, kcal	317.4	258.6	255.9	253.2
Vitamins:				
A, mcg	37.8	47.0	47.0	47.0
B_1 (thiamine), mg	0.08	0.09	0.08	0.085
B_2 (riboflavin), mg	0.122	0.138	0.145	0.153
B_4 (choline), mg	60.75	72.31	71.49	70.66
B_5, mg	0.464	0.442	0.437	0.431
B_{12}, mcg	0.161	0.18	0.186	0.186
PP (niacin),mg	2.18	2.08	2.05	2.03
E,mg	4.008	4.41	4.39	4.37
D, mcg	0.31	0.39	0.39	0.39
H, mcg	4.32	5.168	5.128	5.088
Mineral substances, %:				
Potassium, K, mg	188.9	128.2	140.65	153.09
Calcium, Ca,mg	50.81	53.59	59.5	65.4
Iron, Fe, mg	2.1	1.044	1.073	1.102
Sodium, Na, mg	79.46	84.82	85.39	85.96
Phosphorus, P,mg	117.8	93.1	92.8	92.5
Manganese, Mn, mg	0.49	0.26	0.25	0.25
Cobalt, Co, mcg	2.2	2.63	2.6	2.57
Selenium, Se, mcg	7.06	8.5	8.501	8.47

Thus, on the basis of the conducted study, a social effect has been achieved, which consists in expanding the traditional range of flour confectionery products with functional products with improved consumption properties. The proposed muffin recipes are characterized by improved nutritional value and have a reduced calorie content compared to the control.

To confirm the expediency of muffins production using kerob, we determined social and economic efficiency of their implementation into production (Table 7). First of all, it is expressed in the profit for the enterprise, higher quality parameters of the developed products compared to the analogue product for the consumer and high competitiveness in the food market of flour confectionery products.

Table 7

Passport of a new product – muffins with the use of functional ingredients

Name	Characteristic	
Destination indicators		
Classification	According to commodity classification	Flour confectionery products
Functional	Projected composition of products	Muffins with carob and sweetener
	Energy value (100g)	253.2 …255.9 kcal
	Nutritional value	Proteins – 7.1…7.3 g, Fats – 10.4..10.5 g, Carbohydrates – 32.5…33.0 g
Social	Business process	B2B, B2C, Food service
	Consumer segment	Retail and wholesale trade enterprises, ZRG, ordinary people

Continued Table 7

Informational	Marking	According to the "Technical Regulation on the Rules of Labeling of Food Products", the Law "On Information for Consumers on Food Products"
Reliability indicators		
Longevity	7...12 days (depending on the packaging method)	
Storage conditions	The products are stored in dry, clean, well-ventilated rooms that do not have extraneous odors, are not infected by pests of grain stocks, at a temperature of (18±3) oC and a relative humidity of air not higher than 75%.	
Indicators are ergonomic		
Organoleptic indicators	Appearance:	Round, not deformed, without overflows, inherent in the form in which the products are baked, without contamination.
	Color:	Attractive, characteristic for raw materials, light brown
	Taste and smell:	Pleasant, harmonious, characteristic for this type of products with a pronounced taste and smell of applied additives. Extraneous taste and smell are not allowed
Anthropometric indicators	The mass of the product in the consumer container	500 g
Aesthetic indicators		
Form of packaging	Individual muffins can be packed in cardboard boxes with an artistically designed label in accordance with DSTU4260-2003, packaging made of polymer materials with subsequent covering with an artistically designed film, as well as bags made of cellophane or other polymer films approved by the Central Executive Authority in the field of health care. Boxes with prepackaged muffins are tied with silk, viscose, kapron, cellophane, adhesive tape, silk or alum cord, or the lid and bottom of the box are pasted on two opposite sides with a paper strip, polyethylene tape with a sticky layer, or the box with muffins is packed in a heat-dissipating airtight film. Bags made of cellophane or polymer film for packing muffins in them must be heat-sealed or tied with a ribbon, alum cord or sealed with a label with the trademark of the manufacturer. On the artistically decorated polyethylene film, the colors must be durable and not transfer to the surface of the products, and must also be approved for use by the Central Executive Authorities in the field of health care. It is acceptable to pack muffins in folding packs with flaps without gluing.	
Color solution	According to the assortment	
Integrity of perception	Complete	
Corporate identity	Yes	
Environmental indicators		
Packaging material	Polymer materials, films based on polyolefins, cardboard boxes (micro-corrugated cardboard)	
Safety indicators		
Marginally permissible content of toxic elements and mycotoxins	Meets the requirements of the order of the Ministry of Health of Ukraine dated July 19, 2012 No. 548; Order of the Ministry of Health of Ukraine No. 368 of May 13, 2013	

Continuation of Table 7

Marginally permissible content of microorganisms	Meets the requirements according to DSTU 8446:2015; DSTU 8447:2015; DSTU EN 12824:2004; GOST 30518-97; DSTU EN ISO 22118:2019
Value indicators	
Estimated cost per 500 g of product (September 2022), UAH	81.24
The overall economic result of the development and introduction of a new technology into current production	Obtaining additional profit due to improving quality, increasing output or saving raw materials, fuel and energy, labor or other types of resources in the process of manufacturing products.
The economic effect from the implementation of innovative products can be obtained at the expense of:	Increasing the volume for muffins sales under the conditions for demand elasticity; the growth of revenue from the sale of muffins under the influence of the price factor; an increase in the mass of profit (under conditions of constant profitability) as a result of sold products increase; release of working capital invested in stocks of raw materials.

Thus, higher quality parameters of products compared to similar products increase its value for consumers and make it possible to increase the volume of products sold and profit, both due to quality, expansion of the assortment and increased price level. The economic effect of the proposed technology for muffins can be ensured both at the stage of bringing products to the market and during further implementation.

Conclusions

Summarizing all of the above mentioned, it can be concluded that the prospect of using carob powder and sweetener in the technology of muffins using natural raw materials and the relevance of the production of these products has been theoretically justified, experimentally and economically proven, which will significantly contribute to the choice of a consumer of a certain segment of the market.

The technology of flour confectionery with functional raw materials has been improved and the recipe of muffins has been suggested by completely replacing sugar with sweetener and cocoa powder with carob in a different percentage ratio of 5 : 10 : 15 to the flour mass.

It has been established that the optimal addition of carob to the recipe of muffins, which gives them qualities close to the control sample, is a muffin based on natural raw materials with the addition of 15% for carob. The data obtained during research indicate that muffins based on natural raw materials with carob in the amount of 15% for the flour mass best meet the requirements of the current standard, they provide high nutritional value of products with sufficiently good organoleptic and physicochemical indicators, it has been noted that the addition of carob helps to reduce the humidity of products, as well as a slight decrease in alkalinity, the positive effect of the components is especially noticeable on the indicator of lifting force.

The social and economic effect of the introduction of the developed muffins has been determined. The calculation of the nutritional and energy value, mineral and vitamin composition of muffins showed an increase in nutrients, a high content of dietary fibers and certain mineral substances. Due to the complete replacement of sugar with a sweetener and cocoa powder with carob, the calorie content of products is reduced, the calorie content of muffins based on natural raw materials with 15 % carob decreased by 64.2 kcal.

Thus, a significant adjustment of the muffin recipe, which made it possible to reduce their calorie content by 16...26 % compared to the control, was carried out in the work. In addition, the changes in the recipe made it possible to increase the content of dietary fibers by 1.65...1.95 times, which by 10...15 % will provide the daily norm of their consumption in terms of healthy eating.

References

[1] Reznichenko, I. Yu., Renzyaeva, T. V., Tabatorovich, A. N., Surkov, I. V., Chistyakov, A. M. (2017). Formation of a Range of Functional Flour Confectionery Products. *Food Processing : Techniques and Technology*, *45*(2), 149–162 (in Russian).

[2] Farisieiev, A. G., Dyshuk Gh. V. (2021). [Promising technologies of flour confectionery products with a functional purpose]. *Novi tekhnologhiji i obladnannja kharchovykh vyrobnyctv – New technologies and equipment of food production,* 22-24 (in Ukrainian).

[3] Macuk, Ju. A., Kolpikova, Je. O., Ishhenko, N. V. (2019). [Justification of the technology of gluten-free muffins with the addition of chia seeds]. *Naukovyj visnyk Poltavsjkogho universytetu ekonomiky i torghivli : Tekhnichni nauky – Science Bulletin of PUET : Technical Sciences, 1*(91), 8–14 (in Ukrainian).

[4] Ghirchuk, O., Levycjka, A. O. (2017). [Development of the market of confectionery products in Ukraine:

competitive aspects]. *Advanced Technologies of Science and Education.* (in Ukrainian). http://intkonf.org/girchuk-o-levitska-a-o-rozvitok-rinku-konditerskih-virobiv-v-ukrayini-konkurentni-aspekti/

[5] Revutskaya, L. Y. (2017). Investigation of Technologies of Flour Confectionery Products With Use Raw Materials Tropical Plants and Sweeteners. *Innovacijni tekhnologhiji – Innovative technologies, 5*(1), 81–89 (in Ukrainian).

[6] Nutrition, Physical Activity and Obesity : Ukraine. (2013). *World Health Organization. Europe*. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/243334/Ukraine-WHO-Country-Profile.pdf

[7] Fedjanovych, G. V., Farisieiev, A. G. (2021). [Development of technology for muffins using carob and natural sweeteners]. *Aktualjni problemy bezpeky zhyttjedijaljnosti ljudyny v suchasnomu suspiljstvi – Actual problems of human life safety in modern society*, 485–488 (in Ukrainian).

[8] Volujko I. S., Vyshnevsjka I. B. (2019). [Modern trends in improving the nutritional and biological value of flour confectionery products]. *Suchasni tendenciji vyrobnyctva boroshnjanykh kondytersjkykh vyrobiv – Modern trends in the production of flour confectionery products*, 22–25 (in Ukrainian).

[9] Afanasjjeva, O. P., Samokhvalova, O. V., Zaparenko, Gh. V., Kasabova, K. R. (2012). [Introduction to the market of muffins with increased nutritional value]. *Ekonomichna strateghija i perspektyvy rozvytku sfery torghivli ta poslugh – Economic strategy and development prospects of trade and services*, *1*(2), 388–395 (in Ukrainian).

[10] Ramya, H. N., Shivanna, A. (2020). Development of Muffins from Wheat Flour and Coconut Flour using Honey as a Sweetener. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 9*(7), 2231–2240. https://doi.org/10.20546/ijcmas.2020.907.260

[11] Kozak, V. M. (2011). [New types of flour confectionery products in Ukraine]. *Khranenie i pererabotka zerna – Grain storage and processing, 1*(139), 54–55 (in Ukrainian).

[12] Dorokhovych, A. M., Lazorenko, N. P. (2012). [Study of the process of baking muffins on sucrose (white crystalline sugar), fructose and lactulose]. *Proghresyvni tekhnika ta tekhnologhiji kharchovykh vyrobnyctv, restorannogho ghospodarstva i torghivli – Progressive techniq ue and technologies of food production enterprises, catering business and trade*, *1*(15), 414–422 (in Ukrainian).

[13] Khalek, M. H. A. E. (2020). Production of Ready-to-Bake Whole Grain Barley Cake Mix with Improved Quality. *Asian Food Science Journal, 18(3)*, 24-33. https://doi.org/10.9734/afsj/2020/v18i330219

[14] Niharika, M., Sireesha, G., Madhavi, D., Bulah, A. M., Preethi Vineela, P. (2020). Development of insantmuffin mix enriched with calcium (chickeneggshell). *First Online International Multidisciplinary Conference on Latest Research Trends,* 37–48.

[15] Market Research of Cupcakes, Muffins and Pies Long-Term Storage in Ukraine. 2019. *Pro Capital Group*. (in Ukrainian). https://pro-consulting.ua/en/issledovanie-rynka/issledovanie-rynka-keksov-maffinov-i-pirogov-dlitelnogo-hraneniya-v-ukraine-2019-god

[16] Kogan, A., Polyvanov, Y., Honcharenko, I., Suprunenko, E. (2019). Pterostilbene enrichment of dry convenience food for instant muffins. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser. : New solutions in modern technology, 2*, 61–66. https://doi.org/doi:10.20998/2413-4295.2019.02.09

[17] Negi, T., Vaidya, D., Tarafdar, A., Samkaria, S. (2021). Physico-Functional Evaluation, Process Optimization and Economic Analysis for Preparation of Muffin Premix Using Apple Pomace as Novel Supplement. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, *1*, 302–310. https://doi.org/10.1007/s43393-021-00026-y

[18] Sharma, V., Mogra, R., Mordia, A. (2020). Effect of Chia (Salvia Hispanica L.) Seeds Incorporation on Nutritional Quality of Muffin Mix. *Nutrition & Food Science*, *50(6)*, 1151–1161. https://doi.org/10.1108/NFS-10-2019-0306

[19] Ramcharitar, A., Badrie, N., Mattfeldt-Beman, M., Matsuo, H., Ridley, C. (2005). Consumer Acceptability of Muffins with Flaxseed (Linum usitatissimum). *Journal of food science: Sensory and Nutritive Qualities of Food*. *70*(7). 504–507. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb11499.x

[20] Kasymova, M. K., Aytbaeva, A. Zh., Orymbetova, G. E., Mamaeva, L. A. (2016). [Possibility of using rice flour in muffin technology]. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy – International Journal of Applied and Fundamental Research*. *12*(7). 1282–1286 (in Russian).

[21] Dorokhovych, A. M., Lazorenko, N. P. (2011). *Ukraine Patent № 64658*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.

[22] Dorokhovych, A. M., Lazorenko, N. P. (2011). *Ukraine Patent № 64659*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.

[23] Dorokhovych, A. M., Lazorenko, N. P. (2011). *Ukraine Patent № 64660*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.

[24] Dorokhovych, A. M., Lazorenko, N. P. (2011). *Ukraine Patent № 65437*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.

[25] Loullis, A., Pinakoulaki, E. (2018). Carob as cocoa substitute: a review on composition, health benefits and food applications. *European Food Research and Technology, 244*, 959–977. https://doi.org/10.1007/s00217-017-3018-8

[26] Papaefstathiou, E., Agapiou, A., Gianpoulos, S., Kokkifta, R. (2018). Nutritional characterization of carobs and traditional carob products. *Food Science & Nutrition, 6(8)*, 2151–5161. https://doi.org/10.1002/fsn3.776

[27] Nasar-Abbas, S. M., e-Huma, Z., Vu, Thi-Huong, Khan, M. K., Esbenshade, H., Jayasena, V. (2016). Carob kibble: a bioactive-rich food ingredient. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety, 15*(1), 63–72. https://doi.org/doi:10.1111/1541-4337.12177

[28] Samokhvalova, O., Shydakova-Kameniuka, O., Labazov, M. (2021). Technological features of carob powder of different degrees of roasting. *Proghresyvni tekhnika ta tekhnologhiji kharchovykh vyrobnyctv, restorannogho ghospodarstva i torghivli – Progressive techniq ue and technologies of food production enterprises, catering business and trade*, 1 (33), 167-176 (in English).

[29] Peresichnyi M. I., Kravchenko M. F., Karpenko P. O., Karpachov V. V. (2004). [*Sweeteners in human nutrition*]. Kyiv, Ukraine: KNUTE (in Ukrainian).

[30] GREEN LEAF Sweet Stevia. Available https://greenleaf.com.ua/en/product/green-leaf-solodka-steviya-300-g/.

[31] Natural prebiotic "BACTOSILA". https://steviasun.com.ua/product/ukrayinska-prirodnij-prebiotik-baktosila/

[32] Kravchenko, M. F., Romanenko, R. P., Romanovska, O. L. (2015). Structural and Mechanical Properties of Baked Sponge Semi-Finished Products with the Addition of Flour «Zdorovia» and Carob Powder. *Food Science and Technology, 9*(4), 37–43. https://doi.org/10.15673/2073-8684.4/2015.55869

[33] Surkova, A. N., Sytov, V. A., Lobzina, A. D., Suraeva, A. V. (2013). [Carob is a Healthy Cocoa Alternative]. *Tekhnologiya i produkty zdorovogo pitaniya – Technology and products of healthy food,* 124–127 (in Russian).

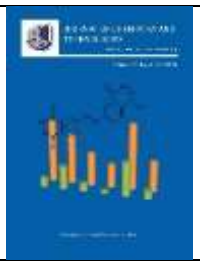
[34] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2006). [*Confectionery. Methods of determination organoleptic quality indices, sizes, net-mass and components*]. (DSTU 1.10.2006). Kyiv, Derzhspozhivstandart of Ukraine (in Ukrainian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 255-270

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 621.57

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF PANCREATIC LIPASE INHIBITOR FROM RAPESEED SEEDS

Galyna Krusir[1,2*], Liudmyla Pylypenko[1], Elena Sevastyanova[1], Kseniia Mazurenko[1], Serhii Moshtakov[1], Hanna Shunko[1], Antonina Vitiuk[1], Tetyana Shpyrko[1], Oleksandr Zdoryk[3,4]

[1]*Odesa National University of Technology, St. Kanatna, 112, Odessa, Ukraine, 65039*

[2]*Institute for Ecopreneurship, School of Life Sciences, University of Applied Sciences und Arts Northwestern Switzerland, Hofackerstrasse 30, 4132 Muttenz, Switzerland*

[3]*Institute for Pharma Technology, School of Life Sciences, University of Applied Sciences und Arts Northwestern Switzerland, Hofackerstrasse 30, 4132 Muttenz, Switzerland*

[4]*National University of Pharmacy, Pushkinska str., 53, Kharkiv, Ukraine, 61002*

Received 15 May 2023; accepted 15 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Digestive enzymes and inhibitors of digestive enzymes are effective correctors of digestive processes in the body, the violation of which leads to various diseases (diabetes, hyperlipidemia, cardiovascular diseases, neoplasms and others). The present study identified the most promising plant objects characterized by the highest antilipolytic activity (ALA) in relation to pancreatic lipase. The experimental results indicate that the inhibitory activity (IA) of phenolic compounds of rapeseed is so much high and comparable to ALA "Orlistat", reaching 95.5 % of its activity. This determines the potential possibility of using the phenolic complex of rapeseed as an alternative to anti-lipolytic drugs of synthetic origin. The predominant component of the phenolic complex is low molecular weight phenolic compounds; polyphenolic compounds are almost equally represented by tannins – condensed and hydrolyzable. According to TLC data, the main components of low molecular weight phenols are glucopyranosylsinapate, sinapic acid and sinapin. Among the phenolic compounds of rapeseed seeds, sinapine and hydrolyzable tannins have the highest anti lipolytic activity against lipase. Significant ability to inhibit the action of pancreatic lipase is characterized by both low molecular weight and high molecular weight phenolic compounds of rapeseed.

Keywords: biotechnologie; pharmacology; pancreatic lipase inhibitor; rapeseed seeds; phenolic compounds; inhibitory activity; extraction and purification; composition and physico-chemical properties; pH-stability; temperature stable.

ВИДІЛЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ІНГІБІТОРА ПІДШЛУНКОВОЇ ЛІПАЗИ З НАСІННЯ РІПАКУ

Галина Крусір[1,2], Людмила Пилипенко[1], Олена Севастьянова[1], Ксенія Мазуренко[1], Сергій Моштаков[1], Ганна Шунько[1], Антоніна Вітюк[1], Тетяна Шпирко[1], Олександр Здорик[3,4]

[1]*Одеський національний технологічний університет, вул. Канатна, 112, Одеса, Україна, 65039*

[2]*Інститут екопідприємництва, Школа наук про життя, Університет прикладних наук і мистецтв Північно-Західної Швейцарії, Хофакерштрассе 30, 4132 Муттенц, Швейцарія*

[3]*Інститут фармацевтичних технологій, Школа наук про життя, Університет прикладних наук і мистецтв Північно-Західної Швейцарії, Hofackerstrasse 30, 4132 Muttenz, Швейцарія*

[4]*Національний фармацевтичний університет, вул. Пушкінська53, Харків, Україна, 61002*

Анотація

Травні ферменти та інгібітори травних ферментів є ефективними коректорами процесів травлення в організмі, порушення яких призводить до різних захворювань (цукровий діабет, гіперліпідемія, серцево-судинні захворювання, новоутворення та інші). У даному дослідженні визначено найбільш перспективні рослинні об'єкти, що характеризуються найвищою антиліполітичною активністю (АЛК) по відношенню до панкреатичної ліпази. Результати експериментів свідчать про те, що інгібуюча активність (ІА) фенольних сполук насіння ріпаку настільки висока і порівняння з АЛК «Орлістат», досягаючи 95.5 % її активності. Це визначає потенційну можливість використання фенольного комплексу ріпаку як альтернативи антиліполітичним препаратам синтетичного походження. Переважним компонентом фенольного комплексу є низькомолекулярні фенольні сполуки; поліфенольні сполуки майже порівну представлені дубильними речовинами – конденсованими і гідролізними. За даними ТШХ, основними компонентами низькомолекулярних фенолів є глюкопіранозилсинапат, синапінова кислота і синапін. Серед фенольних сполук насіння ріпаку синапін і гідролізовані таніни мають найвищу антиліполітичну активність проти ліпази. Значною здатністю пригнічувати дію панкреатичної ліпази характеризуються якнизькомолекулярні, так і високомолекулярні фенольні сполуки ріпаку.

**Corresponding author: e-mail address: krussir.65@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.279214

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 255-270

Ключові слова: біотехнологія; фармакологія; інгібітор панкреатичної ліпази; насіння ріпаку; фенольні сполуки; інгібіторна активність; екстракція та очищення; склад та фізико-хімічні властивості; pH-стабільність; температурна стабільність.

Introduction

Today, biologically active additives, which are effective tools for managing the composition of food rations and their correction, play a significant role in the arsenal of means for the prevention and treatment of morbidity. The development of technologies for the production of dietary supplements was the result of the realization of the impossibility of optimizing diets solely by increasing production volumes and expanding the range of traditional food products. Only concentration of the necessary nutrients in the form of dietary supplements is able to enrich the human diet or affect its health, taking into account the diversity of genotypes, differences in metabolism and physiology of each individual [1].

The market of dietary supplements in developed countries is growing rapidly, not being medicines, they have a diverse positive effect on the human body. If the first generation of dietary supplements were created exclusively as a means of correcting nutritional deficiencies, the second generation of dietary supplements were already able to solve more complex problems - optimizing the composition of the diet and the therapeutic effects of food. The strategy in the development of dietary supplements has led to the creation of modern third-generation dietary supplements, which have certain characteristics and are able to correct physiological processes in the body.

The problem of digestive system dysfunction, which is regarded as epidemiological, is solved with the help of medicines, which are preparations of enzymes mainly of animal or microbial origin and synthetic inhibitors. The use of plant analogues, which are superior to them in many respects, is now considered as an alternative way to correct the functions of the digestive system. Thus, plant enzymes do not lead to inhibition of the production of the body's own digestive enzymes (do not cause the effect of "addiction"), are characterized by low allergenic potential and low toxicity. Therefore, it is timely to develop the scientific basis for the creation of dietary supplements containing enzymes and inhibitors of plant origin, and functional products based on them.

Given that the state of health of the population of Ukraine is directly dependent on the nutrition system, the development and use of domestic functional foods and dietary supplements is relevant and necessary.The prevalence of obesity is increasing at an alarming rate, but, unfortunately, only a few medications are currently on the market. Obesity is primarily regarded as a disorder of lipid metabolism and the enzymes involved in this process could be selectively targeted to develop antiobesity drugs. Recently, newer approaches for the treatment of obesity have involved inhibition of dietary triglyceride absorption via inhibition of pancreatic lipase (PL) as this is the major source of excess calories. Natural products provide a vast pool of PL inhibitors (PLI) that can possibly be developed into clinical products. Although widely regarded as a problem confined to the developed world, the obesity epidemic is, in reality, sweeping inevitably through the developing nations as well [2]. Obesity is becoming one of the greatest threats to global health in this millennium, with more than 1 billion overweight adults and of those, at least 300 million are clinically obese [3; 4]. The regulation of energy homeostasis for metabolic diseases is one of the most rapidly advancing topics in biomedical research today. Breakthroughs in understanding of the molecular mechanisms regulating body weight have also provided potential opportunities for therapeutic intervention and brought renewed hope and vitality for the development of antiobesity drugs [5; 6]. Despite the plethora of research data available on obesity, it still remains, largely, an unsolved medical problem [7–9]. The market for antiobesity drugs is potentially huge, as it accounts for 2–6 % of total health care costs in several developed countries. With its growing worldwide prevalence, the obesity market has been predicted to reach US$ 3.7 billion by 2008. The mushrooming market for these drugs and the vast sum of money at stake guarantee that research in this therapeutic area will not slow down within the foreseeable future [10; 11]. Several excellent reviews have appeared covering the detailed mechanisms associated with energy homeostasis, newly identified targets and current and investigational agents [12–22]. At present, the potential of natural products for the treatment of obesity is still largely unexplored and might be an excellent alternative strategy for the development of safe and effective antiobesity drugs [23]. Over the counter remedies for obesity, based on nutritional supplements, are extremely popular; however, although such treatments are widely used, none has yet been convincingly demonstrated to be safe and effective. Lipid

metabolism is elegantly balanced to maintain homeostasis [24; 25]. When the balance is lost, obesity or hyperlipidemia develops, leading to a variety of serious diseases, including atherosclerosis, hypertension, diabetes and functional depression of certain organs. Therefore, the control of lipid metabolism by drugs could be used to prevent or treat these diseases. A growing number of enzymes involved in lipid metabolic pathways are being identified and characterized; as such they represent a rich pool of potential therapeutic targets for obesity and other metabolic disorders [12; 25]. One of the most important strategies in the treatment of obesity includes development of inhibitors of nutrient digestion and absorption, in an attempt to reduce energy intake through gastrointestinal mechanisms, without altering any central mechanisms [22]. Since dietary lipids represent the major source of unwanted calories, specifically inhibiting triglyceride (TG) digestion forms a new approach for the reduction of fat absorption [26; 27].

The fat included in our diet is mainly composed of mixed triglycerides. These mixed triglycerides are required to be cleaved into free fatty acids by lipase enzyme before absorption by intestinal enterocytes. The human lipase superfamily includes gastric, pancreatic, hepatic, endothelial and lipoprotein lipases. The digestion of fat starts in stomach where gastric lipase causes partial hydrolysis of triglycerides. The gastric lipase is secreted by the mucosal cells of stomach. Lingual lipase is present in trace amount in humans and has minimal effect on the metabolism of fat. After that, pancreatic lipase secreted from pancreatic acinar cells is responsible for complete hydrolysis of dietary fat in small intestine. The post prandial triglycerides are metabolized by other lipases. First, lipoprotein lipase which is produced by adipocytes, cardiac cells, muscle tissue and macrophages, converts chylomicron into chylomicron remnants and very low-density lipoprotein (VLDL) into IDL in liver. It requires apolipoprotein CII (Apo CII) as cofactor for activity. Second, hepatic lipase converts triglyceride of intermediate-density lipoprotein (IDL) into cholesterol rich low-density lipoprotein (LDL). It also converts triglyceride rich high-density lipoprotein (HDL2) particles to HDL3 that is poor in triglyceride content. It is produced by hepatocytes in liver. It does not require any cofactor for its activity. Further, endothelial lipase is produced by the endothelium, liver, lung, kidney, and placenta. Endothelial lipase shares their similarity with lipoprotein lipase (45 %), hepatic lipase (40 %) and pancreatic lipase (27 %), but it differs functionally from these lipases. It has a phospholipase A2 activity instead of triacylglycerol activity [26]. It is very much cleared that the pancreatic lipase enzyme plays major part in the metabolism of the dietary fat and prevents its absorption through the small intestine. The excess fat stored in body as white adipose tissue in body and cause obesity. The inhibitors of this enzyme directly influence root cause of obesity. Hence, it is a wellrecognized target for the management of obesity and related morbidities. The inhibition of this enzyme attracts the researchers globally because the only food and drug administration (FDA) approved antiobesity drug (orlistat) is a pancreatic lipase inhibitor [28]. In some of studies, the human gastric lipase activities of synthetic compounds were also given which are also included here because inhibitors of human gastric lipase (HGL) also affect the metabolism of fat and of course obesity eventually. The reviews on pancreatic lipase inhibitors are either related to natural pancreatic lipase inhibitors or related to approaches used in discovery of pancreatic lipase inhibitors [29–37]. They all categorized the constituents of natural pancreatic lipase inhibitors into polyphenols, saponins, alkaloids, triterpenes and flavonoids etc. A countless number of pancreatic lipase inhibitors have been screened from natural sources; plant extract as well as microbial products. The only reason behind this rat race is that orlistat is a pancreatic and gastric lipase inhibitor. Orlistat is developed from a microbial (*Streptomyces toxytricini*) product lipstatin (1) which is an irreversible inhibitor of pancreatic lipase enzyme [38; 39].

The anti-obesity drug Orlistat is a powerful lipase inhibitor, however, has some safety issues. This drug has some serious side effects such as oily spotting, fecal urgency, steatorrhea, insomnia, flatulence and fecal incontinence [40]. It is also associated with vitamin deficiency and liver diseases [41]. These unpleasant gastrointestinal side effects affect its patient compliance [42]. There have been reports that naturally-occurring compounds can inhibit pancreatic lipase [43; 44]. Nowadays, researchers have paid attention to natural inhibitors of lipase activity due to their potential inhibitory effect with low toxicity. Many studies have focused on polyphenols from herbal and fruit sources [45; 46]. Some have been isolated from leaves of Mental viridis and Eucalyptus globulus [47], from leaves of Morus alba [48], and from other plant sources [49; 50]. The studies on pancreatic lipase inhibition could

be used to produce data for the discovery of novel inhibitory compounds of either pharmacological or biotechnological interests [33]. The search for more efficacious lipase inhibitors from natural sources is still necessary. Although there are many studies that have clearly reported the potential pancreatic lipase inhibition from natural resources, very few extracts or compounds have reached clinical studies because of a lack of the understanding of their mode of action. The study of the mode of inhibition will provide data for further investigation in clinical trials [50–80].

It is well-known that polyphenols from plants have an affinity for proteins, primarily through hydrophobic, as well as hydrogen, bondings. Thus, hot water extracts of various plant materials could exhibit inhibitory activity for enzymes, because of aggregation of enzyme proteins [81; 82]. Many polyphenolics such as flavones, flavonols, tannins and chalcones are active against PL. Luteolin, a commonly occurring flavonoid, has been shown to be a weak inhibitor of PL [83]. 3-Methyletherganglin and Mangiferin flavonoids obtained from rhizomes of Alpinia officinarum and from fruits of Mangifera indica, respectively, showed moderate inhibition of PL [84; 85]. Hesperidin isolated from the peels of Citrus unshiu inhibited PL with IC50 value of 32 mg/ml. Other flavonoids from the peel of, such as neohesperidin from same peel weakly inhibited the lipase, while narirutin and naringin did not show any activity [86]. Oolong tea polyphenols of the polyphenols identified from oolong tea, epigallocatechin 3,5-di-O-gallate (IC50 0.098 mM), prodelphinidin B-2 3,30-di-O-gallate (IC50 0.107 mM), assamicain A (IC50 0.120 mM), oolonghomobisflavan A (IC50 0.048 mM), oolonghomobisflavan B (33) (IC50 0.108 mM), theasinensin D (IC50 0.098 mM), oolongtheanin 30-O-gallate (IC50 0.068 mM), theaflavin (IC50 0.106 mM), and theaflavin 3,30-O-gallate (IC50 0.092 mM) showed the most potent PL inhibitory activities. Furthermore, detailed SAR studies suggested that functional galloyl moieties and the polymerization of flavan-3-ol were required for PL inhibition [87]. Grape seed extract (GSE) is rich in bioactive phytochemicals and has inhibitory activity on PL and lipoprotein lipase, suggesting that it may be useful as a treatment to limit dietary fat absorption and the accumulation of fat in adipose tissue. Further, GSE was shown to decrease isoproterenol-stimulated lipolysis in 3T3-L1 adipocytes. The effect of GSE on lipases might be caused by a synergistic action of several compounds within the extract, viz. flavonoids, procyanidins and their antioxidative metabolites, rather than by a single compound. The results from several studies have indicated a lack of toxicity which supports the use of proanthocyanidin-rich extracts from grape seeds in various foods [88]. Natural products identified from traditional medicinal plants and microbial sources have always presented an exciting opportunity for the development of new types of therapeutics. About half of all compounds that were successful in clinical trials during the past 20 years have, at least, been derived from natural origin. Despite this scenario, only orlistat, a semi-synthetic derivative of lipstatin (a natural product) is in clinical use and P57, an appetite suppressant, is in clinical trials for obesity. This clearly suggests that the rich potential of nature to combat obesity has not been fully explored yet and many newer leads may be obtained from the natural sources. Recent developments in understanding the pathophysiology of the disease process have opened up new avenues to identify and develop novel therapies to combat obesity, among these various enzymes involved in lipid metabolism provide interesting targets in the development of antiobesity agents. PL, the principle lipolytic enzyme, hydrolyses dietary fats in the first step of lipid metabolism. Thus, PL inhibitors may provide an answer to the ever-increasing problem of obesity. Many plants and microbial products have been screened for their PL inhibitory potential but the work has remained more of academic interest and nothing substantial has gone up to the clinical level. Thus, there is an urgent need to update the studies on the known inhibitors as well as to discover newer natural sources in detail to fully realize their potential on PL and focally develop them as new antiobesity therapeutics.

The choice of plant sources of enzymes and inhibitors of digestive enzymes, their maximum preservation during extraction, substantiation of the most rational and effective methods of concentration and stabilization of biocorrectors in the development of dietary supplements technologies, ensuring their stability during storage are key positions in the development of new technologies of dietary supplements with corrective properties to digestive processes.

The aim of the study was to isolate and investigate the physicochemical properties of pancreatic lipase inhibitor of phenolic nature from rapeseed seeds. To achieve this goal, the main objectives of the study were defined: to establish the nature of the active components of plant raw materials that are responsible for anti-lipolytic activity, to substantiate the methods of extraction

and purification of lipase inhibitor, to study the composition and physicochemical properties of pancreatic lipase inhibitor (the effect of pH and temperature on the activity and stability of the object under study).

Materials and methods

Seeds of rape variety "Galytskyi" were created in the Ivano-Frankivsk Institute of Cruciferous Crops (Ukraine) [89]. The studied variety is double-zero, i.e. does not contain erucic acid.

Determination of lipolytic activity. Lipolytic activity was determined by the titrometric method [39], which is based on the calculation of the number of fatty acids formed during the hydrolysis of the substrate. A 40 % olive oil emulsion stabilized with polyvinyl alcohol was used as a substrate. As a unit of activity was taken the number of enzyme that releases 1 μmol of oleic acid from 40 % olive oil suspension at 37 °C for 1 h under the conditions described below. In a test tube containing 8...15 mg of the sample, 1 cm^3 of water, 0.1 cm3 of 0.1 % pancreatin solution, 0.8 cm^3 of phosphate buffer (pH 7.6) were added and thermostated for 5 min at 37 °C. Then 1.0 cm^3 of 40 % suspension of olive oil with polyvinyl alcohol was added, thermostated under the same conditions. After exactly 1 h of incubation, the reaction was interrupted by adding 5 cm^3 of 96 % ethanol. In the control sample, the olive oil emulsion was added after the addition of ethanol. Three drops of phenolphthalein solution were added to the control and experimental samples and titrated with 0.05 M sodium hydroxide solution until light pink color. The level of lipase activity was estimated in conventional units by the difference in the amount of alkali used for titration of experimental and control samples during the hydrolysis of 40 % emulsion of olive oil.

Lipase activity was calculated by the formula

$$LA = \frac{(A - A_1)}{B} \cdot 100, \text{ U/g}$$

where A is the number of 0.05 M NaOH used for titration of the experimental sample, cm^3;
A_1 – number of 0.05 M NaOH used for titration of the control sample, cm^3;
B – number of enzyme in the reaction mixture, milligram;
100 – coefficient for conversion to micromoles.

IA was determined by the difference of lipolytic activities of intact lipase and lipase in the presence of inhibitor and expressed in inhibitory units per 1 g of inhibitor (U/g).

Hydrolysable polysaccharides (HP) were determined by the reducing ability of solutions obtained after hydrolysis with 2 % HCL for 4 hours. Hard-to-hydrolyze polysaccharides (HHP) were determined by the reducing ability of the hydrolysates of the residue after removal of HP. Lignin was determined as the residue after removal of HP and HHP without ash and protein. The total content of of phenolic compounds was determined by spectrophotometric method (Folin-Dennis method). The content of condensed and hydrolyzable tannins was determined by the Leventhal method (permanganatometry). Lipid composition was studied by column and thin layer chromatography. Ash was determined by burning with subsequent calcination of the mineral residue at 500...600 °C. The isolation and study of the lipid component of rapeseed was carried out according to the scheme (Fig. 1) [89].

Free lipid complex was isolated by exhaustive extraction of raw material with diethyl ether. The solvent was distilled off, the residue - free lipid complex, was dissolved in chloroform.

The free lipid complex was separated on a silica gel column (91.5×1.5 cm). The following organic solvents were used as eluents: chloroform (175 cm^3) – for the isolation of chlorophylls, carotenoids, glycerides and free fatty acids; acetone (700 cm^3) – phosphatidic acid; methanol (175 cm^3) – phospho- and glycolipids. The content of carotenoids and chlorophylls was determined in the chloroform extract spectrophotometrically at a wavelength of 440, 663 and 645 nm, respectively.

Glycerides were separated on a silica gel column. Elution of triglycerides was carried out with a mixture of hexane-ether (95 : 5), diglycerides - with a mixture of hexane-ether (85 : 15), monoglycerides - with diethyl ether with subsequent gravimetric determination.

The number of free higher fatty acids was determined by acid number [31].

Bound lipids were isolated from the residue after removal of free lipids. The extraction was carried out with chloroform-ethanol (2 : 1) solvent system, the extract was evacuated at 40 °C and a complex of bound lipids was obtained. Carbohydrates were removed from it by settling at +4 °C for 1...1.5 h and subsequent decanting, and "crude phospholipids" were obtained. "Crude phospholipids" were dissolved in chloroform and treated with acetone in a separating funnel (HM (hydromodulus, solid:solution ratio) 20 (1 : 20), 14...16 h, t = –10 °C) to remove neutral lipids. The acetone extract was removed. The remaining phospholipids were dried at 45 °C.

Phospholipids analysis by thin layer chromatography (TLC). Phospholipids were

separated by one- and two-dimensional thin-layer chromatography on Sorbfil plates with a fixed layer of silica gel STX-1A (grain size 5...17 μm, layer thickness 110 μm, silica gel binder, PETF substrate) in the solvent system: chloroform-methanol-water (65 : 25 : 4), chloroform-acetone-methanol-acetic acid-water (50 : 20 : 10 : 10 : 5). The sample of purified phospholipids in the form of 0.1 % chloroform solution was applied with a thin capillary to the starting line of the plate in the amount of 2.6 μdm^3. After separation of the investigated mixture of substances, the chromatograms were placed in a fume hood and then in a thermostat for 5 min at 110 °C to remove solvents. Identification of fractions was carried out by standards and acquired Rf values. Quantitative analysis of phospholipids was performed by the Rosenthal method [33]. Phospholipid spots were scraped off from chromatographic plates. To the lipid sample containing 0.5...10 μg of phosphorus was added 0.4 cm^3 of 72 % chloric acid; the mixture was heated for 1 min, cooled, 4.2 cm^3 of water, 0.2 cm^3 of amidol reagent, 0.2 cm^3 of ammonium molybdate solution were added, and stirred. Then it was heated in a water bath for 7 min, cooled and after 15 min the absorbance of the stable blue solution at 830 nm was measured in a cuvette with a cuvette thickness of l = 1 cm. The number of phosphorus was determined by a calibration straight line constructed from aliquots of standard phosphate solution containing 1...4 μg of phosphorus.

Isolation of phenolic compounds complex. The complex of low molecular weight phenolic compounds was isolated from defatted seeds by extraction with 95 % ethanol in the volume ratio of solid phase – extractant 10 : 1 using a homogenizer (5000 rpm). The extract was centrifuged (10 min, 6000 g), the supernatants were combined, evaporated at 40 °C under vacuum until the solvent was completely removed. The complex of phenolic compounds was obtained [35].

Separation of low and high molecular weight phenolic compounds was carried out by gel chromatography on Sephadex LH-20. Without passing through the molecular sieve, polyphenols remained in the upper lobe of the column.

Fractionation of low molecular weight phenolic compounds was carried out by chromatography on a stationary column (91.5×1.5 cm) with Sephadex LH-20. Ethanol 95 % was used as mobile phase [35]. Portions of 8 cm^3 were collected. The absorbance of the eluates was measured at 326 nm, the chromatogram contour was determined based on the absorbance of individual fractions compared to methanol on a spectrophotometer SF-26. Further, for the identification of low molecular weight phenolic compounds, the eluates were concentrated and applied to Sephadex LH-20 TLC plates. A mixture of benzene-methanol-acetic acid (90 : 16 : 9) was used as mobile phase. Phenolic components were detected by spraying the chromatograms with an aqueous solution of ferric chloride and potassium ferrocyanide. Individual phenolic compounds were identified by their Rf values and reference substances. The amount of phenolic compounds was measured in mg/g SAE (synaptic acid equivalent), because synaptic acid and its derivatives are the predominant substances of phenolic compounds in rapeseed.

Fractionation of polyphenolic compounds (tannins) was carried out by means of precipitation reactions, allowing them to be separated into condensable and hydrolyzable. Pre-defatted rapeseed was treated with ethyl acetate to remove the bulk of low molecular weight phenolic compounds. The residue was dried by vacuum at 40 °C, and tannins were extracted from it with 95 % ethanol. By precipitation with a solution of lead acetate in acetic acid medium, hydrolyzable tannins were obtained, condensable tannins remain in solution; condensable tannins precipitate when bromide water is added. Total, hydrolyzable and condensable tannins were quantitatively determined by the Leventhal method (permanganatometry), which is based on the ability of tannins to be oxidized by potassium permanganate in a slightly acidic medium in the presence of indigo sulfonic acid indicator.

Study of lipase inhibitor properties. Determination of pH stability. The inhibitor samples of equal activity were incubated at different pH values (2.5...8.0) for 0...360 min, then the pH of the solution was adjusted to pH 7.0 and the inhibitory activity was determined. In the comparative study of the pH stability of immobilized forms of lipase inhibitors of phenolic nature, 0.1 M citrate buffer (pH 1.1...4.5); 1/15 M Na-phosphate buffer (pH 4.5...8.0); 0.05 M tetraborate buffer (pH 8.0...9.0) were used.

Determination of thermostability. The inhibitor samples of equal activity in buffer pH 7.6 were incubated at 20, 37, 55 and 65 °C for 0...360 min, then the temperature was brought to 37 °C and the inhibitor activity was determined.

Infrared spectroscopy. IR absorption spectra were recorded on a Specord 75 R

spectrophotometer in the range 4000...400 cm-1. Tablets were used for the analysis, which were prepared by pressing with excess KBr, pre-dried at 150 °C for 24 hours. The mass of the filler was 150 mg, the test sample – 1.5 mg. The mixture of the drug under study was subjected to grinding. The resulting powdered mass (100 mg) was used to prepare the tablet. Then the drug was vacuumed in a mold under a pressure of 150 kg/cm^2 [89].

Results and discussion

The analysis of literature sources and our previous studies [89] showed that rapeseed can inhibit lipase activity. In the studies, varieties with both high and low content of erucic acid, as well as erucic acid-free two-zero varieties were considered. The level of antilipolytic activity (ALA) of raw materials was evaluated by the ability to inhibit lipase activity. The results of determining the anti lipolytic activity identified the most promising objects (Table 1).

The data obtained indicate that the content of erucic acid and the value of inhibitory activity are not interdependent. This made it possible to justify the choice of the object of further research - seeds of erucic acid-free two-zero rapeseed variety, which has the most pronounced antilipolytic activity.

Table 1

Antilipolytic activity of rapeseed (n = 3; p ≥ 0.95)

The variety of rapeseed seeds	Mass fraction of erucic acid, %	ALA, U/g
Ordinary rape (spring)	47.2±0.14	35.6±0.39
Ordinary rape (winter)	45.6±0.14	35.1±0.14
Mykytynetskyi (ravine)	1.1±0.12	40.7±0.19
Galician (winter)	0.0±0	44.4±0.25

The results of determining the chemical composition of rape seeds of the variety "Galitsky" are given in Table 2.

Table 2

Chemical composition of seeds of rape variety "Halytskyi" (*n* = 3; *p* ≥ 0,95)

Component	Mass fraction, % dry weight
Lipids (free)	45.6±0.09
Protein	18.5±0.09
Ash	2.4±0.12
HP	13.1±0.94
HHP	7.5±0.14
Klason lignin	5.9±0.09

A significant proportion of rapeseed is lipids and protein. Their share is more than 64 % of the dry weight of raw materials.

The fatty acid composition of lipids of seeds of rape variety "Galytskyi", which was determined using gas-liquid chromatography, is given in Table 4.

Table 4

Fatty acid composition of lipids of rapeseed seeds of "Galytskyi" variety (*n* = 3; *p* ≥ 0,95)

Fatty acid	Mass fraction, % free lipids
Palmitic acid $C_{16:0}$	6.21±0.06
Stearic $C_{18:0}$	0.52±0.01
Oleic $C_{18:1}$	50.35±0.09
Linoleic $C_{18:2}$	26.45±0.09
Linolenic $C_{18:3}$	12.43±0.06

The composition of rapeseed oil in a significant amount includes oleic and linoleic acids. Palmito-oleic ($C_{16:1}$), behenic ($C_{22:0}$), arachidonic ($C_{20:4}$), lignoceric ($C_{24:0}$), selacholic ($C_{24:1}$), paric ($C_{18:4}$) acids are present in small amounts. Undesirable for the human body erucic acid ($C_{22:1}$) is absent, that is, the studied variety of rapeseed "Galytskyi" belongs to erucic acid-free varieties – Canola, which allows its use for food purposes.

In the context of this work, the prospect of this type of raw material is due not only to its high ALA, but also to the planned expansion of its crops [89]. Having clarified the nature of the components responsible for the inhibitory activity of rapeseed seeds, we carried out a step-by-step isolation of individual components of raw materials and determined their ALA (Table 4). Based on the information presented in the literature [27], PLI of plant origin are substances of lipid, protein or phenolic nature.

Table 4

Comparative characteristics ALA of rapeseed components and Orlistat (n = 3; p ≥ 0.95)

Substances Rapeseed seeds	Extract Agent	Mass fraction in raw materials	ALA, U/g
Rapeseed seeds			43±0.94
Free lipids, %	Diethyl ether	45.5±0.48	60±0.94
Residue after removal of free lipids, %		54.7±0.89	71±0.94
Bound lipids, %	Chloroform-ethanol (2 : 1)	4.3±0.14	65±0.94
Residue after removal of bound lipids, %		50.1±0.42	absent
Tightly bound lipids, %	Alkaline hydrolysis followed by extraction with diethyl ether	0.86±0.005	absent
Phenolic compounds, mg%	Ethanol 95 %	0.113±0.002	8872.7±6.4
Orlistat			9705.7±5.7

It was found that the substances of lipid and phenolic nature are responsible for the manifestation of ALA of raw materials: the residue of raw materials after their removal does not show inhibitory activity, which implies that the protein does not have inhibitory activity against pancreatic lipase.

In parallel, the dependence of the ALA value on the mass ratio of inhibitor-enzyme was determined (Table 5).

Table 5

Effect of inhibitor:enzyme ratio on the preservation of lipolytic activity, % (n = 3; p ≥ 0.95)

Sample	Mass ratio of sample:enzyme						
	1:1	5:1	10:1	20:1	30:1	40:1	50:1
Complex of phenolic compounds	74.8±0.14	76.1±0.14	77.1±0.82	77.1±1.0	77.5±0.68	-	-
Orlistat	81.1±0.14	82.7±0.23	83.2±0.14	83.2±0.21	83.4±0.25		

In the experiments as a standard of comparison was used "Orlistat" – a pharmaceutical drug, which is a lipase inhibitor of synthetic origin, widely used in medical practice for the treatment and prevention of obesity and related diseases.

The results of the experiment indicate that the inhibitory activity of phenolic compounds is much higher than that of lipids and is comparable to ALA "Orlistat", reaching 95.5% of its activity. This determines the potential possibility of using the phenolic complex of rape seeds as an alternative to anti-lipolytic drugs of synthetic origin.

From the data given in Table 6, it follows that for phenolic compounds and Orlistat the most rational ratio is 1:1, since further increase of the ratio practically does not affect their inhibitory activity. The maximum antilypolytic activity of the phospholipid complex was 50.6 % of that of Orlistat at a mass ratio of sample-enzyme 10:1, which is significantly inferior to the ALA of the phenolic complex.

Deepening the research in this direction, further fractionation of the components of raw materials with anti lipolytic activity was carried out.

Isolation and fractionation of phenolic complex. The study of phenolic compounds was carried out in several stages:

1. isolation of phenolic compounds complex;
2. separation into fractions and individual components;
3. evaluation of antilipolytic activity.

Phenolic compounds from rapeseed were extracted with ethanol [33]. To determine its rational concentration, which ensures the completeness of extraction along with the maximum inhibitory activity, a number of experiments were conducted, the results of which are shown in Table 6.

During ethanol extraction in the concentration range from 50 to 100 % the number of extracted phenolic compounds varies. However, their inhibitory activity increases with increasing ethanol concentration and reaches a maximum when 95 % ethanol is used as an extractant. At the same time there is a more complete extraction of the complex of phenolic compounds.

Table 6

Antilipolytic activity of phenolic compounds (n = 3; p ≥ 0.95)

Extracting agent	50 % ethanol	70 % ethanol	80 % ethanol	95 % ethanol	Absolutized ethanol (≈100 %)
Amount of phenolic compounds, mg/g ESC*	10712±6.96	10893.3±4.66	11011.67±10.86	11214.33±16.63	11137.33±32.24
Inhibitory activity, U/g	6708.33±6.96	7203.33±4.66	7563±4.11	8873.66±4.46	8863.67±3.81

* ESC - synaptic acid equivalent.

In Fig. 1 shows the scheme of fractionation of phenolic compounds.

It is developed on the basis of literature data and includes the following main steps:

- fractionation of the extracted complex of phenolic compounds on Sephadex with further separation of the obtained fractions by TLC and identification of individual low molecular weight phenolic compounds;
- isolation of polyphenolic compounds and their further separation into hydrolyzable and condensable ones.

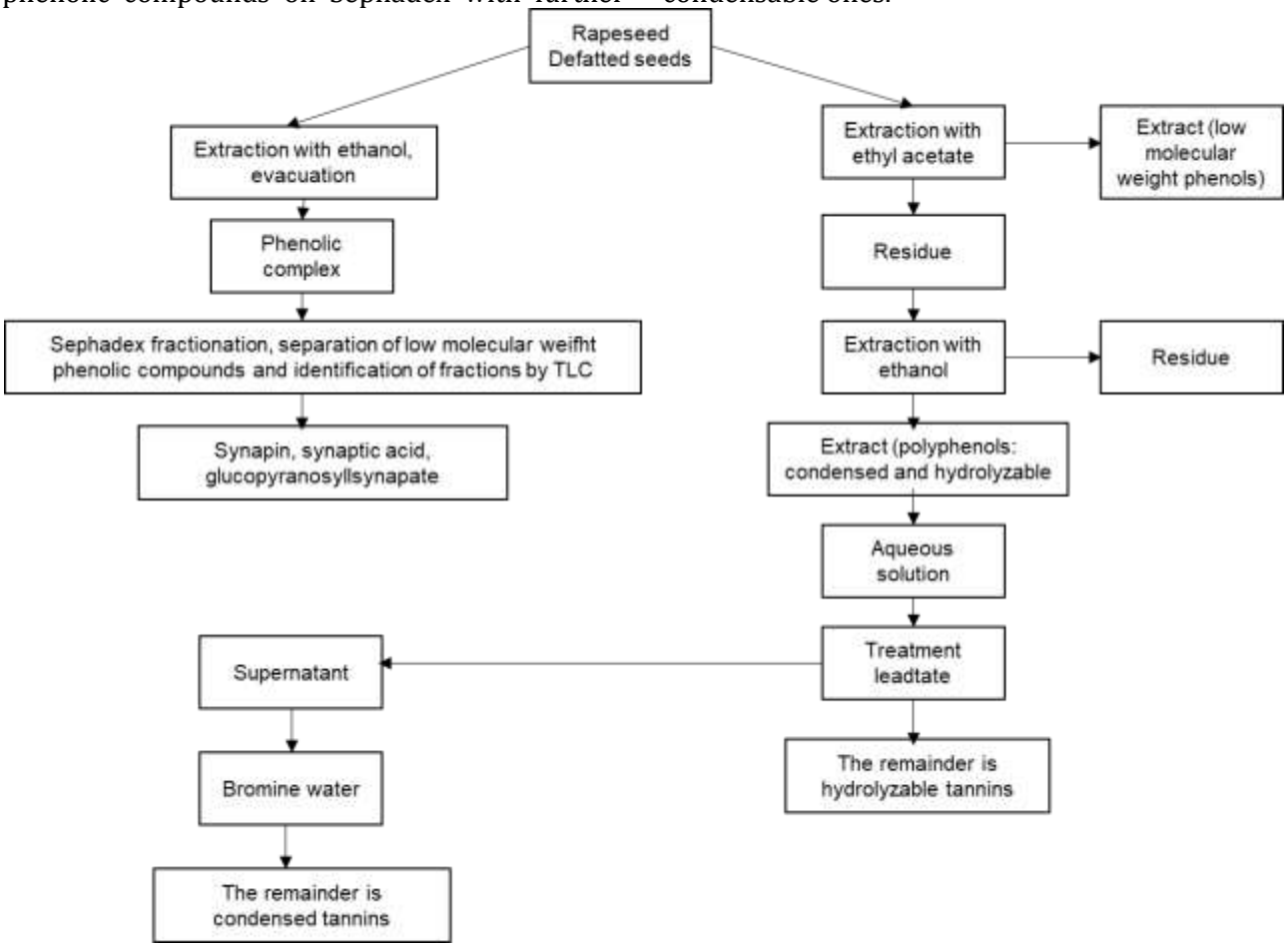


Fig. 1. Scheme of fractionation of phenolic compounds.

The predominant component of the phenolic complex is low molecular weight phenolic compounds; polyphenolic compounds are almost equally represented by tannins – condensed and hydrolyzable.

Low molecular weight phenolic compounds were fractionated by column chromatography on Sephadex LH-20 (Fig. 2). The initial elution curve of low molecular weight phenolic compounds is characterized by the presence of six peaks. Identification of individual components was carried out by TLC (Fig. 3).

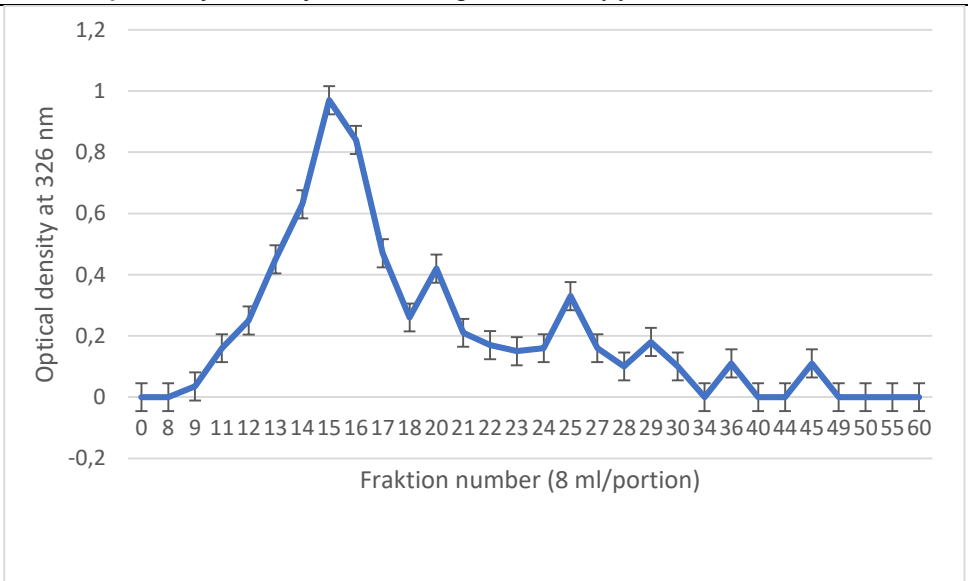


Fig. 2. Output fractionation curve of phenolic compounds on Sephadex.

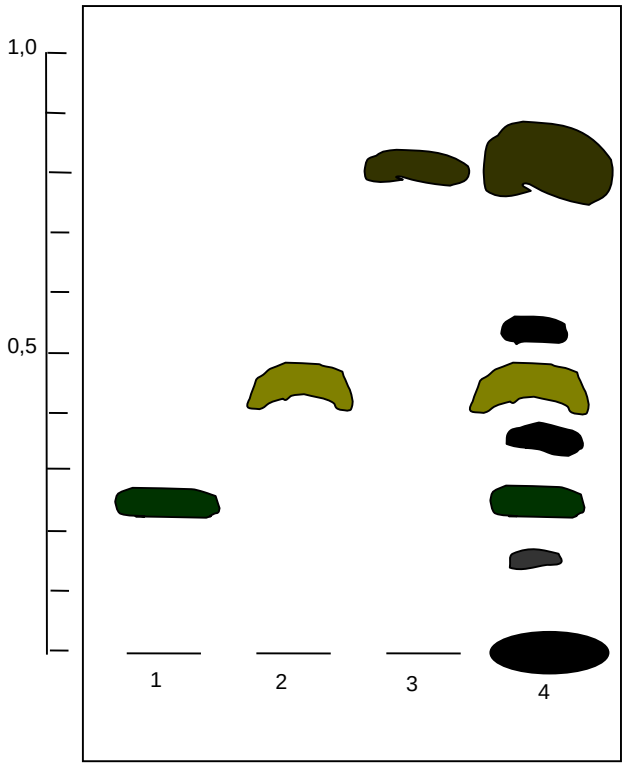


Fig. 3. Distribution of phenolic components of rapeseed on the TLC plate. 1 - glucopyranosylsinapate, 2 - sinapic acid, 3 - sinapin, 4 - extract of phenolic compounds of rapeseed.

The number of spots detected on the plates corresponds to the number of peaks of the original curve. According to TLC data, the main components of low molecular weight phenols are glucopyranosylsinapate, sinapic acid and sinapine (Fig. 4). In addition, three unidentified phenolic compounds were found, the amount of which is insignificant, and no lipase inhibitory activity was detected.

Inhibitory activity was shown by fractions corresponding to sinapine and sinapic acid, others were indifferent to lipase.

Thus, from the data shown in Fig. 4, it can be concluded that among the phenolic compounds of rapeseed seeds, sinapin and hydrolyzable tannins have the highest anti lipolytic activity against lipase. Their inhibitory activity is 18811.9 U/g and 18541.4 U/g, respectively.

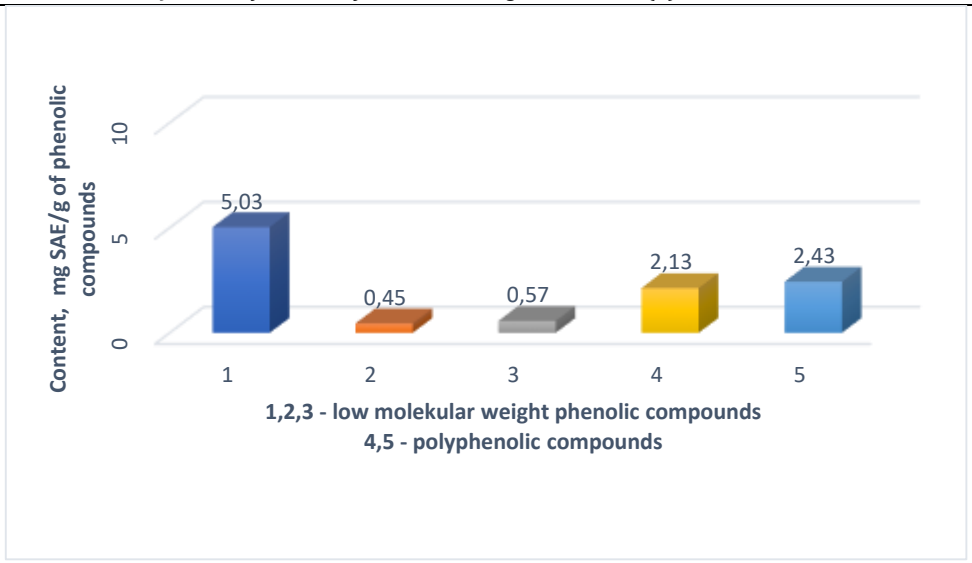


Fig. 4 a. Phenolic compounds content (n = 3; p ≥ 0.95): 1 - synapin; 2 - synaptic acid; 3 - glycopyranosylsynapate; 4 - hydrolyzable tannins; 5 - condensed tannins

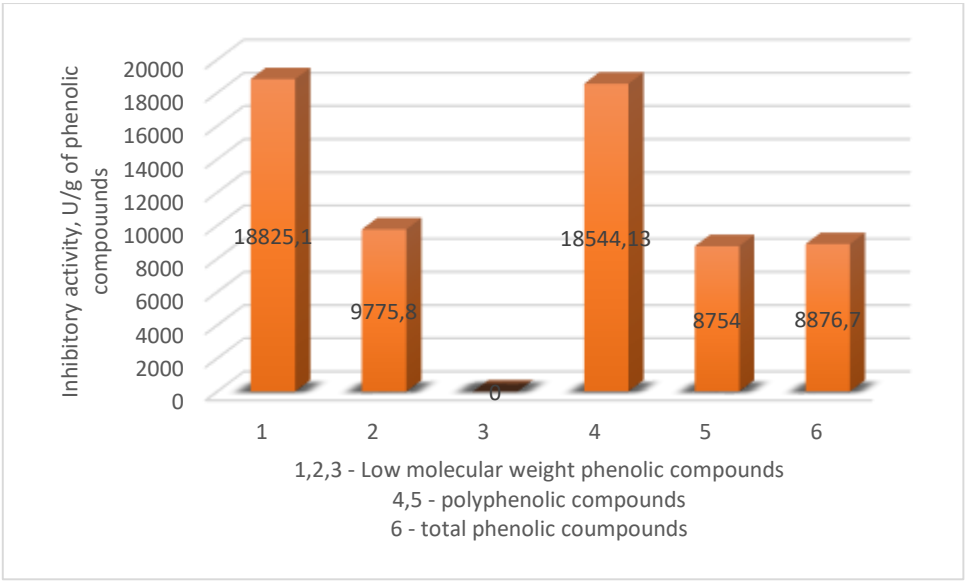


Figure 4 b. Effect of phenolic compounds of rapeseed on pancreatic lipase activity (n = 3; p ≥ 0.95): 1 - synapin; 2 - synaptic acid; 3 - glycopyranosylsynapate; 4 - hydrolyzable tannins; 5 - condensed tannins; 6 - total phenolic compounds.

That is, a significant ability to inhibit the action of pancreatic lipase is characterized by both low molecular weight and high molecular weight phenolic compounds of rapeseed. However, given that the mass fraction of sinapine in the phenolic complex is twice as high, it is obvious that its contribution to the inhibitory activity of the complex is predominant. It should be noted that the phenolic complex of rape seeds as a whole has a significant inhibitory activity against pancreatic lipase, comparable to that of the pharmacopoeial drug "Orlistat" (9700 IU/g) and its activity is much higher than that of phospholipids.

The above allows us to consider the prospects of using phenolic compounds of rapeseed seeds as effective inhibitors of pancreatic lipase - components of dietary supplements and functional foods.

Physico-chemical properties of the inhibitor. To predict the action of the inhibitor in the human gastrointestinal tract, to develop the technology of extraction and production of dietary supplements based on it, it is necessary to know what factors and how affect its activity. In this case, the most important are pH-environment and temperature.

The inhibitor orally administered into the human gastrointestinal tract is exposed to environments with different pH values from acidic (pH ~ 2.5) in the stomach to alkaline (pH ~ 8.0) in the small intestine, where the interaction of the inhibitor with lipase actually occurs. Therefore, the pH-stability of the inhibitor is an important

indicator characterizing its resistance to the pH of the environment.

pH-Stability of the investigated inhibitor of phenolic nature was studied at different pH values of the medium corresponding to physiological values and at a temperature of (37±2) °C (Fig. 5).

From the results of the study presented in Fig. 5, it follows that the inhibitor of phenolic nature retains 100 % of the initial inhibitory activity after two hours of exposure at the studied pH values.

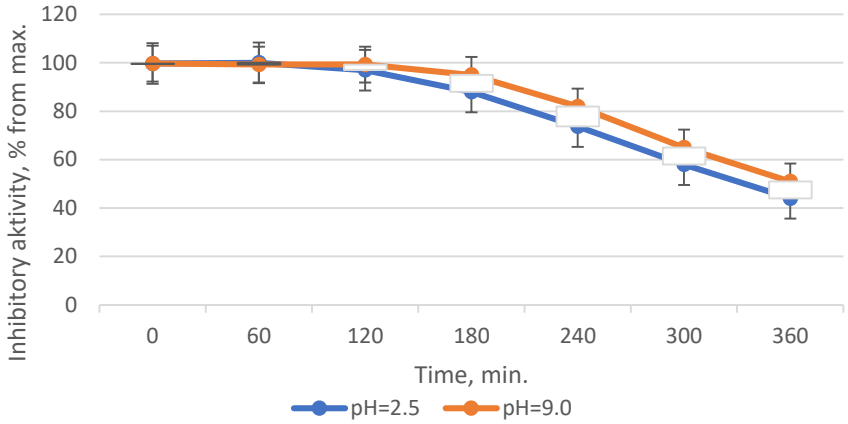


Fig. 5. pH-Stability of phenolic compounds at t = 37 °C: 1 - pH = 2.5; 2 - pH = 9.0.

The inhibitor is least stable in an acidic environment. Thus, incubation for six hours at pH 2.5 leads to a decrease in its inhibitory activity to 40 %. At pH 7 and 8 phenolic compounds retain 100 % of the initial inhibitory activity for 3 hours, after 6 hours of incubation the inhibitory activity decreases by 40 %. The most favorable for the functioning of the inhibitor is the pH value of 7.5, at which the inhibitor retains 75 % of the initial activity after 6 hours of functioning under these conditions.

Thus, at acidic pH values of the medium, the inhibitory activity of phenolic compounds in relation to pancreatic lipase decreases, which justifies the need to stabilize the inhibitor in order to prolong its action and preserve its anti lipolytic activity in digestion.

Inhibitors, like enzymes, are subject to various changes under the influence of temperature. In particular, it is known that phenolic compounds are thermolabile and can be oxidized even with short-term heating. Changes that occur with the inhibitor as a result of temperature can affect the activity of inhibitors, so it is necessary to study the thermal stability of each inhibitor, to determine the maximum temperature at which the inhibitor can be relatively long without significant inactivation. These studies are especially relevant for determining the permissible temperature intervals of technological processes of inhibitor extraction and production of dietary supplements based on it.

The effect of temperature on the anti lipolytic activity of the inhibitor of phenolic nature from rapeseed seeds at the following values was studied:

- (20±2) °C – possible storage temperature;
- (37±2) °C – temperature at which the inhibitor interacts with the enzyme in the body;
- (40±2), (55±2) and (65±2) °C – possible drying temperature of the product (Fig. 6).

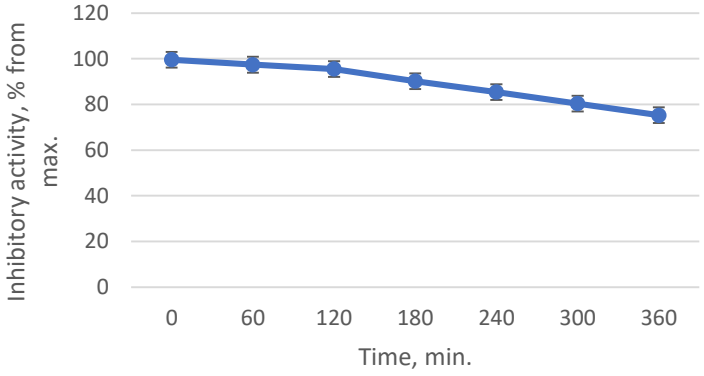


Fig. 6. Thermal stability of phenolic compounds (t = 37°C).

According to the results of studies, lipase inhibitor is most stable at a temperature of (37±2) °C – during 90 min of incubation. With increasing temperature, its anti lipolytic activity decreases markedly, which imposes restrictions on the temperature regimes used in the technology of obtaining the inhibitor and production of dietary supplements based on it. Thus, the maximum permissible temperature of technological processes is not more than 40 °C.

The results of studies of physicochemical properties of lipase inhibitor from rapeseed show that the range of its maximum activity is within the limits corresponding to the values of human body temperature. This determines the prospects of using the inhibitor as a component of dietary supplements with inhibitory effect on pancreatic lipase.

Conclusion

Phenolic complex of rape seeds of Galytskyi variety shows antilypolytic activity, which is comparable to ALA "Orlistat". This determines the potential possibility of using the phenolic complex of rapeseed as an alternative to antilypolytic drugs of synthetic origin.

Extraction of the complex of phenolic compounds of rapeseed seeds increases with increasing concentration of ethanol and reaches a maximum when using 95 % ethanol as an extractant.

According to the fractionation and identification of phenolic compounds, the main components of low molecular weight phenols are glucopyranosylsynapate, synaptic acid and synapin. Synapin and hydrolyzing tannins have the greatest anti lipolytic activity against lipase, significant ability to inhibit the action of pancreatic lipase is characterized by both low and high molecular weight phenolic compounds of rapeseed, the contribution of synapin to the inhibitory activity of the complex is predominant.

The above allows us to consider promising the use of phenolic compounds of rapeseed as effective inhibitors of pancreatic lipase - components of dietary supplements and functional foods.

The range of maximum activity of lipase inhibitor is within the limits corresponding to the values of human body temperature. This determines the prospects of using the inhibitor as a component of dietary supplements with inhibitory effect on pancreatic lipase. The above allows us to consider promising the use of phenolic compounds of rapeseed as effective inhibitors of pancreatic lipase – components of dietary supplements and functional foods.

References

[1] Reshta S.P., Pylypenko L.M., Danilova O.I. (2021). *Physiological aspects of food quality assessment*, Kherson: OLDI-PLUS.

[2] Cairns, E. (2005). Obesity: the fat lady sings? *Drug Discov. Today, 10*, 305–307. doi: 10.1016/S1359-6446(05)03375-1

[3] Arbeeny, C.M. (2004). Addressing the unmet medical need for safe and effective weight loss therapies. *Obes. Res. 12*, 1191–1196 doi: 10.1038/oby.2004.150

[4] Harrold, J., Williams G., Wong S. (2003). Neuroendocrine targets for the treatment of obesity: physiological roles and unrealized opportunities. *Curr. Med. Chem. Central Nerv. Syst. Agents 3*, 141–155. doi: 10.2174/1568015033477785

[5] Foster-Schubert, K.E. and Cummings, D.E. (2006). Emerging therapeutic strategies for obesity. *Endocr.* Rev. 27, 779–793. doi: 10.1210/er.2006-0041

[6] Halford, J., Cooper G., Dovey T., Ishii Y., Rodgers J., Blundell J. (2003) The psychopharmacology of appetite: targets for potential anti-obesity agents. *Curr. Med. Chem. Central Nerv. Syst. Agents 3,* 283–310. doi: 10.2174/1568015033477695

[7] Cooke, D. and Bloom, S. (2006). The obesity pipeline: current strategies in the development of anti-obesity drugs. *Nat. Rev. Drug Discov. 5*, 919–931 doi: 10.1038/nrd2136

[8] Ding Y., Wang L., Im S., Hwang O., Kim H.S., Kang M.C., Lee S.H. (2019). Anti-Obesity Effect of Diphlorethohydroxycarmalol Isolated from Brown Alga Ishige okamurae in High-Fat Diet-Induced Obese Mice. *Mar. Drugs , 17*(11), 637. doi: 10.3390/md17110637.

[9] Moon J., Kim O.Y., Jo, G., Shin, M.J. (2017). Alterations in Circulating Amino Acid Metabolite Ratio Associated with Arginase Activity Are Potential Indicators of Metabolic Syndrome: The Korean Genome and Epidemiology Study. *Nutrients, 9*(7), 740. doi: 10.3390/nu9070740.

[10] Hofbauer, K.G. (2002). Molecular pathways to obesity. *Int. J. Obes. 26*, 18–27.

[11] Das, S. K., Chakrabarti, R. (2006). Antiobesity therapy: emerging drugs and targets. *Curr. Med. Chem. 13,* 1429–1460 doi: 10.2174/092986706776872880

[12] Melnikova, I. and Wages, D. (2006). Antiobesity therapies. *Nat. Rev. Drug Discov. 5*, 369–370 doi: 10.1038/nrd2037

[13] Shi, Y., Burn, P. (2004). Lipid metabolic enzymes: Emerging drug targets for the treatment of obesity. *Nat. Rev. Drug Discov. 3*, 695–710. doi: 10.1038/nrd1469

[14] Mancini, M.C., Halpern, A. (2006). Investigational therapies in the treatment of obesity. *Expert Opin. Investig. Drugs 15*, 897–915. doi: 10.1517/13543784.15.8.897

[15] Marcini, M.C., Halpern, A. (2006). Pharmacological treatment of obesity. *Arq. Bras. Endocrinol. Metab., 50*, 377–389 https://doi.org/10.1590/S0004-27302006000200024

[16] Szewczyk, J.R., Sternbach, D.D. (2005). Combating obesity by targeting nuclear receptors. *Curr. Med. Chem. – Immun., Endoc. & Metab. Agents, 5*, 73–84. doi: 10.2174/1568013053005427

[17] Nisoli, E., Carruba, M.O. (2004). Emerging aspects of pharmacotherapy for obesity and metabolic syndrome.

Pharmacol. Res., 50, 453–469. doi: 10.1016/j.phrs.2004.02.004
[18] Srivastava, R.K., Srivastava, N. (2004). Search for obesity drugs: Targeting central and peripheral pathways. C*urr. Med. Chem. – Immun., Endoc. & Metab. Agents, 4*, 75–90 doi: 10.2174/1568013043357806
[19] Weigle, D.S. (2003). Pharmacological therapy of obesity: Past, present, and future. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 88, 2462–2469. https://doi.org/10.1210/jc.2003-030151
[20] Halpern, A., Mancini, M.C. (2003). Treatment of obesity: an update on antiobesity medications. *Obes. Rev., 4*, 25–42 doi: 10.1046/j.1467-789x.2003.00083.x
[21] Ramesh S., Abraham R.A., Sarna A., Sachdev H.S., Porwal A., Khan N., Acharya R., Agrawal P.K., Ashraf S. (2022). Prevalence of metabolic syndrome among adolescents in India: a population-based study. *BMC Endocr Disord., 22*(1), 258. doi: 10.1186/s12902-022-01163-8.
[22] Hauner, H. (2001) Current pharmacological approaches to the treatment of obesity. *Int. J. Obes. 25*, 102–106. doi: 10.1038/sj.ijo.0801711
[23] Davidowa H., Li Y., Plagemann A. (2003). Altered responses to orexigenic (AGRP, MCH) and anorexigenic (alpha-MSH, CART) neuropeptides of paraventricular hypothalamic neurons in early postnatally overfed rats. *Eur J Neurosci., 18*(3), 13–21. doi: 10.1046/j.1460-9568.2003.02789.x
[24] Bhutani, K.K., Birari R., Kapat K. (2007). Potential antiobesity and lipid lowering natural products: a review. *Nat. Product Commun., 2*, 331–348. doi:10.1177/1934578X0700200316
[25] Srivastava, R.K., Srivastava, N. (2004) Search for obesity drugs: Targeting central and peripheral pathways. *Curr. Med. Chem. – Immun., Endoc. & Metab. Agents 4,* 75–90 doi: 10.2174/1568013043357806
[26] Weigle, D.S. (2003) Pharmacological therapy of obesity: Past, present, and future. J. Clin. Endocrinol. Metab. 88, 2462–2469. https://doi.org/10.1210/jc.2003-030151
[27] Mukherjee, M. (2003) Human digestive and metabolic lipases—a brief review. *J. Mol. Catal., B Enzym. 22*, 369–376. doi:10.1016/S1381-1177(03)00052-3
[28] Ali-Shtayeh M.S., Abu-Zaitoun S.Y., Dudai N., Jamous R.M. (2020). Downy Lavender Oil: A Promising Source of Antimicrobial, Antiobesity, and Anti-Alzheimer's Disease Agents. *Evid Based Complement Alternat Med*. 5679408. doi: 10.1155/2020/5679408.
[29] Heck A.M., Yanovski J.A., Calis K.A. (2000) Orlistat, a new lipase inhibitor for the management of obesity, *Pharmacotherapy 20,* 270–279. https://doi.org/10.1592/phco.20.4.270.34882
[30] Liu T.-T., Liu X.-T., Chen Q.-X., Shi Y. (2020) Lipase inhibitors for obesity: a review, *Biomed. Pharmacother. 128*, 110314. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110314
[31] Seyedan A., Alshawsh M.A., Alshagga M.A., Koosha S., Zahurin M (2015) Medicinal plants and their inhibitory activities against pancreatic lipase: a review, *Alternat. Med.*, 973143 https://doi.org/10.1155/2015/973143
[32] Singh G., Suresh S., V.K. Bayineni, R.K. Kadeppagari (2015) Lipase inhibitors from plants and their medical applications*, Int J Pharm Pharm Sci 7 (Supple 1) 1–5.,* 4177.
[33] Birari R.B., Bhutani K.K. (2007) Pancreatic lipase inhibitors from natural sources: unexplored potential, *Drug Discov. Today 12 879–889. http://dx.doi.org/10.1016/j.drudis.2007.07.024*
[34] Garza A.L., Milagro F.I., Boque N., Campion J., Martínez J.A. (2011) Natural inhibitors of pancreatic lipase as new players in obesity treatment, *Planta Med. 77,* 773–785. doi: 10.1055/s-0030-1270924
[35] Buchholz T., Melzig M.F. (2015) Polyphenolic compounds as pancreatic lipase inhibitors*, Planta Med. 81,* 771–783. doi: 10.1055/s-0035-1546173
[36] Lunagariya N.A., Patel N.K., Jagtap S.C., Bhutani K.K. (2014) Inhibitors of pancreatic lipase: state of the art and clinical perspectives*, EXCLI J. 13,* 897–921.
[37] Almasri I.M. (2020) Computational approaches for the discovery of natural pancreatic lipase inhibitors as antiobesity agents*, Future Med. Chem. 12,* 741–757. doi: 10.4155/fmc-2019-0284
[38] Weibel E.K., Hadvary P., Hochuli E., Kupfer E., Lengsfeld H. (1987) Lipstatin, an inhibitor of pancreatic lipase, produced by Streptomyces toxytricini. I. Producing organism, fermentation, isolation and biological activity*, J. Antibiot. (Tokyo) 40,* 1081–1085.
[39] Híreš M., Rapavá N., Šimkovič M., Varečka Ľ., Berkeš D., Kryštofová S. (2018). Development and Optimization of a High-Throughput Screening Assay for Rapid Evaluation of Lipstatin Production by Streptomyces Strains. *Curr Microbiol., 75*(5), 580–587. doi: 10.1007/s00284-017-1420-x
[40] Kim S., Lim S.D. Separation and Purification of Lipase Inhibitory Peptide from Fermented Milk by *Lactobacillus plantarum* Q180. *Food Sci Anim Resour., 40*(1), 87–95. doi: 10.5851/kosfa.2019.e87
[41] Kamlesh K., Birari R., Kausik R. (2007) Potential antiobesity and lipid lowering natural products: a review. *Nat. Product Commun. 2*, 331–348. doi:10.1177/1934578X0700200316
[42] Clapham, J.C., Arch, J.R.S., Tadayyon, M., (2001). Anti-obesity drugs: a critical review of current therapies and future opportunities. *Pharmacol. Ther. 89*(1), 81–121. doi: 10.1016/s0163-7258(00)00105-4
[43] Kaila, B., Raman, M. (2008). Obesity: a review of pathogenesis and management strategies. *Can. J. Gastroenterol. 22*(1), 61–68. doi: 10.1155/2008/609039
[44] Yun, J.W., 2010. Possible anti-obesity therapeutics from nature – a review. *Phytochemistry 71*(14-15), 1625–1641. doi: 10.1016/j.phytochem.2010.07.011
[45] Zeng, S.L., Li, S.Z., Lai, C.J., Wei, M.Y., Chen, B.Z., Li, P., Zheng, G.D., Liu, E.H., (2018). Evaluation of anti-lipase activity and bioactive flavonoids in the Citri Reticulatae Pericarpium from different harvest time. *Phytomedicine, 43*, 103–109. doi: 10.1016/j.phymed.2018.04.008
[46] Gondoin, A., Grussu, D., Stewart, D., McDougall, G. J. (2010). White and green tea polyphenols inhibit pancreatic lipase in vitro. *Food Research International*, *43*(5), 1537–1544. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.029
[47] Rahim, A.T.M.A., Takahashi, Y., Yamaki, K. (2015). Mode of pancreatic lipase inhibition activity in vitro by some flavonoids and non-flavonoid polyphenols. *Food Res. Int., 75*, 289–294. doi: 10.1016/j.foodres.2015.05.017
[48] Belfeki, H., Mejri, M., Hassouna, M. (2016). Antioxidant and anti-lipases activities in vitro of Mentha viridis and Eucalyptus globulus extracts. *Ind. Crops Prod. 89*, 514–521. doi:10.1016/j.indcrop.2016.06.002
[49] Jeong, J.Y., Jo, Y.H., Kim, S.B., Liu, Q., Lee, J.W., Mo, E.J., Lee, K.Y., Hwang, B.Y., Lee, M.K. (2015). Pancreatic lipase inhibitory constituents from Morus alba leaves and optimization for extraction conditions. *Bioorg. Med. Chem. Lett. 25*(11), 2269–2274. doi: 10.1016/j.bmcl.2015.04.045

[50] Dechakhamphu, A., Wongchum, N. (2015). Screening for anti-pancreatic lipase properties of 28 traditional Thai medicinal herbs. *Asian Pac. J. Trop. Biomed. 5*(12), 1042–1045. https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2015.09.012

[51] Slanc, P., Doljak, B., Kreft, S., Lunder, M., Janes, D., Strukelj, B. (2009). Screening of selected food and medicinal plant extracts for pancreatic lipase inhibition. *Phytother. Res. 23*(6), 874–877. doi: 10.1002/ptr.2718

[52] Wikiera A., Mika M., Zyla K., (2012) Methylxanthine drugs are human pancreatic lipase inhibitors, *Pol. J. Food Nutr. Sci., 62* 109–113. https://doi.org/10.2478/v10222-011-0043-3

[53] Matsumoto M., Hosokawa M., Matsukawa N., Hagio M., Shinoki A., Nishimukai M. (2010) Suppressive effects of the marine carotenoids, fucoxanthin and fucoxanthinol on triglyceride absorption in lymph duct cannulated rats, *Eur. J. Nutr. 49* 243–249. doi: 10.1007/s00394-009-0078-y

[54] Habtemariam S. (2013) Antihyperlipidemic components of Cassia auriculata aerial parts: identification through in vitro studies, *Phytother. Res. 27,* 152–155. doi: 10.1002/ptr.4711

[55] Han L, Li W., Narimatsu S, Liu L., Fu H., Okuda H, (2007) Inhibitory effects of compounds isolated from fruit of Juglans mandshurica on pancreatic lipase, *J. Nat. Med. 61,* 184–186. doi:10.1007/s11418-006-0109-4

[56] Lee E.M., Lee S.S., Chung B.Y., Cho J.Y., Lee I.C., Ahn S.R. (2010) Pancreatic lipase inhibition by C-glycosidic flavones isolated from Eremochloa ophiuroides, *Mol 15,* 8251–8259. doi: 10.3390/molecules15118251

[57] Birari R.B., Gupta S, Mohan C.G., Bhutani K.K. (2011) Antiobesity and lipid lowering effects of Glycyrrhiza chalcones: experimental and computational studies, *Phytomedicine 18,* 795–801. doi: 10.1016/j.phymed.2011.01.002

[58] Kumar S., Alagawadi K.R. (2013) Anti-obesity effects of galangin, a pancreatic lipase inhibitor in cafeteria diet fed female rats, *Pharm. Biol. 51* 607–613. doi: 10.3109/13880209.2012.757327

[59] Kawaguchi K., Mizuno T., Aida K., Uchino K. (1997) Hesperidin as an inhibitor of lipases from porcine pancreas and Pseudomonas, *Biosci. Biotechnol. Biochem. 61*, 102–104. doi: 10.1271/bbb.61.102

[60] Kato E., Yama M., Nakagomi R., Shibata T., Hosokawa K., Kawabata J. (2012) Substrate like water soluble lipase inhibitors from Filipendula kamtschatica, *Bioorg. Med. Chem. Lett. 22* 6410–6412. doi: 10.1016/j.bmcl.2012.08.055

[61] Yamamoto M., Shimura S., Itoh Y., Ohsaka T., Egawa M., Inoue S. (2000) Anti-obesity effects of lipase inhibitor CT-II, an extract from edible herbs, Nomame herba, on rats fed a high-fat diet*, Int. J. Obes. Relat. Metab. Disord. 24* 758–764. doi: 10.1038/sj.ijo.0801222

[62] Eom S.H., Lee M.S., Lee E.W., Kim Y.M., Kim T.H. (2013). Pancreatic lipase inhibitory activity of phlorotannins isolated from Eisenia bicyclis, *Phytother. Res. 27* 148–151. doi: 10.1002/ptr.4694

[63] Moreno D.A., Ilic N., Poulev A., Raskin I. (2006). Effects of Arachis hypogaea nutshell extract on lipid metabolic enzymes and obesity parameters*, Life Sci. 78* 2797–2803. doi: 10.1016/j.lfs.2005.11.012

[64] Alshehri M.M., Quispe C., Herrera-Bravo J., Sharifi-Rad J., Tutuncu S., Aydar E.F., Topkaya C., Mertdinc Z., Ozcelik B., Aital M., Kumar N.V.A., Lapava N., Rajkovic J., Ertani A., Nicola S., Semwal P., Painuli S., González-Contreras C., Martorell M., Butnariu M., Bagiu I.C., Bagiu R.V., Barbhai M.D., Kumar M., Daştan S.D., Calina D., Cho W.C. (2022). A Review of Recent Studies on the Antioxidant and Anti-Infectious Properties of *Senna* Plants. *Oxid Med Cell Longev.* 6025900. doi: 10.1155/2022/6025900.

[65] Zheng Q., Li W., Han L., Koike K (2007). Pancreatic lipase-inhibiting triterpenoid saponins from Gypsophila oldhamiana. *Chem Pharm Bull (Tokyo), 55(4),* 646–650. doi: 10.1248/cpb.55.646

[66] Nakai, M., Fukui Y., S., Toyoda-Ono Y., Iwashita T., Shibata H., Mitsunaga T., Hashimoto F., Kiso Y. (2005). Inhibitory effects of oolong tea polyphenols on pancreatic lipase in vitro*. J. Agric. Food Chem., 53*, 4593–4598. https://doi.org/10.1021/jf047814+

[67] Shin J.E., Han M.J., Kim D.H. (2003). 3-Methylethergalangin isolated from Alpinia officinarum inhibits pancreatic lipase, *Biol. Pharm. Bull. 26* 854–857. doi: 10.1248/bpb.26.854

[68] Yoshikawa M., Shimoda H., Nishida N., Takada M., Matsuda H. (2002). Salacia reticulata and its polyphenolic constituents with lipase inhibitory and lipolytic activities have mild antiobesity effects in rats, *J. Nutr. 132,* 1819–1824. doi: 10.1093/jn/132.7.1819

[69] Yoshizumi K., Hirano K., Ando H., Hirai Y., Ida Y., Tsuji T. (2006). Lupane type saponins from leaves of Acanthopanax sessiliflorus and their inhibitory activity on pancreatic lipase*, J. Agric. Food Chem. 54* 335–341. doi: 10.1021/jf052047f

[70] Li F., Li W., Fu H., Zhang Q., Koike K. (2007). Pancreatic lipase-inhibiting triterpenoid saponins from fruits of Acanthopanax senticosus, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 55, 1087–1089. doi: 10.1248/cpb.55.1087

[71] Han L.K., Xu B.J., Kimura Y., Zheng Y., Okuda H. (2000). Platycodin radix affects lipid metabolism in mice with high fat diet-induced obesity, *J. Nutr. 130,* 2760–2764. doi: 10.1093/jn/130.11.2760

[72] Han L.K., Zheng Y.N., Yoshikawa M., Okuda H., Kimura Y. (2005). Anti-obesity effects of chikusetsusaponins isolated from Panax japonicus rhizomes, *BMC Complement. Altern. Med. 5,* 09–18. doi: 10.1186/1472-6882-5-9

[73] Liu W., Zheng Y., Han L., Wang H., Saito M., Ling M. (2008). Saponins (Ginsenosides) from stems and leaves of Panax quinquefolium prevented high-fat diet-induced obesity in mice*, Phytomedicine 15,* 1140–1145. doi: 10.1016/j.phymed.2008.07.002

[74] Kimura H., Ogawa S., Jisaka M., Kimura Y., Katsube T., Yokota K. (2006). Identification of novel saponins from edible seeds of Japanese horse chestnut (Aesculus turbinate Blume) after treatment with wooden ashes and their nutraceutical activity, *J. Pharm. Biomed. Anal. 41,* 1657–1665. doi: 10.1016/j.jpba.2006.02.031

[75] Zheng Q., Koike K., Han L.K., Okuda H., Nikaido T. (2004). New biologically active triterpenoid saponins from Scabiosa tschiliensis*, J. Nat. Prod. 67,* 604–613. doi: 10.1021/np0304722

[76] Yoshikawa M., Sugimoto S., Kato Y., Nakamura S., Wang T., Yamashita C. (2009). Acylated oleanane-type triterpene saponins with acceleration of gastrointestinal transit and inhibitory effect on pancreatic lipase from flower buds of Chinese tea plant (Camellia sinensis), *Chem. Biodivers. 6,* 903–915. doi: 10.1002/cbdv.200800153

[77] Kwon C.S., Sohn H.Y., Kim S.H., Kim J.H., Son K.H., Lee J.S. (2003). Anti-obesity effect of Dioscorea nipponicamakino with lipase-inhibitory activity in rodents, *Biosci. Biotechnol. Bio*chem. 67, 1451–1456. doi: 10.1271/bbb.67.1451

[78] Sugimoto S., Nakamura S., Yamamoto S., Yamashita C., Oda Y., Matsuda H. (2009). Structures of triterpene oligoglycosides and lipase inhibitors from mate, leaves

of Ilex paraguariensis, *Chem. Pharm. Bull 57*, 257–261. doi: 10.1248/cpb.57.257

[79] Zheng Q., Li W., Han L., Koike K., (2007). Pancreatic lipase inhibiting triterpenoid saponins from Gypsophila oldhamiana, *Chem. Pharm. Bull., 55*, 646–650. doi: 10.1248/cpb.55.646

[80] Lee A., Lee J.H., Baek N.I., Kim D.H. (2005). Antihyperlipidemic effect of crocin isolated from the fructus of Gardenia jasminoides and its metabolite crocetin, *Biol. Pharm. Bull. 28*, 2106–2110. doi: 10.1248/bpb.28.2106

[81] Jang D.S., Lee G.Y., Kim J., Lee Y.M., Kim J.M., Kim Y.S. (2008). A new pancreatic lipase inhibitor isolated from the roots of Actinidia arguta, *Arch. Pharm. Res*. 31, 666–670. doi: 10.1007/s12272-001-1210-9

[82] Ninomiya, K., Matsuda, H., Shimoda, H., Nishida, N., Kasajima, N., Yoshino, T. (2004). Carnosic acid, a new class of lipid absorption inhibitor from sage, *Bioorg. Med. Chem. Lett. 14,* 1943–1946. doi: 10.1016/j.bmcl.2004.01.091

[83] Yoshizumi K., Hirano K, Ando H., Hirai Y., Yoshiteru Ida Y., Tsuj T., Satouchi K., Terao J. (2006). Lupane type saponins from leaves of Acanthopanax sessiliflorus and their inhibitory activity on pancreatic lipase. *J. Agric.* Food Chem. 54, 335–341. doi: 10.1021/jf052047f

[84] Masayuki Y., Shimoda H., Nishida N., Takada M., Matsuda H. (2002). Salacia reticulata and its polyphenolic constituents with lipase inhibitory and lypophilic activities have mild antiobesity effects in rats. *J. Nutr. 132*, 1819–1834 doi: 10.1093/jn/132.7.1819.

[85] Yamamota M., Shimura S, Itoh Y., Ohsaka T., Egawa M., Inoue S. (2000). Anti-obesity effects of lipase inhibitor CT-II, an extract from edible herbs, Nomame Herba, on rats fed a high-fat diet. *Int. J. Obes. 24*, 758–764 doi: 10.1038/sj.ijo.0801222.

[86] Shin, J.E., Han M.J., Kim D.H. (2002). 3-Methylethergalangin isolated from Alpinia officinarum inhibits pancreatic lipase. *Biol. Pharm. Bull. 25*, 1442–1445 doi: 10.1248/bpb.26.854

[87] Moreno, D.A. et al. (2003) Inhibitory effects of grape seed extract on lipases. *Nutrition 19,* 876–879. doi: 10.1016/s0899-9007(03)00167-9

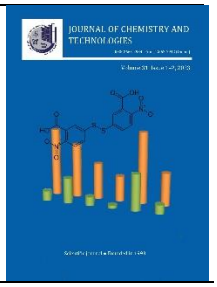
[88] Cherno N. K., Krusir G.V., Kovalenko O.V. (2010) Digestors of digestive processes. Kherson: OLDI-PLUS.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 271-278

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 613.2.032.33

EVALUATING OF THE SAFETY INDICATORS OF GERODIETETIC PRODUCT FOR ENTERAL NUTRITION

Dmytro P. Antiushko

State university of trade and economics, 19, Kyoto Str., Kyiv, 02156, Ukraine

Received 22 June 2022; accepted 20 April 2023; available online 25 July 2023

Abstract

One of the basic physiological needs of a human being is to ensure the supply of nutrients. For people with increased physical and emotional loads, during the treatment and rehabilitation periods, the satisfaction of nutritional needs is especially important. The article aims to research the safety indicators of the developed gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition, to establish their compliance with the requirements of the legal framework and scientifically substantiated needs of target consumers. Methods. Determination of content of radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr was carried out by rapid screening using gamma spectrometry, aflatoxins B1 and M1, ochratoxin A – by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection, toxic elements – by atomic absorption spectrometry, pesticides - by gas chromatography; microbiological parameters were established according to standard laboratory methods. Results. It was researched that by the content of radionuclides (^{137}Cs and ^{90}Sr), mycotoxins (aflatoxins B1 and M1, ochratoxin A), toxic elements (lead, cadmium, arsenic, mercury, copper, zinc), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDCG), isomers of hexachlorocyclohexane (HCH), microbiological indicators of MAFAnM quantity and the absence of coliform bacteria, pathogenic microflora, the developed product during the recommended period of consumption (usage) meets the established requirements of the legal framework and scientifically based needs of target consumers. Conclusion. The obtained results of provided complex experimental research showed the compliance of the developed gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition during the recommended period of consumption (usage) with certain norms and requirements. It allows recommending the developed product for further research, in particular laboratory and clinical testing of physiological efficiency of its consumption (usage).

Keywords: safety; products for enteral nutrition; hygiene norms and requirements; toxic elements; pesticides; microbiological; radiological indexes.

ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ БЕЗПЕЧНОСТІ ПРОДУКТУ ДЛЯ ЕНТЕРАЛЬНОГО ХАРЧУВАННЯ ГЕРОДІЄТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Дмитро П. Антюшко

Державний торговельно-економічний університет, вул. Кіото, 19, Київ, 02156, Україна

Анотація

Для людей із підвищеними фізичними, емоційними навантаженнями, упродовж лікувального та реабілітаційного періодів задоволення нутритивних потреб набуває особливо важливого значення. Метою статті визначено дослідження показників безпечності розробленого сухого розчинного продукту для ентерального харчування геродієтичного призначення, встановлення їх відповідності вимогам законодавчо-нормативної бази та науково обґрунтованим потребам цільових споживачів. Методи. Визначення вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr проведено методом швидкого скринінгу шляхом використання гамма-спектрометрії, афлотоксинів В1 і М1, охратоксину А – високоефективної рідинної хроматографії з флюорометричним детектуванням, токсичних елементів – атомної абсорбційної спектрометрії, пестицидів – газової хроматографії; мікробіологічні показники встановлювалися за стандартними, передбаченими лабораторними методиками. Результати. Досліджено, що за вмістом радіонуклідів (^{137}Cs і ^{90}Sr), мікотоксинів (афлотоксинів В1 і М1, охратоксину А), токсичних елементів (свинцю, кадмію, миш'яку, ртуті, міді, цинку), дихлородифенілтрихлороетану (ДДТ), ізомерів гексахлороциклогексану (ГХЦГ), мікробіологічними показниками кількість МАФАнМ і відсутність БГКП, патогенної мікрофлори розроблений продукт упродовж рекомендованого терміну споживання (використання) відповідає встановленим вимогам законодавчо-нормативної бази та науково обґрунтованим потребам цільових споживачів. Висновок. Встановлено відповідність розробленого сухого розчинного продукту для ентерального харчування геродієтичного призначення упродовж рекомендованого терміну споживання (використання) визначеним нормам і вимогам, що дають змогу рекомендувати його для подальших досліджень, зокрема лабораторної та клінічної апробації фізіологічної ефективності його споживання (використання).

Ключові слова: безпечність, продукти для ентерального харчування, гігієнічні норми та правила, токсичні елементи, пестициди, мікробіологічні, радіологічні показники.

**Corresponding author: e-mail address: danten5150@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.260382

Вступ

Однією з основних фізіологічних потреб, задоволення яких є необхідним для підтримки життєдіяльності організму, є забезпечення надходження поживних речовин. Загальновизнаним у сучасних умовах є факт, що повноцінність реалізації даного процесу потребує врахування багатьох факторів, зокрема фізіологічних і вікових особливостей, стану людини, рівня активності, умов оточуючого середовища та інших. Так, для людей із підвищеними фізичними, емоційними навантаженнями, упродовж лікувального та реабілітаційного періодів задоволення нутритивних потреб набуває особливо важливого значення [1–3]. У зв'язку з цим у сучасних умовах широко поширеною стала практика споживання (використання) продуктів для ентерального харчування, які характеризуються підвищеною харчовою, зокрема біологічною, цінністю завдяки спеціальному науково обґрунтованому складу використаних інгредієнтів [4; 5]. Незважаючи на наявність на вітчизняному ринку виробів для ентерального харчування, актуальним є питання розширення асортименту даної продукції, зокрема спеціально розробленої й орієнтованої на задоволення фізіологічних потреб людей старших вікових груп.

Беззаперечною вважається догма, що безпечність харчової продукції є найважливішим чинником, який визначає можливість її представлення на ринку та споживання. Особливої важливості та актуальності набуває її відповідність визначеним показникам щодо вмісту небезпечних забруднюючих речовин і гігієнічних критеріїв для продуктів, що орієнтовані на вживання особами з особливими метаболічними потребами [6; 7]. Загальновизнаним також є факт, що основним індикатором, що визначає придатність харчового продукту до споживання та раціональність подальших експериментальних досліджень споживних властивостей, є саме його безпечність, регламентована на законодавчо-нормативному рівні [8]. Таким чином, оцінювання відповідності передбаченим нормам обґрунтовано вважається базисним етапом у процесі встановлення раціональності подальших досліджень харчової, зокрема біологічної, цінності та можливості проведення клінічної апробації нової продукції [9–11].

Згідно з передовим міжнародним досвідом відповідальність за безпечність харчової продукції несуть виробники та оператори ринку, хоча державними органами має забезпечуватися контроль за дотриманням належних норм [12; 13]. Водночас українське нормативне регулювання в даній сфері все ще перебуває на стадії удосконалення, що обумовлює необхідність проведення наукових досліджень щодо відповідності продукції, особливо інноваційної для вітчизняного ринку, існуючим належним виробничим практикам.

Метою статті визначено дослідження показників безпечності сухого розчинного продукту, розробленого для ентерального харчування геродієтичного призначення, встановлення їх відповідності вимогам законодавчо-нормативної бази та науково обґрунтованим потребам цільових споживачів. Це, в свою чергу, буде свідчити про доцільність подальшого дослідження споживних властивостей і можливість проведення лабораторної та клінічної апробації.

Матеріали та методи

Об'єктом дослідження визначено розроблений сухий розчинний продукт, що був розроблений [14], змодельований та науково обґрунтований як виріб для ентерального харчування геродієтичного призначення для забезпечення потреб представників старших вікових груп з урахуванням особливостей їх метаболічного процесу. До складу даного виробу, що одержав назву «Реабілакт-геро», входять (%): концентрат білковий із молочної сироватки WPC 80 (25.0), мальтодекстрин монодисперсний (25.0), глюкоза (20.0), омега-3 поліненасичені жирні кислоти, одержані з морської водорості Ulkenia sp. в казеїно-крохмальній матриці (10.8), фруктоза (10.0), харчова клітковина (5.5), глутамін (2.0), метіонін (0.5), триптофан (0.3), екстракт кореню женьшеню (0.3), вітаміни, мінеральні сполуки. Передбачено, що підготовка даного виробу для споживання здійснюється шляхом розчинення порції сухої суміші (50 г) у 200 $см^3$ кип'яченої води за температури 15–40 °С (можливо додатково збільшувати кількість води до 400 $см^3$ за уподобаннями споживачів). Передбачено також, що технологічний процес виробництва запропонованого сухого розчинного продукту для ентерального харчування геродієтичного призначення

складається з наступних основних стадій: підготовка сировини, її просіювання на віброситі, тритурація компонентів, внесення яких передбачене в мікрокількостях з незначною кількістю концентрату молочного білкової сироватки, попереднє змішування одержаної суміші з амінокислотами та харчовою клітковиною, подальше внесення інших передбачених інгредієнтів для наступного підсумкового змішування.

Упродовж визначеного періоду досліджень даний виріб у сухому розчинному вигляді був упакований у пакети з алюмінієвої фольги з покриттям термолаком за ТУ У 27.4-30776684-001-2004.

Контролем було обрано найбільш поширений на українському ринку продукт Peptamen виробництва компанії "Nestle" (Швейцарія), що реалізується у жерстяних банках із пластиковою кришкою. Проведення дослідження показників безпечності даного виробу, що вже був перевірений за згаданими критеріями й має відповідні дозвільні документи на реалізацію в Україні, здійснювалося, у першу чергу, для порівняння з аналогічними значеннями розробленого продукту, визначення його споживчих характеристик.

Зберігання зразків упродовж періоду досліджень здійснювалося за нормальних умов за температури 20 ± 2 °С, відносній вологості повітря 65–70 %.

Відбирання та підготовка проб зразків продуктів здійснювалася випадковою вибіркою згідно з ДСТУ ISO 707:2002 [15].

Визначення вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у досліджених виробах проведено методом швидкого скринінгу шляхом використання гамма-спектрометрії [16] на відповідному приладі СЕГ-001 „АКП-С” – 150 (Україна) з сцинтиляційним детектором.

Представленість забруднюючої речовини афлотоксин М1 визначалася методом високоефективної рідинної хроматографії з флюорометричним детектуванням [17] з використанням рідинного хроматографа Agilent 1260 Infinity (США).

Концентрацію токсичних елементів у зразках сухих розчинних продуктів досліджено методом атомної абсорбційної спектрометрії за допомогою спектрофотометра «Shimadzu AA-7000» (Японія). Визначення вмісту свинцю (Плюмбуму), кадмію, цинку, міді (Купруму), проводилося за ДСТУ EN 14082:2019 [18], мишяку (Арсену) – за ДСТУ ISO 20280:2014 [19], ртуті (Гідраргіруму) – за ДСТУ ISO 11212-2:2004 [20].

Дослідження вмісту пестицидів в проаналізованих зразках проведено із застосуванням газового хроматографа "DIONEX DX-120" (США), оснащеного капілярною колонкою Zebron ZB-1 (США) стандартизованими методами [21; 22]. Попередньо було здійснено екстракцію даних речовин відповідним розчинником, проведено очищення цього екстракту в картриджах на хроматографічній колонці з сорбентом Florisil. Наявність пестицидів встановлювали за часом утримання, а їх кількісний вміст – за площею встановлених піків.

Відбір проб для дослідження мікробіологічних показників здійснювали згідно з ДСТУ 8051:2015 [23]. Дослідження мікробіологічної безпечності проаналізованих зразків сухих розчинних продуктів для ентерального харчування проводили на початку періоду зберігання (після виробництва) та кожні 2 місяці упродовж визначеного рекомендованого терміну (12 міс.) за показниками кількість мезофільних аеробних і факультативно анаеробних мікроорганізмів (кМАФАМ), що визначалися відповідно до ДСТУ 8446:2015 [24], відсутність патогенної мікрофлори, а саме бактерій групи кишкової палички (БГКП) (коліформ) – за ДСТУ 7140:2009 [25], Salmonella – за ISO 6579-1:2017 [26], Enterobacteriaceae – за ДСТУ ISO 21528-1:2004 [27], Staphylococcal enterotoxins (ентеротоксинів стафілокока) – за ДСТУ EN ISO 6888-3:2019 [28].

Також зразки виробів для ентерального харчування у готовому до споживання (використання) рідкому стані, підготовлені відповідно до наданих рекомендацій, були досліджені за показниками кМАФАнМ (за ДСТУ 8446:2015 [24]) і наявність у 25 г продукту бактерій Listeria monocytogenes (за ДСТУ ISO 11290-2:2003 [29].

У проведенні досліджень використано п’ятикратну повторюваність дослідів і трикратну – досліджень. Математико-статистична обробка одержаних результатів здійснена на ЕОМ з використанням програмного забезпечення *MS Excel 2016*. Визначена величина достовірності відхилення (p) не перевищує 0.05, що свідчить про значення показника точності (P) результатів більше 0.95.

Результати досліджень

Процес гармонізації вітчизняної системи регулювання безпечності харчової продукції з аналогічним процесу у ЄС, що, зокрема, передбачено Угодою про асоціацію між Україною та Європейським Союзом, і є причиною досить значних змін у законодавчо-нормативній базі. Згідно з практикою ЄС передбачено, що для продукції, яка є особливо важливою для населення, мають впроваджуватися технічні регламенти, хоча в Україні даного документу щодо харчових продуктів для спеціальних медичних цілей, до якої відносяться вироби для ентерального харчування, наразі не прийнято.

Зважаючи на це, на основі детального аналізу різних існуючих у сучасній практиці норм науково обґрунтовано та досліджено показники безпечності розробленого продукту для ентерального харчування геродієтичного призначення в передбаченому для реалізації сухому розчинному та готовому для безпосереднього споживання (використання) рідкому стані. виявлення закономірностей їх зміни.

У результаті проведеного аналізу чинної законодавчо-нормативної бази, регламентуючої вимоги безпечності харчових продуктів для спеціальних медичних цілей, яка переважно гармонізована з відповідною у ЄС, встановлено, що основними документами у даній сфері є: Закон України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» [30], накази Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Державних гігієнічних нормативів «Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді» [31], «Про затвердження Державних гігієнічних правил і норм «Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах» [32], «Про затвердження Мікробіологічних критеріїв для встановлення показників безпечності харчових продуктів» [33], а для тих, що у своєму складі містять молочні інгредієнти – накази Міністерства аграрної політики та продовольства України «Про затвердження Вимог до безпечності та якості молока і молочних продуктів» [34] та Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Показників безпечності харчових продуктів «Максимальні межі (рівні) залишків діючих речовин ветеринарних препаратів у харчових продуктах тваринного походження» [35].Виявлено відсутність єдиного комплексного підходу до встановлення норм щодо безпечності продукції даної асортиментної групи, причому визначено, що більш вимогливі критерії закономірно передбачено для харчових продуктів для спеціальних медичних цілей, призначених для дітей грудного віку (молодше 6 місяців) та дітей раннього віку.

Варто також відзначити, що раніше вимоги до безпечності виробів, що аналізуються, встановлювалися Наказом Міністерства агропромислового комплексу України «Про затвердження Обов'язкового мінімального переліку досліджень сировини, продукції тваринного та рослинного походження, комбікормової сировини, комбікормів, вітамінних препаратів та ін., які слід проводити у державних лабораторіях ветмедицини і за результатами яких видається ветсвідоцтво (Ф-2)» [36], що нині втратив чинність, проте нормував досліджувані критерії на більш високому рівні й тому певні його критерії використовувалися в якості норм у проведенні даних досліджень.

Законом України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» [30], зокрема розділом VII, визначено загальні гігієнічні вимоги щодо поводження з харчовими продуктами, у тому числі до потужностей, приміщень, де здійснюється обробка та переробка, транспортних засобів, обладнання, інвентарю, поводження з харчовими відходами, постачання води, гігієни персоналу, власне харчових продуктів та їх пакування.

Для встановлення відповідності вмісту у розробленому сухому розчинному продукті радіонуклідів (^{137}Cs і ^{90}Sr) та афлотоксину М1 було проведено відповідні дослідження, результати яких наведено в табл. 1.

На основі одержаних результатів встановлено, що за вмістом визначених радіонуклідів розроблений виріб відповідає гігієнічним вимогам вітчизняного законодавства [31]. Встановлено, що за вмістом ^{137}Cs переважає контрольний зразок, а ^{90}Sr – розроблений продукт. Дана кількісна відмінність, яка варіює в межах похибки, пояснюється компонентним складом, зокрема тим, що близько 25 % запропонованого виробу становить концентрат білковий молочної сироватки WPC-80. Результати проведеного аналізу концентрації афлотоксину М1, що нормується [32], дозволяють констатувати відсутність у досліджених сухих розроблених продуктах цієї речовини.

Table 1

The content of radionuclides and aflocotoxin M1 in dry soluble products for enteral nutrition

Таблиця 1

Вміст радіонуклідів і афлотоксину М1 у сухих розчинних продуктах для ентерального харчування

P ≥ 0.95; n = 15

Забруднююча речовина, од. вим.	Максимально допустимий рівень	Вміст у продуктах	
		Контроль	Розроблений продукт
Радіонукліди:			
^{137}Cs, Бк/кг	500.0	7.06±0.36	6.73±0.32
^{90}Sr, Бк/кг	100.0	3.24±0.23	3.48±0.21
Афлотоксин М1, мкг/кг	0.025	Не виявлено	Не виявлено

Досить важливим показником, що визначає безпечність харчової продукції, є вміст важких металів. Діючою нині нормативно-правою базою їх вміст у досліджуваній групі виробів чітко не регламентується, проте встановлювався попередньо. З метою визначення відповідності загальновизнаним потребам цільової категорії споживачів даної продукції у безпечності було проведено дослідження концентрації цих забруднюючих речовин, відповідно діючим раніше нормам [36] (табл. 2).

Table 2

The content of toxic elements in dry soluble products for enteral nutrition

Таблиця 2

Вміст токсичних елементів у сухих розчинних продуктах для ентерального харчування

P ≥ 0.95; *n* = 15

Токсичний елемент	Допустимий рівень, мг/кг, не більше	Вміст у продуктах, мг/кг	
		Контроль	Розроблений продукт
Свинець	0.05	0.018	0.017
Кадмій	0.03	0.007	0.006
Арсен	0.05	0.006	0.007
Ртуть	0.005	Сліди	
Мідь	1.0	0.02229±0.001	0.017±0.001
Цинк	5.0	2.859±0.011	3.426±0.012

Виходячи з результатів проведених досліджень, встановлено відповідність критеріям безпечності щодо вмісту токсичних елементів, визначеним на законодавчому рівні [36]. Це також свідчить, що запропонований продукт не буде перевищувати передбачений рівень ризику накопичення досліджених токсичних елементів в організмі й викликати пов'язані з цим захворювання.

Досліджено, що розроблений сухий розчинний виріб геродієтичного призначення порівняно з контрольним зразком характеризується нижчим вмістом свинцю (на 5.8 %), кадмію (на 16.7 %), міді (на 29.4 %). Втім, запропонований товар містить більше арсену (на 16.7 %) та цинку (на 16.5 %), який також вважається природним антиоксидантом.

Іншим досить важливим показником, що визначає безпечність харчової продукції, є вміст пестицидів. Для встановлення відповідності існуючим критеріям [29], згідно з якими для досліджуваної групи продукції нормується вміст дихлородифенілтрихлороетану (ДДТ) і гексахлороциклогексану (ГХЦГ) γ-ізомеру, було проведено наступні дослідження (Табл. 3).

Table 3

The content of pesticides in dry soluble products for enteral nutrition

Таблиця 3

Вміст пестицидів у сухих розчинних продуктах для ентерального харчування

P ≥ 0.95; *n* = 15

Зразки	Пестицид	Допустимий рівень, мг/кг, не більше	Вміст, мг/кг
Розроблений продукт	ДДТ	0.05	0.0103
	ГХЦГ α-ізомер	Не нормується	0.0116
	ГХЦГ β-ізомер	Не нормується	0.0024
	ГХЦГ γ-ізомер	0.05	0.0128
Контроль	ДДТ	0.05	0.0114
	ГХЦГ α-ізомер	Не нормується	0.0124
	ГХЦГ β-ізомер	Не нормується	0.0029
	ГХЦГ γ-ізомер	0.05	0.0133

Ґрунтуючись на результатах проведених досліджень вмісту у виробах визначених пестицидів, підтверджено їх належний рівень безпечності, зокрема щодо відповідності нормативно визначеним допустимим рівням вмісту ДДТ і ГХЦГ γ-ізомеру. Встановлено, що за концентрацією досліджених хімічно активних сполук розроблений сухий розчинний продукт характеризується нижчими значеннями порівняно з контрольним виробом, у першу чергу, за рахунок використаних сировинних інгредієнтів рослинного походження.

Одним із ключових факторів забезпечення безпечності харчових виробів, особливо продуктів для спеціальних медичних цілей, є дотримання норм щодо кількісного та якісного складу їх мікрофлори [37–39]. Для встановлення відповідності зразків сухих розчинних виробів загальновизнаним критеріям безпечності споживання було проведено дослідження їх мікробіологічних показників (табл. 4).

Table 4

The microbiological indexes of safety of dry soluble products for enteral nutrition

Таблиця 4

Мікробіологічні показники безпечності сухих розчинних продуктів для ентерального харчування

P ≥ 0.95; n = 15

Показник	Допустимий рівень, не більше	Термін зберігання, міс.	Контроль	Розроблений продукт
Мезофільні аеробні та факультативно анаеробні мікроорганізми (МАФАнМ), КУО/г	Не більше $5\cdot10^4$	на початку (І міс.) 0	$8.1\cdot10^2$	$7.8\cdot10^2$
		2	$8.8\cdot10^2$	$8.5\cdot10^2$
		4	$9.8\cdot10^3$	$9.4\cdot10^2$
		6	$1.3\cdot10^3$	$1.2\cdot10^3$
		8	$1.9\cdot10^3$	$1.6\cdot10^3$
		10	$2.6\cdot10^3$	$2.1\cdot10^3$
		12	$3.3\cdot10^3$	$3.0\cdot10^3$
Бактерії групи киш-кової палички (БГКП) (коліформи), в 0.1 г	Не допускаються	Не виявлено		
Патогенні мікроорганізми, зокрема роду Salmonella, в 25 г				
Бактерії Enterobacter sakazakii, в 10 г				
Бактерії Staphylococcal enterotoxins (ентеротоксини стафілокока), в 25 г				

За результатами проведених досліджень визначено, що за мікробіологічними показниками досліджені сухі розчинні вироби відповідають визначеним вимогам [33–36], зокрема відсутністю патогенної мікрофлори, упродовж усього рекомендованого періоду зберігання, що свідчить про раціональний вибір сировинних компонентів, дотримання належних умов виробництва, пакування та зберігання. Доречно відзначити, що кількість МАФАнМ в обох продуктах в процесі зберігання зростала поступово, до того ж більш динамічно – наприкінці досліджуваного терміну (для розробленого продукту даний показник підвищився майже в 3.5 рази)

Також було проведено дослідження відповідності розробленого продукту визначеним нормативним вимогам [27; 28; 30] за мікробіологічними показниками безпечності у готовому для споживання (використання) рідкому стані (Табл. 5).

На основі одержаних даних визначено, що за кількістю МАФАнМ, КУО/г розроблений продукт в готовому для споживання (використання) рідкому стані відповідає вимогам, і за кількістю МАФАнМ кращий порівняно з контрольним зразком (у межах 7 %), що обумовлено вищою концентрацією даних бактерій у вихідній сухій суміші. Також проведене дослідження засвідчило відсутність у проаналізованих зразках бактерій Listeria monocytogenes, що не допускаються в 25 г виробу в рідкому підготовленому вигляді.

Table 5

The microbiological indexes of safety of products for enteral nutrition in ready for consumption (usage) the liquid state

Таблиця 5

Мікробіологічні показники безпечності продуктів для ентерального харчування в готовому для споживання (використання) рідкому стані

P ≥ 0.95; n = 15

Показник	Допустимий рівень, не більше	Контроль	Розроблений продукт
Мезофільні аеробні та факультативно анаеробні мікроорганізми (МАФАнМ), КУО/г	Не більше $5 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$
Бактерії Listeria monocytogenes, в 25 г	Не допускаються	Не виявлено	

Висновки

Виходячи з результатів проведених комплексних експериментальних досліджень показників безпечності встановлено, що розроблений сухий розчинний продукт упродовж рекомендованого терміну споживання (використання) відповідає встановленим вимогам законодавчо-нормативної бази та науково обґрунтованим потребам цільових споживачів, зокрема щодо вмісту радіонуклідів і мікотоксинів, токсичних елементів, передбачених пестицидів, кількісним і якісним складом мікрофлори, зокрема патогенної. Це, в свою чергу, забезпечує основу та визначає придатність до подальшого експериментального дослідження споживних властивостей продукту, зокрема рівня задоволення потреб цільової категорії споживачів, можливість проведення його апробації.

Перспективами подальших досліджень є дослідження властивостей розробленого продукту, лабораторна та клінічна апробація фізіологічної ефективності його споживання (використання), що дасть змогу віднести його визначеної законодавством [30] групи «харчових продуктів для спеціальних медичних цілей».

References

[1] Dresen, E., Weißbrich, C., Fimmers, R., Putensen, C., Stehle, P. (2021). Medical high-protein nutrition therapy and loss of muscle mass in adult ICU patients: A randomized controlled trial. *Clin Nutr. 40*(4), 1562-1570. doi: 10.1016/j.clnu.2021.02.021

[2] Ojo, O., Brooke, J. (2014). Evaluation of the role of enteral nutrition in managing patients with diabetes: a systematic review. *Nutrients. 6*(11), 5142-52. doi: 10.3390/nu6115142

[3] Norman, K., Haß, U., Pirlich, M. (2021). Malnutrition in Older Adults—Recent Advances and Remaining Challenges, *Nutrients, 13*(8), 2764. doi: 10.3390/nu13082764

[4] Doley, J. (2022). Enteral Nutrition Overview, *Nutrients*, *14*(11), 2180. https://doi.org/10.3390/nu14112180

[5] Antiushko, D., Bozhko, T., Shapovalova, N., Fil, M., Brovenko, T., Tolok, G., Antonenko, A., Gyrka, O., Bodak, M., Bezruchko, L. (2021). Nutritional value of a dry soluble gerodietetic product for enteral nutrition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5* (11(113)), P. 35–42. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.240175

[6] Fung, F., Wang, H.S., Menon, S. (2018). Food safety in the 21st century. *Biomed J. 41*(2), 88–95. doi: 10.1016/j.bj.2018.03.003

[7] Barnes, J., Whiley, H., Ross, K., Smith, J. (2022). Defining Food Safety Inspection. *Int J Environ Res Public Health. 19*(2), 789. doi: 10.3390/ijerph19020789

[8] Gizaw, Z. (2019). Public health risks related to food safety issues in the food market: a systematic literature review. *Environ Health Prev Med., 24*(1), 68. doi: 10.1186/s12199-019-0825-5

[9] Mohamed, E.O., Keaveney, E., Patel, A., Abdelmagid, M.G., Patel, I., Patel, J., Hurt, R.T., Mundi, M.S. (2022). Usability of a Novel Enteral Feeding System: A Summative Study. *Med Devices (Auckl). 15*, 253–262. doi: 10.2147/MDER.S367100

[10] Cahill, N.E., Murch, L., Cook, D., Heyland, D.K. Canadian Critical Care Trials Group. (2014). Implementing a multifaceted tailored intervention to improve nutrition adequacy in critically ill patients: results of a multicenter feasibility study. *Crit Care, 18*(3), R96. doi: 10.1186/cc13867

[11] Eusebi, P. (2013). Diagnostic accuracy measures. *Cerebrovasc Dis. 36*(4), 267–72. doi: 10.1159/000353863

[12] Rucker, R.B., Rucker, M.R. (2016). Nutrition: ethical issues and challenges. *Nutr Res., 36*(11), 1183–1192. doi: 10.1016/j.nutres.2016.10.006

[13] Kesavan, P., Dy, C.J. (2020). Impact of Health Care Reform on Technology and Innovation. *Hand Clin., 36*(2), 255–262. doi: 10.1016/j.hcl.2020.01.008

[14] Pritulska N.V., Karpenko P.O., Antjushko D.P., Gavalko Ju.V.. (2017). Ukraine Patent No. 116754. Kyiv, Ukraine.

[15] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2002). [Milk and dairy products. Sampling guidelines]. (DSTU ISO 707:2002). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[16] ISO 19581:2017(en). Measurement of radioactivity — Gamma emitting radionuclides — Rapid screening method using scintillation detector gamma-ray spectrometry. https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:19581:ed-1:v1:en

[17] National Standardization Body of Ukraine (2010). [Milk and milk powder. Determination of the content of

aflatoxin M1. Purification by the method of immunoaffinity chromatography and determination by the method of high-performance liquid chromatography] (DSTU ISO 14501/IDF 171:2009 (ISO 14501/IDF 171:1998, IDT) . Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine. (in Ukrainian).

[18] National Standardization Body of Ukraine (2020). [Food products. Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium content by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing]. (DSTU EN 14082:2019 (EN 14082:2003, IDT)). Kyiv, SE «UkrNDNTS» (in Ukrainian).

[19] National Standardization Body of Ukraine (2015). [Soil quality. Determination of arsenic, antimony and selenium in soil extracts by royal vodka by electrothermal or hydride-forming atomic absorption spectrometry]. (DSTU ISO 20280:2014 (ISO 20280:2007, IDT). Kyiv, SE «UkrNDNTS» (in Ukrainian).

[20] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2005). [Starch and derived products. Content of heavy metals. Part 2. Determination of mercury content by atomic absorption spectrometry (DSTU ISO 11212-2:2004). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[21] CEN/TS 17743:2022. Foodstuff – Determination of Pesticide Residues by Ethyl Acetate Extraction Using GC- and LC-MS/MS (SweEt). https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/a4f00c73-8871-4c51-9d2f-9ff78e102955/cen-ts-17743-2022

[22] ISO 3890-2:2009(en). Milk and milk products — Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides) — Part 2: Test methods for crude extract purification and confirmation. https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3890:-2:ed-2:v1:en

[23] National Standardization Body of Ukraine (2016). [Food products. Sampling methods for microbiological analyzes]. (DSTU 8051:2015). Kyiv, SE «UkrNDNTS» (in Ukrainian).

[24] National Standardization Body of Ukraine (2016). [Food products. Methods for determining the quantity of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms]. (DSTU 8446:2015). Kyiv, SE «UkrNDNTS» (in Ukrainian).

[25] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2010). [Milk and dairy products. The method of counting the number of coliforms and E. coli (E. coli) using plates]. (DSTU 7140:2009). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[26] ISO 6579-1:2017 (en). Microbiology of the food chain — Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of Salmonella — Part 1: Detection of Salmonella spp. https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6579:-1:ed-1:v1:en

[27] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2005). [Microbiology of food and animal feed. Horizontal method of detection and counting of enterobacteria (Enterobacteriaceae). Part 1. Detection and enumeration by MPN technique with pre-enrichment]. (DSTU 21528-1:2004). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[28] National Standardization Body of Ukraine (2020). [Microbiology of food and animal feed. Horizontal method of counting coagulase-positive staphylococci (Staphylococcus aureus and other species). Part 3. Detection and MPN-technique for small numbers]. (DSTU EN ISO 6888-3:2019). Kyiv, SE «UkrNDNTS» (in Ukrainian).

[29] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2004). [Microbiology of food and animal feed. Horizontal method of detection and counting of Listeria monocytogenes. Part 2. Method of calculation]. (DSTU ISO 11290-2:2003). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[30] Law of Ukraine «On the Basic Principles and Requirements for Food Safety and Quality» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/771/97-%D0%B2%D1%80#Text

[31] Order of the Ministry of Health of Ukraine «On Approval of the State Hygienic Standards «Permissible Levels of ^{137}Cs and ^{90}Sr Radionuclides in Food and Drinking Water» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0845-06#Text

[32] Order of the Ministry of Health of Ukraine «On Approval of the State Hygienic Rules and Norms «Regulations of Maximum Levels of Certain Contaminants in Food Products» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0774-13#Text

[33] Order of the Ministry of Health of Ukraine «On the Statement of Microbiological Criteria for Establishment of Indicators of Safety of Foodstuff» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1321-12#Text

[34] Order of the Ministry of Agrarian Policy and Food of Ukraine «On Approval of the Requirements for Safety and Quality of Milk and Dairy Products» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0593-19#Text

[35] Order of the Ministry of Health of Ukraine «On the Statement of Indicators of Safety of Foodstuff «Maximum Limits (Levels) of the Remains of Active Substances of Veterinary Drugs in Foodstuff of an Animal Origin» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0042-20#Text

[36] Order of the Ministry of Agriculture Of Ukraine «On the Statement of the Mandatory Minimum List of Researches of Raw Materials, Products of an Animal and Vegetable Origin, Compound Feed Raw Materials, Compound Feeds, Vitamin Preparations, etc. which should be carried out in State Laboratories of Veterinary Medicine and Following which Results the Veterinary Certificate (F-2) Is Issued» https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0761-98#Text

[37] Thibault, R., Abbasoglu, O., Ioannou, E., Meija, L., Ottens-Oussoren, K., Pichard, C., Rothenberg, E., Rubin, D., Siljamäki-Ojansuu, U., Vaillant, M.F., Bischoff, S.C. (2021). ESPEN guideline on hospital nutrition. *Clin Nutr. 40*(12), 5684–5709. doi: 10.1016/j.clnu.2021.09.039

[38] Albuquerque, T.G., Bragotto, A., Costa, H.S. (2022). Processed Food: Nutrition, Safety, and Public Health. *Int. J. Environ Res. Public Health., 19*(24), 16410. doi: 10.3390/ijerph192416410

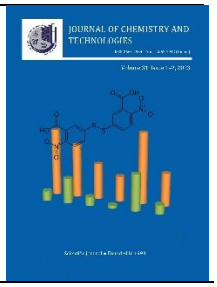
[39] Thibault, R., Abbasoglu, O., Ioannou, E., Meija, L., Ottens-Oussoren, K., Pichard, C., Rothenberg, E., Rubin, D., Siljamäki-Ojansuu, U., Vaillant, M.F., Bischoff, S.C. (2021). ESPEN guideline on hospital nutrition. *Clin Nutr.*, 5684–5709. doi: 10.1016/j.clnu.2021.09.039

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 279-288

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 66.011

MODELING OF THE ADSORPTIVE WATER REMOVAL FROM DICHLOROMETHANE USING THE ASPEN ADSORPTION PROGRAM: DESORPTION STAGE

Michael A. Podzharsky

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

Received 12 May 2023; accepted 30 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The purpose of this study is to investigate the water desorption stage in the technological process of dichloromethane dehydration and to provide recommendations on the choice of a desorption agent and optimal conditions for its use. The author performed computer modeling in the Aspen Adsorption program, which provided data for comparing the efficiency of using nitrogen and dichloromethane vapor as desorbing agents. The study showed that the use of dichloromethane vapor is characterized by significantly higher energy consumption than the use of nitrogen. This is primarily due to the large amount of energy required to vaporize dichloromethane before it is introduced into the column. In addition, the endothermic nature of the process causes the dichloromethane vapor to condense and form a liquid layer in the column, which increases the desorption time. Therefore, from a technological point of view, nitrogen is a more acceptable desorbing agent than dichloromethane, and desorption should be carried out at temperatures not lower than 80 °C.

Keywords: solvent technology, dehydration process, adsorption; dichloromethane; zeolites; process modeling of chemical technology; Aspen Adsorption; design of processes and apparatus for chemical production.

МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНОГО ВИДАЛЕННЯ ВОДИ З ДИХЛОРМЕТАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОГРАМИ ASPEN ADSORPTION: СТАДІЯ ДЕСОРБЦІЇ

Михайло А. Поджарський

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

Анотація

За допомогою програми Aspen Adsorption проведено комп'ютерне моделювання стадії десорбції води технологічного процесу зневоднення дихлорметану. Моделювання дозволило отримати дані для порівняння ефективності використання азоту та парів дихлорметану як десорбуючих агентів. Дослідження показало, що використання парів дихлорметану супроводжується значно вищими енерговитратами, ніж у випадку азоту, в першу чергу через велику енергію, необхідну для випаровування дихлорметану перед його подачею в колону. Крім того, ендотермічний характер процесу призводить до того, що пари дихлорметану, конденсуючись, утворюють в колоні рідкий шар, що збільшує час десорбції. Тому з технологічної точки зору азот є більш прийнятним десорбуючим агентом, ніж пари дихлорметану, а десорбцію слід проводити за значень температури не нижче 80 °C.

Ключові слова: технологія розчинників; процес зневоднення; адсорбція; дихлорметан; цеоліти; моделювання процесів хімічної технології; Aspen Adsorption; проектування процесів і апаратів хімічних виробництв.

**Corresponding author: e-mail address: podzharsky@ua.fm*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.279050

Вступ

Сучасні комп'ютерні засоби надають широкі можливості для моделювання більшості процесів хімічної технології, проєктування як окремих процесів і апаратів, так і цілих виробництв [1–4]. Це стосується також технології адсорбційного зневоднення органічних розчинників [5–9]. У статті [10] описана запропонована автором методика розрахунку адсорбера з нерухомим шаром зернистого адсорбенту для видалення води з дихлорметану, яка заснована на моделюванні процесу у програмі Aspen Adsorption [11; 12]. Створена і досліджена комп'ютерна модель адсорбційної колони, заповненої цеолітом, в якій відбувається перша стадія технологічного процесу – адсорбція води, показане застосування розробленої моделі для проєктування промислових адсорберів. Дана стаття є продовженням тієї роботи. В ній розглядається наступна стадія технологічного процесу – десорбція адсорбованої на цеоліті води.

Як показують дослідження [13–15], десорбція – не менш складний процес, ніж адсорбція, і його організація потребує відповідального підходу. Необхідно створювати умови, протилежні умовам адсорбції: підвищувати температуру сорбенту і/або знижувати парціальний тиск сорбату в газовій фазі. Останнє можна зробити створенням вакууму або пропусканням через сорбент потоку інертного газу.

На практиці сорбент продувають гарячим десорбційним агентом, яким може бути газ або пара, що з ним не взаємодіє [16–19]. Десорбційний агент одночасно надає необхідну теплоту і розбавляє газове середовище, знижуючи парціальний тиск сорбату. Для додаткового нагріву і зменшення втрат тепла із шару сорбенту доцільно обладнати адсорбер теплообмінною сорочкою, в яку подавати гарячий теплоносій.

Наразі пропонуються також інші способи створення необхідних для десорбції умов, наприклад, проводити цей процес під дією мікрохвильового випромінювання [20–21].

В процесі організації десорбції, як, власне, і адсорбції, слід ураховувати вплив теплового ефекту. В деяких випадках він настільки великий, що навіть може бути використаний для створення термохімічних накопичувачів енергії [22]. В адсорбційній колоні він може обумовлювати значні температурні градієнти, які суттєво впливатимуть на хід технологічного процесу.

Зазвичай роль десорбуючого агенту виконує повітря, водяна пара або інертний газ, частіше – азот [23–25], який є доступним і дешевим. У деяких випадках, щоб не залучати у виробництво додатковий розхідний матеріал, десорбцію проводять парою того ж розчинника, який зневоднюють. Так, для зневоднення дихлорметану десорбцію пропонують проводити парою того ж дихлорметану [5; 23]. Однак виникають деякі сумніви щодо ефективності такої альтернативи інертному газу, бо в цьому випадку є необхідність витрачати досить велику кількість енергії на перетворення рідкого дихлорметану на пару, яка до того ж здатна конденсуватися в адсорбері прямо під час технологічного процесу.

Проєктуючи стадію десорбції, як і складову будь-якого хіміко-технологічного процесу, ставлять за мету забезпечити її малу тривалість за мінімально можливих матеріальних та енергетичних витрат. Досягти цього можна, зокрема, шляхом правильного вибору десорбуючого агенту.

Мета цієї роботи – за допомогою раніше розробленої методики [10] шляхом проведення комп'ютерних експериментів з використанням програми Aspen Adsorption дослідити технологічну стадію десорбції води та надати рекомендації щодо вибору десорбуючого агенту й оптимальних умов його застосування.

Задачі роботи: провести серії комп'ютерних експериментів по десорбції води з поверхні цеоліту 3А за допомогою азоту і пари дихлорметану, шляхом порівняння результатів визначити переваги та недоліки використання цих речовин.

Методика дослідження

Використана програма Aspen Adsorption V10 програмного пакета aspenONE. В експериментах застосована найпростіша схема газової адсорбції у динамічному режимі на основі одношарового адсорбера. Об'єкт моделювання – колона з боросилікатного скла з товщиною стінки 3 мм, що заповнена цеолітом 3А. Колона має теплообмінну сорочку, через яку прокачується гаряча вода. Початковий вміст води в цеоліті відповідає його насиченню в експериментах з рідинної адсорбції, описаних в статті [10]. Базові параметри моделі, вихідні дані та методика розрахунків наведені там же. Відмінність

полягає у величинах фізичних властивостей десорбуючих агентів, які визначалися з урахуванням температури.

Були зроблені припущення, що ізотерми адсорбції та десорбції води збігаються, кінетика десорбції води з цеоліту в середовищах дихлорметану та азоту однакова, обидва десорбційні агенти ніяк не взаємодіють з цеолітом.

Прийнято, що перед початком експерименту колона заповнена десорбуючим агентом, а теплообмінна сорочка – водою. Температура в колоні та сорочці дорівнює початковій температурі, з якою десорбуючий агент надходить в колону під час десорбції. З початком експерименту вмикається потік десорбуючого агенту з заданою об'ємною витратою. Витрата гарячої води, яку подавали в теплообмінну сорочку, підбиралася мінімально необхідною для того, щоб температура газової фази в колоні не падала нижче 40 °C, оскільки це температура конденсації дихлорметану.

Протягом експерименту контролювали температуру у колонні та концентрацію водяної пари у газовій фазі на виході з неї (дані отримували з вкладки програми B1.Layer(1).Results Table). Кінцем стадії десорбції вважали момент часу, коли похідна зміни концентрації водяної пари на виході з колони досягала значення мінус 0.002 моль/с².

По закінченню експерименту розраховували:

– кількість десорбуючого агенту, витраченого за час десорбції:

$$m_{d.a.} = F_{d.a.} M \tau_{desorb.} 3600, \text{ кг};$$

– кількість обігрівальної води, витраченої за час десорбції:

$$m_w = F_w \tau_{desorb.} 3600, \text{ кг};$$

– теплота, витрачена на нагрів десорбуючого агенту до початкової температури перед подачею в колону:

дихлорметану $Q_{d.a.} = F_{d.a.} M [r_{CH2Cl2} + C_{CH2Cl2}(t_{desorb.} - t_{env.})] \tau_{desorb.} 3600$, кДж;
азоту $Q_{d.a.} = F_{d.a.} M C_{N2}(t_{desorb.} - t_{env.}) \tau_{desorb.} 3600$, кДж;

– теплота, витрачена на нагрів обігрівальної води:

$$Q_w = F_w C_{H2O}(t_{desorb.} - t_{env.}) \tau_{desorb.} 3600, \text{ кДж}$$

– енергія, витрачена на прокачування десорбуючого агенту через колону:

$$W_{d.a.} = \frac{m_{d.a.}}{M} \frac{22.4(273{,}15 + t_{desorb.})}{273.15} \Delta p;$$

– сумарні енерговитрати:

$$E_{desorb.} = Q_{d.a.} + Q_w + W_{d.a.}, \text{ кДж};$$

де $F_{d.a.}$ – потік десорбуючого агенту, кмоль/с; M – молярна маса десорбуючого агенту, кг/кмоль; $\tau_{desorb.}$ – тривалість десорбції, год; F_w – потік обігрівальної води, кг/с; r_{CH2Cl2} – теплота пароутворення дихлорметану, кДж/кг; C_{CH2Cl2} , C_{N2} і C_{H2O} – масові теплоємності дихлорметану, азоту і води, кДж/(кг К); $t_{desorb.}$ – початкова температура десорбуючого агенту, °C; $t_{env.}$ = 22 °C – температура оточуючого середовища; Δp – падіння тиску на колонні (дані з вкладки програми B1.Layer(1).Results Table), кПа.

Проводилися комп'ютерні експерименти зі колонами висотою 0.8 м, діаметром 0.031, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 м і щільністю потоку десорбуючого агенту 0.0074, 0.0148, 0.0297, 0.0593, 0.1186 кмоль/с на 1 м² перетину колони (відповідно 0.625, 1.25, 2.5, 5.0, 10.0 кг/с дихлорметану на 1 м² перетину колони).

Всього проведено 125 експериментів з дихлорметаном і 125 – з азотом.

Результати та їх обговорення

Тепловий ефект адсорбції визначає кількість теплоти, яка виділяється в ході адсорбції води на цеоліті, і еквівалентну їй кількість теплоти, що поглинається під час десорбції. Як було встановлено раніше [10], виділення теплоти під час адсорбції приводить до утворення в колоні «гарячої точки», яка рухається разом з працюючим шаром. Проведені експерименти показали, що, подібно до цього, під час десорбції води внаслідок поглинання теплоти в колоні теж утворюється «холодна точка», яка рухається з працюючим шаром. Як це відбувається, видно на рис. 1. Зниження температури газової фази починається з початком руху десорбуючого агенту через колону. «Глибина падіння» визначається величиною теплового ефекту адсорбції та умовами теплообміну між вмістом колони та обігрівальною водою в теплообмінній сорочці, зокрема витратою цієї води та втратами теплоти з сорочки в оточуюче середовище.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 279-288

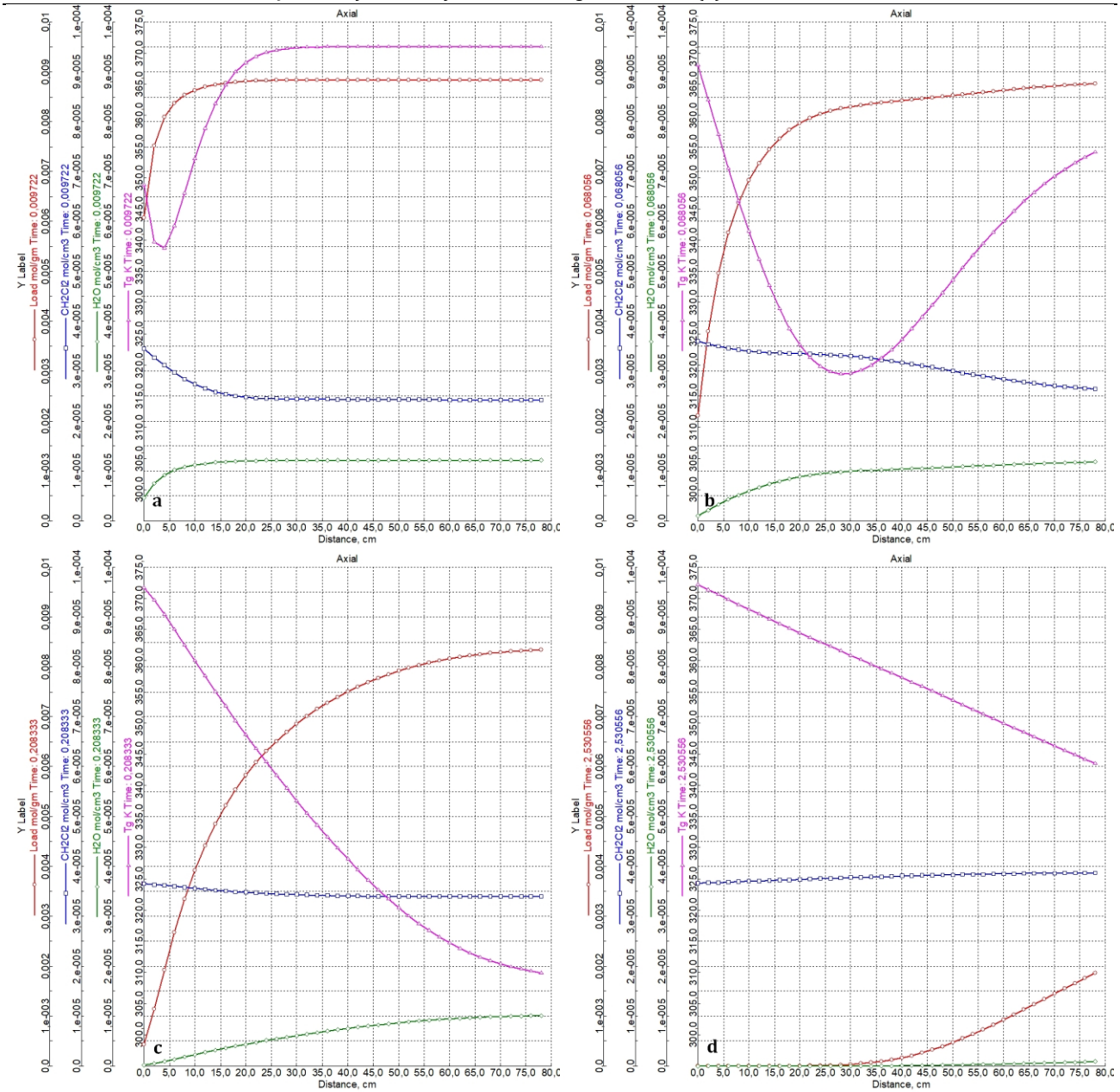


Fig. 1. The dynamics of dichloromethane and water concentration in the gas phase, water content in zeolite, and temperature along the axis of a 31 mm diameter column. DCM vapor flow rate of $5.59 \cdot 10^{-6}$ kmol/s, initial temperature is 100 °C. Desorption time: a – 35 s; b – 3.6 min; c – 12.5 min; d – 2.5 hr

Рис. 1. Динаміка концентрації дихлорметана і води в газовій фазі, вмісту води в цеоліті, температури по осі колони діаметром 31 мм. Витрата пари ДХМ $5.59 \cdot 10^{-6}$ кмоль/с, початкова температура 100 °С. Час десорбції: a – 35 с; b – 3.6 хв; c – 12.5 хв; d – 2.5 год

Перед фронтом працюючого шару, де десорбція ще не почалася, вміст води у цеоліті та рівноважна йому кількість водяної пари у газовій фазі великі. Після проходу працюючого шару вони знижуються до незначних величин.

У процесі руху працюючого шару по колоні температура «холодної точки» знижується, що обумовлено швидшим витрачанням енергії на видобуток водного сорбату з поверхні сорбенту у газову фазу, ніж доставка теплоти від обігрівальної води через стінку колони та масу цеоліту. Ця температура приймає мінімальне значення, коли «холодна точка» досягає виходу з колони. За працюючим шаром, де десорбція припиняється, тепловий баланс зміщується в бік доставки теплоти із теплообмінної сорочки, тому температура підвищується. Після десорбування всієї води температурний профіль визначається втратами теплоти в оточуюче середовище.

Витрата обігрівальної води у всіх експериментах підбиралася так, щоб температура газової фази не падала нижче 40 °С біля виходу з колони – там, де температура «холодної точки» зазвичай найнижча. В частині експериментів

спостерігалося короткочасне падіння температури нижче 40 °C на вході в колону та у її першій половині (рис. 2). Там швидкість десорбції та, відповідно, поглинання теплоти настільки великі, що в даних умовах експерименту кількості теплоти від обігрівальної води недостатньо, щоб вберегти від переохолодження області, близької до осі колони. Повз невеликий час – кілька хвилин – температура все ж підіймалася і далі все відбувалося, як в дослідах, де цей ефект не спостерігався.

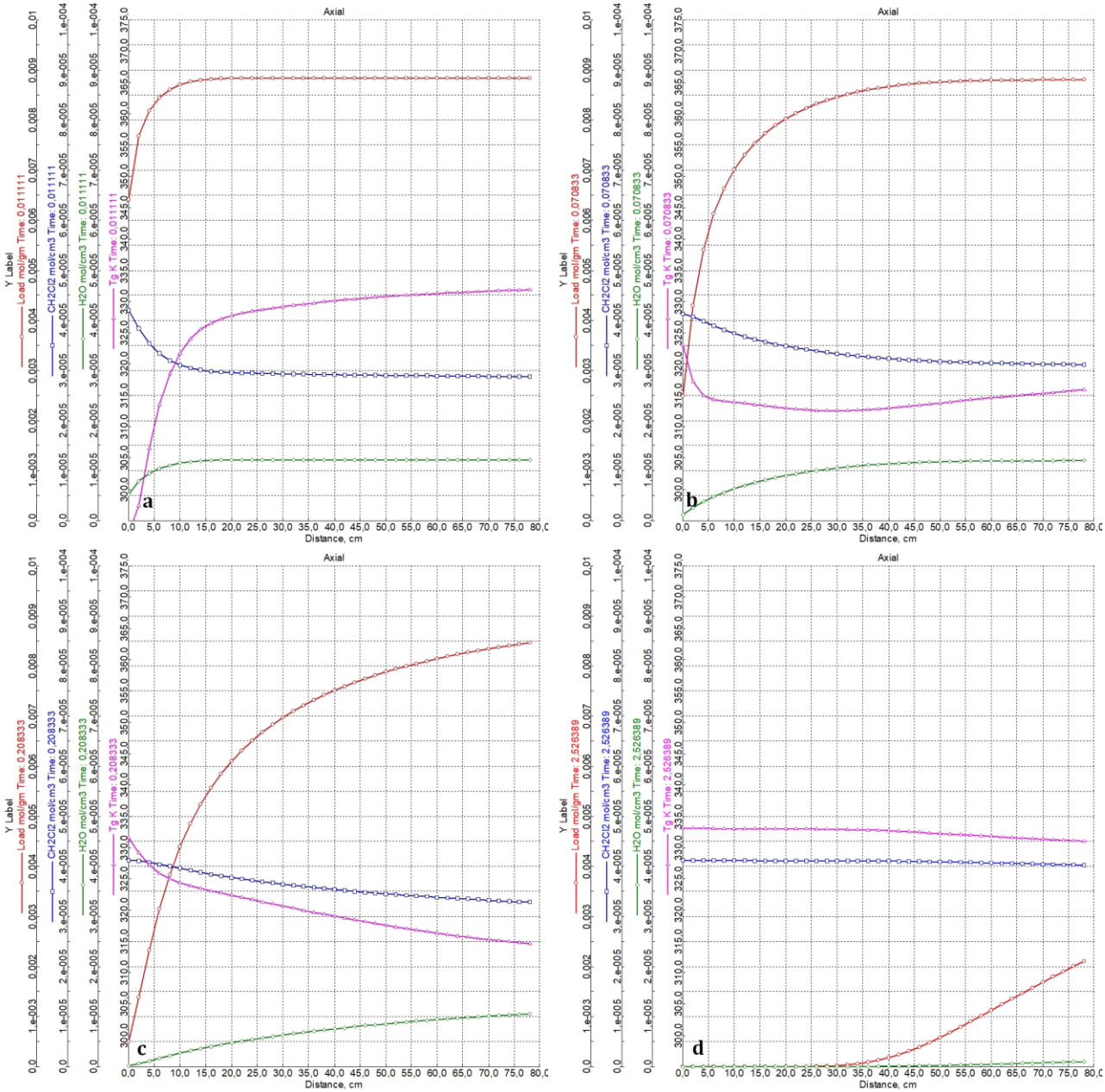


Fig. 2. The dynamics of dichloromethane and water concentration in the gas phase, water content in zeolite, and temperature along the axis of a 500 mm diameter column. DCM vapor flow rate of 1,45·10^{-3} kmol/s, initial temperature is 60 °C. Desorption time: a – 40 s; b – 4,25.6 min; c – 12.5 min; d – 2.5 hr
Рис. 2. Динаміка концентрації дихлорметану і води в газовій фазі, вмісту води в цеоліті, температури по осі колони діаметром 500 мм. Витрата пари ДХМ 1.45·10^{-3} кмоль/с, початкова температура 60 °C. Час десорбції: a – 40 с; b – 4.25 хв; c – 12.5 хв; d – 2.5 год

Позбутися цього ефекту в поставлених умовах не удається навіть за високої початкової температури десорбуючого агенту, оскільки теплообмін у даній ділянці лімітується повільним транспортом теплоти від обігрівальної води через вміст колони.

На рис. 3 показано, в яких експериментах спостерігалося короткочасне падіння температури, а саме: за низьких початкових температур десорбуючого агенту й обігрівальної води та, особливо, за великого діаметру колони. Відбувалося також суттєве збільшення витрати обігрівальної води,

особливо за низьких температур десорбції. За щільності потоку десорбуючого агенту 0.1186 кмоль/(м²·с), діаметрі колони 0.5 м і температурах 60 і 70 °C розрахункова витрата води становила десятки-сотні кг/с, що явно перевищує розумні межі. Вважаємо, що проводити десорбцію за цих значень температури недоцільно.

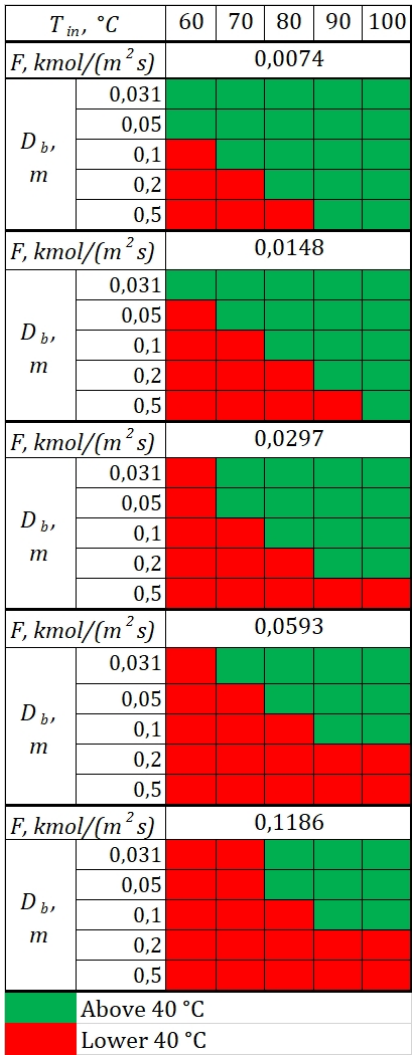


Fig. 3. Experiments in which the gas phase temperature dropped below 40 °C
Рис. 3. Досліди, в яких температура газової фази опускалася нижче 40 °C

Зниження температури при використанні азоту не повинно становити суттєвих проблем для проведення технологічного процесу. Але зниження температури дихлорметану приводить до його конденсації. В колонні утворюватиметься шар рідини, що суттєво змінить гідродинамічну картину і, відповідно, вплине на тепло- і масообмін.

Проводилися експерименти, в яких гаряча вода в теплообмінну сорочку не подавалася. Падіння температури газової фази в них спостерігалося по всій колоні, а подальший нагрів до 40 °C і вище тривав довго – більшу частину часу десорбції. Тобто більшу частину часу цеоліт мусить бути залитий рідиною. Власне, це й відбувалося в ході лабораторних дослідів, описаних в статті [5]. Там через охолодження дихлорметану відбувалася його конденсація, конденсат заливав всю колону, після чого повільно випаровувався. У підсумку це приводило до збільшення тривалості десорбції майже вдвічі [5, рис. 13]. У лабораторії в процесі роботи з колонами малого діаметра конденсація дихлорметану лише дещо ускладнює проведення дослідів. Наслідки цього ефекту у великих промислових адсорберах можуть бути значними.

Порівняння результатів експериментів з дихлорметаном і азотом наведені на рисунках 4–9.

Як видно з рисунку 4, тривалість десорбції з використанням азоту дещо менша, ніж з дихлорметаном. Різниця невелика – від 1.85–2.33 % за щільності потоку десорбуючого агенту 0.0074 кмоль/с·м² до 4.70–5.33 % за 0.1186 кмоль/с·м².

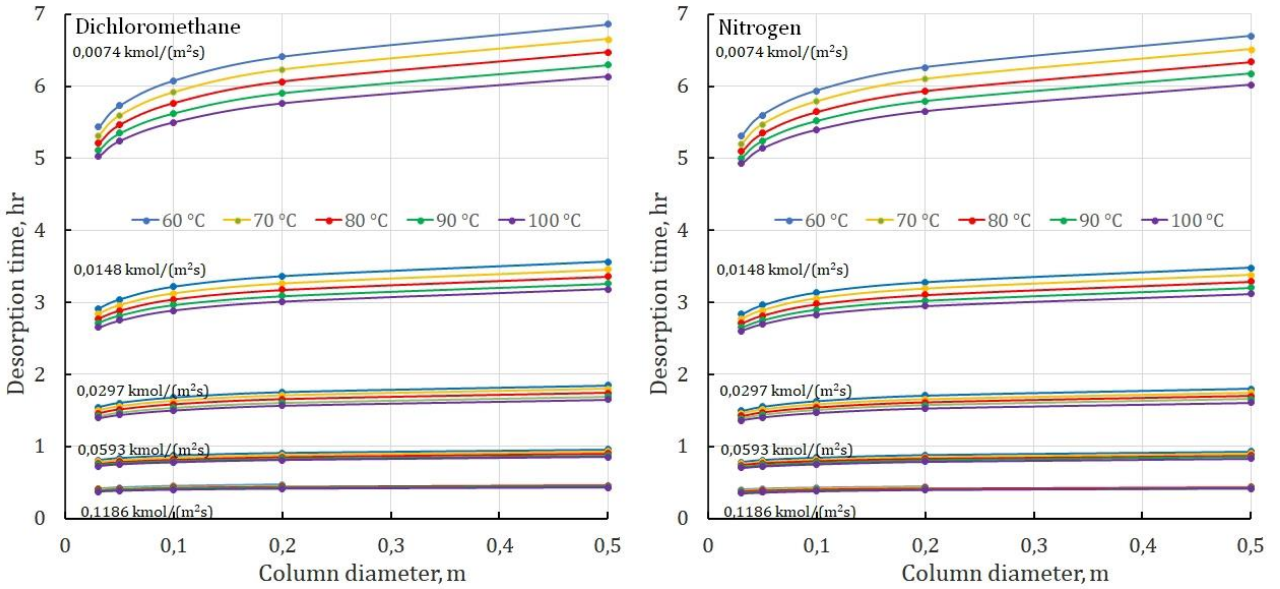


Fig. 4. Duration of desorption
Рис. 4. Тривалість десорбції

За однакової мольній (об'ємній) часовій витраті загальна масова витрата азоту за час десорбції менша за витрату пари дихлорметану (рис. 5) в 3.10–3.18 рази, головним чином через меншу молекулярну масу і, частково, внаслідок трохи меншої тривалості процесу.

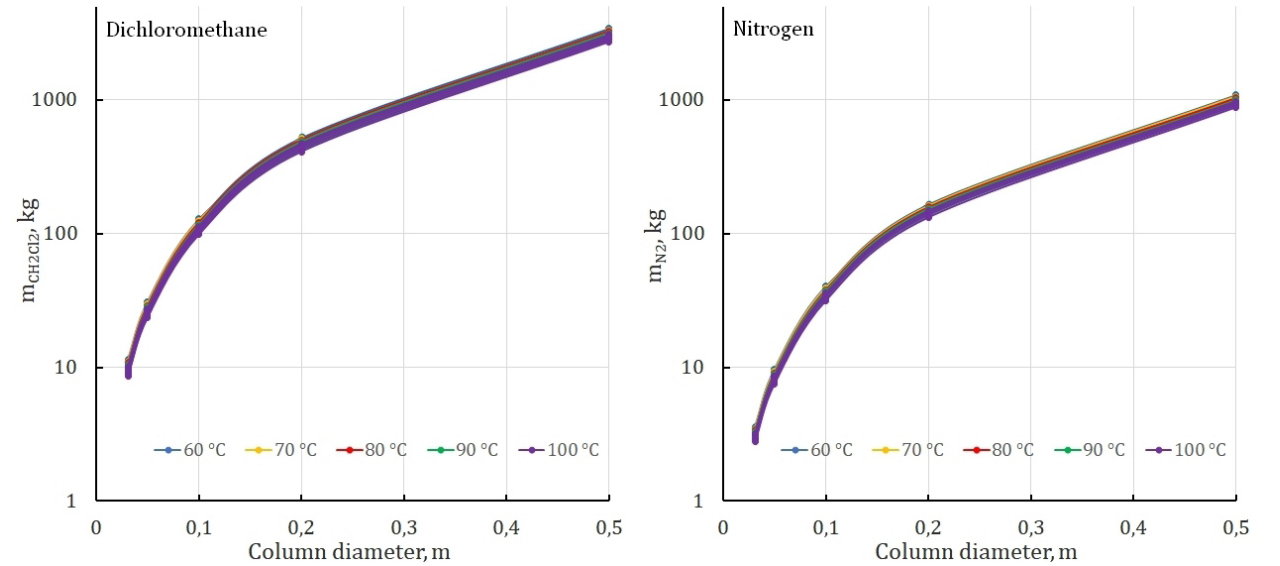


Fig. 5. Amount of dichloromethane vapor and nitrogen consumed during desorption
Рис. 5. Кількість парів дихлорметану та азоту, витрачена за час десорбції

Загальна кількість витраченої обігрівальної води в експериментах з азотом на 1.2–20 % перевищує таку кількість у випадку дихлорметану (рис. 6). Причина – різні теплофізичні властивості цих речовин, які обумовлюють перенос теплоти. Так, величини коефіцієнта тепловіддачі від стінки колони до азоту менший, ніж до дихлорметану, що обумовлює більшу кількість теплоти, яку необхідно витратити для його нагріву і, отже, більшу кількість обігрівальної води.

Загальні енерговитрати за час десорбції в експериментах з дихлорметаном значно, від 1.5 до 2.5 рази, більші (рис. 7), ніж з азотом. Як видно з рис. 8, перевищення відбувається, головним чином, внаслідок нагріву дихлорметану, який треба ще й перетворити на пару перед подачею у колону. Трохи компенсує це перевищення більша кількість тепла на нагрів обігрівальної води, якої в експериментах з азотом було більше, і гідравлічні втрати через те, що в'язкість азоту у 38 разів більша за в'язкість пари дихлорметану.

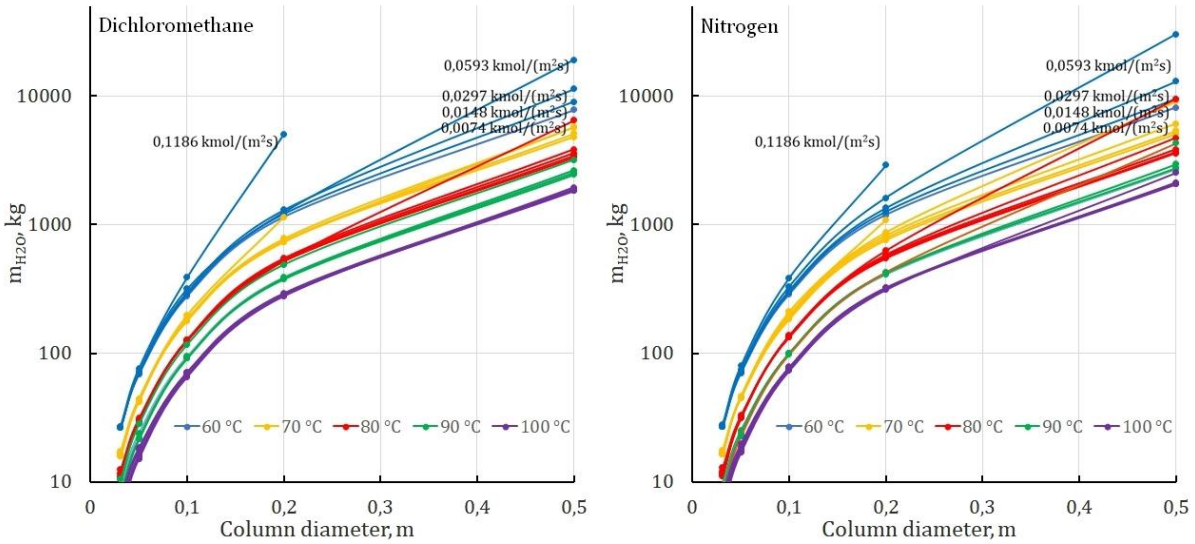


Fig. 6. Amount of hot water fed into the column jacket during desorption
Рис. 6. Кількість гарячої води, поданої в сорочку колони за час десорбції

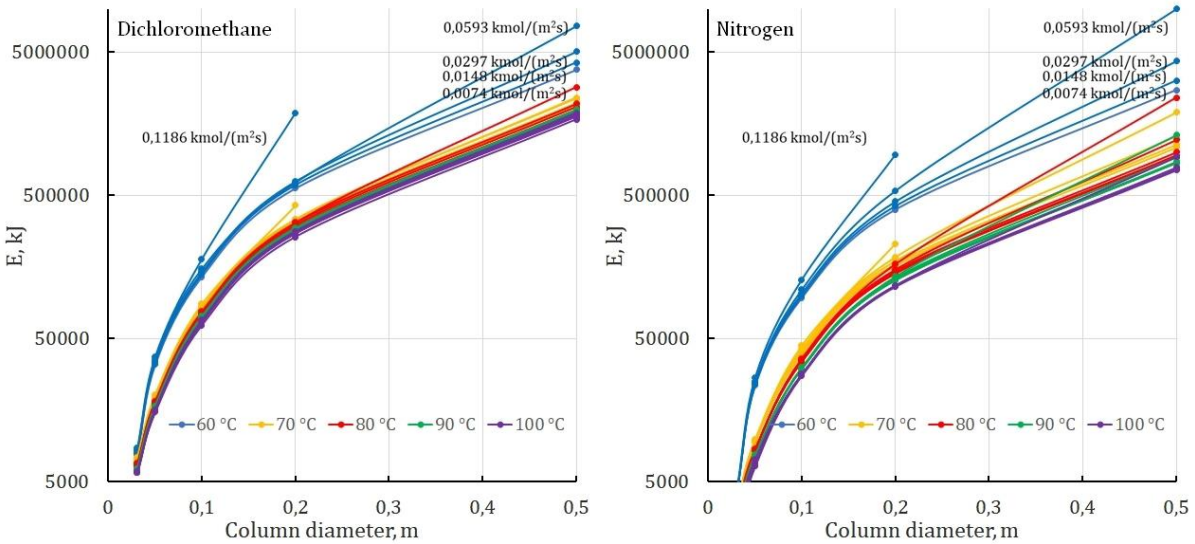


Fig. 7. Total energy consumption during desorption
Рис. 7. Загальні енерговитрати за час десорбції

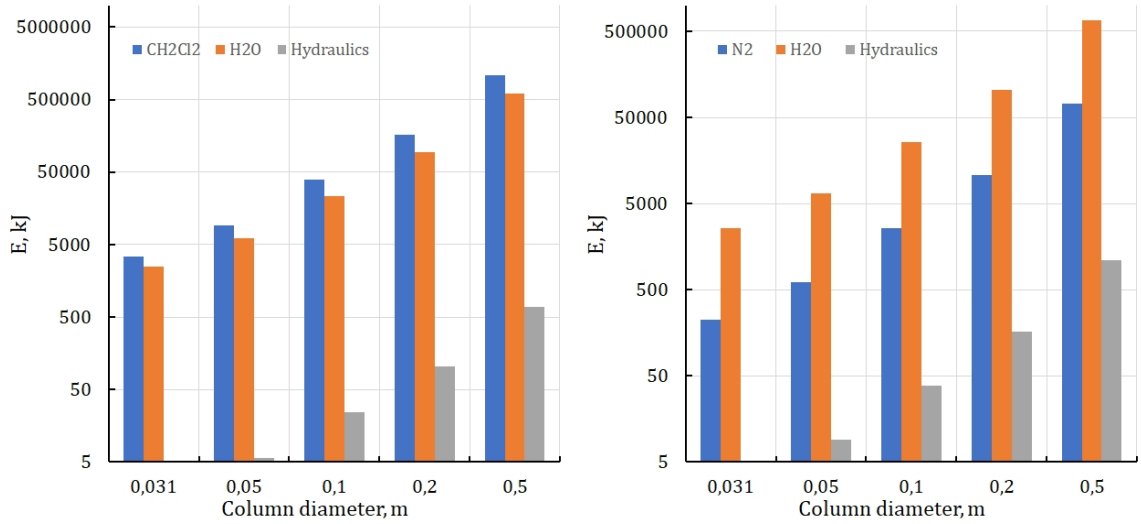


Fig. 8. Components of energy consumption during desorption: initial temperature of the desorbing agent is 100 °C, flow density is 0.0074 kmol/(s·m²)
Рис. 8. Складові енерговитрат під час десорбції: початкова температура десорбуючого агенту 100 °C, щільність потоку 0.0074 кмоль/(с·м²)

На рис. 9 показане перевищення енерговитрат за використання у якості десорбуючого агенту дихлорметану порівняно з азотом у розрахунку на 1 кг десорбованої води. Воно суттєве у випадках невеликих значень мольної витрати десорбуючого агенту і малих діаметрах колони. У разі збільшення цих показників різниця в енерговитратах зменшується. З цього випливає, що для лабораторних і пілотних адсорбційних установок з невеликими колонами використання азоту має значні переваги с точки зору економії енергії. Для великих промислових адсорберів ці переваги трохи менші, а за низьких температур десорбції їх взагалі нема. Але не слід забувати, що за температур 60, 70 °C колона буде залита рідиною, що збільшить тривалість десорбції, і це само по собі є значним недоліком.

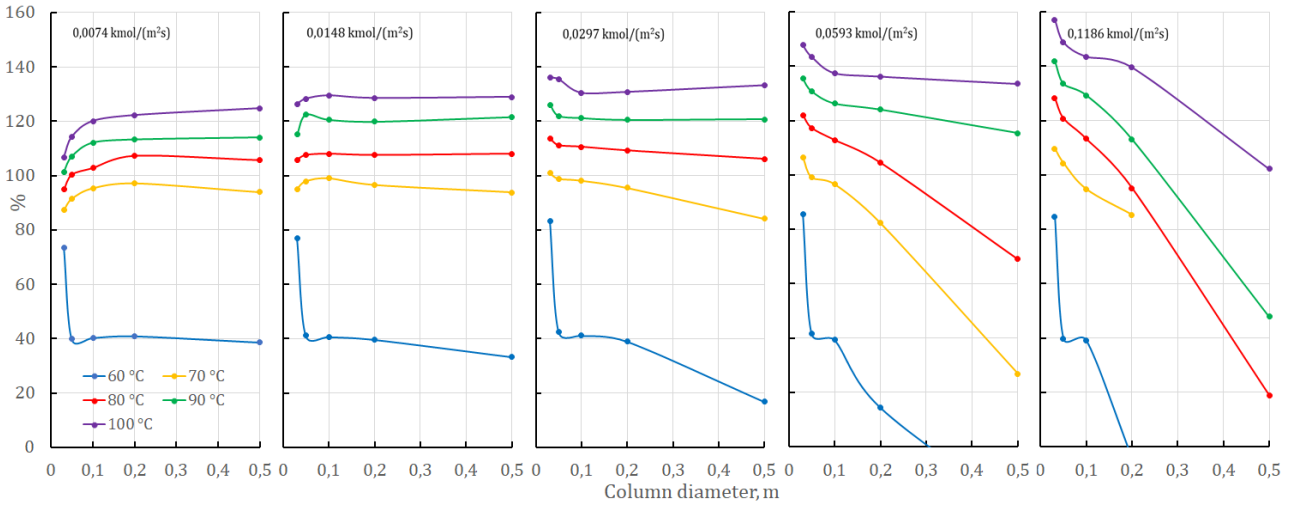


Fig. 9. Increase in energy consumption when using dichloromethane per 1 kg of desorbed water
Рис. 9. Перевищення енерговитрат за використання дихлорметану в розрахунку на 1 кг десорбованої води

Висновки

Комп'ютерне моделювання процесу десорбції води з цеоліту 3А з застосуванням у якості десорбуючих агентів парів дихлорметану та азоту за температур від 60 до 100 °C в колоні з теплообмінною сорочкою дозволило встановити наступне.

Під час десорбції води утворюється «холодна точка» – локальне зниження температури, – яка рухається по колоні разом з працюючим шаром. Її температура знижується внаслідок швидшого витрачання енергії на видобуток води з цеоліту, ніж доставки теплоти від обігрівальної води через вміст колони.

У половині експериментів недалеко від входу в колону спостерігалося короткочасне падіння температури нижче встановленої межі в 40 °C, якого уникнути не вдається. У разі використання пари дихлорметану це приводить до її конденсації та утворення в колоні шару рідини, що ускладнює гідродинамічну обстановку і, в результаті, збільшує тривалість десорбції.

За низьких температур десорбції, 60 і 70 °C, і великому діаметрі колони, 0,5 м, десорбція у заданому тепловому режимі потребує занадто великої кількості обігрівальної води у теплообмінній сорочці. Проводити десорбцію за настільки низьких температур слід вважати недоцільним.

У випадку проведення десорбції без подачі обігрівальної води в теплообмінну сорочку падіння температури відбувається по всій висоті колони, що приводить до повного заливання цеоліту рідиною, і це підтверджується літературним даними.

Використання пари дихлорметану пов'язане зі значно більшими, ніж у випадку азоту, витратами енергії через необхідність витрачати теплоту на його випаровування перед подачею у колону. Це перевищення більш суттєве у разі невеликої витрати десорбуючого агенту і малого діаметра колони.

Таким чином, проведене комп'ютерне моделювання у рамках зроблених припущень показало, що десорбцію води з цеоліту 3А доцільно проводити в колонах з теплообмінною сорочкою за температур не нижче 80 °C, використовуючи у якості десорбуючого агенту азот, який має вагомі переваги перед парою дихлорметану.

References

[1] Klei A., Moder, M., Stockdale O., Weihe U., Winkler, G. (2017). Digital in chemicals: From technology to impact https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/digital-in-chemicals-from-technology-to-impact#/.

[2] Tangsriwong, K., Lapchit, P., Kittijungjit, T., Klamrassamee, T., Sukjai, Y., Laoonual, Y. (2020). Modeling of chemical processes using commercial and open source software: A comparison between Aspen Plus and DWSIM. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 463, 012057 IOP Publishing https://doi.org/10.1088/1755-1315/463/1/012057.

[3] Tian, Y., Demirel, S. E., Hasan, M. M. F., Pistikopoulos, E. N. (2018). An Overview of Process Systems Engineering Approaches for Process Intensification: State of the Art. *Chem. Engineering and Processing - Process Intensification, 133*, 160–210. https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.07.014.

[4] Towler, G., Sinnot, R. (2012). Chemical engineering design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, *Elsevier Ltd*. https://doi.org/10.1016/C2009-0-61216-2.

[5] Jović, S., Laxminarayan, Ya., Keurentjes, J., Schouten, J., van der Schaaf, J. (2017). Adsorptive Water Removal from Dichloromethane and Vapor-Phase Regeneration of a Molecular Sieve 3A Packed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res., 56*(17), 5042–5054. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00433.

[6] Mekala, M., Neerudi, B., Are, P. R., Surakasi, R., Manikandan, G., Kakara, V. R., Abhaykumar, Dhumal, A. A. (2022) Water Removal from an Ethanol-Water Mixture at Azeotropic Condition by Adsorption Technique. *Adsorption Science & Technology, 2022,* 8374471. https://doi.org/10.1155/2022/8374471

[7] Karimi, S., Yaraki, M., Karri, R. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107*, 535–553. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025

[8] Simo, M., Sivashanmugam, S., Brown, C.J., Hlavacek V. (2009). Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48,* 9247–9260. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie900446v.

[9] van Kampen, J., Boon, J. & van Sint Annaland, M. (2021)/ Steam adsorption on molecular sieve 3A for sorption enhanced reaction processes. *Adsorption. 2021, 27*, 577–589. https://doi.org/10.1007/s10450-020-00283-8.

[10] Поджарський М. А. (2022), Моделювання адсорбційного видалення води з дихлорметану з використанням програми Aspen Adsorption: стадія адсорбції. *Journal of Chemistry and Technologies*, *30*(3), 441–450

[11] Wood, K. R., Liu, Y. A., Yu, Y. (2018). *Design, Simulation, and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations: A Hands-On Approach,* First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[12] *ES288 Introduction to Aspen Adsorption. AspenTech Customer Education. Training Manual Course Number ES288.071.07.* (2009). Aspen Technology, Inc.

[13] Vučelić, V., Dondur, V., Djurdjević, P., Vučelić, D. (1976). An analysis of elementary processes of water desorption from zeolites of type a Part. I. Zeolites with monovalent counterions: undefined. *Thermochimica Acta, 14*(3), 341–347. https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85010-1.

[14] Dondur, V., Vučelić, V., Vučelić, D., Šušić, M. (1976). An analysis of elementary processes of water desorption from zeolites of type a Part II. Zeolites with bivalent counterions. *Thermochimica Acta, 14*(3), 349–356. https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85011-3.

[15] Palermo, A., Löffler, D. G. (1990). Kinetics of water desorption from pelletized 4A and 5A zeolites *Thermochimica Acta, 159,* 171–176. https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80105-8.

[16] Planovsky, A. N., Ramm, V. M., Kagan, S. E. (1962). [*Processes and apparatuses of chemical technology*]. Moskow, USSR: Goskhimizdat (in Russian).

[17] Timofeev D. P., Kabanova O. N. (1966). Kinetics of the desorption of water vapors from molded zeolites, types A and X. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science volume 15,* 610–614.

[18] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York, USA: John Wiley & Songs. https://www.scirp.org/(S(czeh2tfqw2orz553k1w0r45))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1295487.

[19] Perez-Pellitero, J., Pirngruber, G. P. Industrial Zeolite Applications for Gas Adsorption and Separation Processes. In S. Valencia, F. Rey (Eds.) (2020), *New Developments in Adsorption/Separation of Small Molecules by Zeolites*. Springer Nature Switzerland AG. https://doi.org/10.1007/430_2020_75.

[20] Saitake, M., Kubota, M., Watanabe, F., Matsuda H. (2007). Enhancement of Water Desorption from Zeolite by Microwave Irradiation. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 33*(1), 53–58. https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.33.53.

[21] Kubota, M., Hanada, T., Yabe, S., Kuchar, D., Matsuda H. (2011). Water desorption behavior of desiccant rotor under microwave irradiation. *Applied Thermal Engineering, 31*(8–9), 1482–1486. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.01.027.

[22] Smejkal, T., Mikyška, J., Fučík R. (2020). Numerical modelling of adsorption and desorption of water vapor in zeolite 13X using a two-temperature model and mixed-hybrid finite element method numerical solver. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 148*(2), https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119050.

[23] Drying by adsorption. www.silica.de

[24] Voc Treatment System Adsorption - Hot Nitrogen Desorption Type Vapor Recovery Unit. https://www.elevatedflaresystem.com/sale-10489238-voc-treatment-system-adsorption-hot-nitrogen-desorption-type-vapor-recovery-unit.html?from=wap.

[25] Li, Y., Shen, Y., Niu, Z., Tian, Y., Zhang, D., Tang, Z., Li, W. (2023), Process analysis of temperature swing adsorption and temperature vacuum swing adsorption in VOCs recovery from activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering, 53,* 346–360. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.01.029.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 289-295

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 665.5.06

INNOVATIVE FEATURES FOR THE RECOVERY OF PARTIALLY POLYMERIZED HOP OIL

Vladyslav V. Liubchenko*, Oleksandr P. Steciuk, Viktor I. Ratoshniuk, Oleg V. Venger, Igor P. Shtanko

Institute for Agriculture of Polissia National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine,131 Kyiv highway, 10007, Zhytomyr, Ukraine

Received 23 April 2023; accepted 22 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Essential oils are subject to oxidation and polymerization, which changes their organoleptic, physicochemical characteristics and the content of their main components. This makes their further use impossible. The aim of our study was to develop a method for the technological recovery of the essential oil of the Promin hop variety was chosen, as its quality indicators did not meet regulatory requirements. The kinetics of the yield of the recovered oil, changes in the accumulation of terpene compounds, according to the sampling scheme – 15 : 10 : 15 : 20 min. The content of terpene compounds in hop oil obtained by the method of technological recovery was evaluated. There was also established compliance with the regulatory ranges of quality requirements, in particular, 45–75 % myrcene, 4–15 % beta-caryophyllene and 7–35 % humulene. We also confirmed the compliance of organoleptic, physical and chemical quality criteria of the recovered oil with the regulatory requirements. It has been experimentally determined that the rational shelf life of oil after its technological recovery and under anaerobic conditions, at temperature of minus 15 °C, is 9 months.

Keywords: recovery; oil; hops; technology; quality.

ІННОВАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ВІДНОВЛЕННЯ ЧАСТКОВО ПОЛІМЕРИЗОВАНОЇ ОЛІЇ ХМЕЛЮ

Владислав В. Любченко, Олександр П. Стецюк, Віктор І. Ратошнюк, Олег В. Венгер, Ігор П. Штанько

Інститут сільського господарства Полісся НААН України, 131 Київське шосе, 10007, Житомир, Україна

Анотація

Ефірні олії здатні до окиснення та полімеризації, внаслідок чого змінюються їх органолептичні, фізико-хімічні показники та вміст головних компонентів. Це унеможливлює їх подальше використання. Метою нашого дослідження було створення способу технологічного відновлення окисненої частково полімеризованої олії хмелю та встановлення оптимальних термінів зберігання. Для дослідження була вибрана ефірна олія хмелю сорту «Промінь», показники якості якої не відповідали нормативним вимогам. Досліджено кінетику виходу відновленої олії, зміни накопичення терпенових сполук за схемою відбору – 15 : 10 : 15 : 20 хв. Проведено оцінку вмісту терпенових сполук олії хмелю, що отримана способом технологічного відновлення та встановлено відповідність нормативним діапазонам вимог якості, зокрема мірцену, % – 45–75, бета каріофілену, % – 4–15 та гумулену, % 7–35. Аналогічно підтверджено відповідність нормативним вимогам органолептичних, фізико-хімічних критеріїв якості відновленої олії. Експериментально визначено, що раціональний термін зберігання олії після технологічного відновлення за анаеробних умов за температури –15 °С, складає 9 місяців.

Ключові слова: відновлення; олія; хміль; технологія; якість.

**Corresponding author: e-mail address: vladovich70@ukr.net*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.277939

Introduction

The development of society, environmental degradation, and partial shortage of food raw materials encourage scientists to search for new opportunities process food with biologically active components of plant origin under conditions of recovery or recycling of previous production waste. Recovered essential oils, in particular hops, are a promising area for solving this problem.

In accordance with the concept of recycling from food industry waste, the production of bioproducts helps to reduce the negative impact on the environment and increases the economic value of the processing industry as a whole [1].

Any residues or by-products of the processing or food industry are sources of bioactive compounds, for which recovery, purification and further utilization will contribute to the sustainability requirements for new bioactive ingredients [2].

The growing scarcity of natural resources and the increasing instability of waste management, in the context of the world's population growth, emphasize the need to create ways to reuse them. This requires the development of appropriate methodologies for the recovery of compounds or their complexes of interest to industry [3]. A survey of new methods used for the extraction of bioactive compounds from food waste and the selection of a rational one will increase the value of unusable waste and reduce its burden on the planet's ecosystem, thereby adjusting the cost of bioactive compounds [4].

The spectrum of biological activity of essential oils includes antioxidant, antimicrobial, and anti-inflammatory effects. They exhibit pronounced antibacterial and food preservative properties, which is a real potential for the food industry [5]. Hop essential oil is a complex biologically active mixture including several hundred volatile substances in its formulation. These are mainly various mono- and sesquiterpene hydrocarbons and flavoring terpenoids (myrcene, humulene, etc.), which have a proved strong potential against phytopathogenic bacteria and are a potential natural pesticide that has no harmful effects on human beings [6–9]. The major components of hop essential oils, such as monoterpenes and sesquiterpenes, including humulene, bisabolene, caryophyllene, farnesene, and elemental skeletons, are usually determined by estimating the content of volatile compounds by GC [10]. Essential oils, which are a collection of many lipophilic and highly volatile components, are subject to transformation and degradation reactions. Oxidation and polymerization processes can lead to a loss of quality and nutritional properties [11; 12]. In addition, oils are characterized by high instability (sensitivity to light, oxygen, and temperature) and hydrophobic nature, which hinders their solubility in the aqueous phase and creates problems with their processing and storage [13]. Under such conditions, during prolonged storage, the composition of oils changes and its chemical complexity increases even more [14]. Accordingly, the risks of not full, but only partial use of the target product increase.

Therefore, scientists are searching for methodologically rational ways to restore essential oils that have a wide range of biological activity and do not meet regulatory quality requirements.

Previous scientific studies provide a wide range of methods for the production of hop essential oils that take into account most of the properties of the raw material base. Their creativity lies in the evaluation of the effect of various organic oils (extracts) on human microbial pathogens when eluting with certain extractants (methylene chloride, acetone, ethyl acetate, methanol, etc.) [15], or obtaining volatile components of essential oils by industrial super-critical CO_2 – extraction, where isooctene containing hexadecane was used as an extractant [16], or ultrasonic extraction, where the rate of oil release increases due to the collapse of the formed cavitation bubbles. This cavitation effect is largely dependent on the ultrasound frequency and intensity, incubation time, temperature etc. [17].

The traditional method of hop oil extraction is steam distillation, which has an optimal steam flow path for the extraction of essential oils and formulates a multi-objective optimal control problem – to minimize energy consumption and at the same time maximize the extraction yield [18]. It would be a useful tool for predicting the conduct of this process using experimental data and technological parameters when assessing technological priorities for industrial operation [19].

The aim of this research is to develop a method of technological recovery and study the possibility of its application to produce pure hop oil. The quality indicators and content of the major components must comply meet the requirements of regulatory documentation, as well as to determine the rational conditions and terms of its storage.

Experimental

For the research, we used commercially available equipment for the production of essential oils by steam distillation.

Materials and methods. The raw material for the research was waste after steam distillation, namely hop cones with preliminary drying. The product of the reduction was oxidized partially polymerized hop oil, long-term storage, the quality of which did not meet regulatory requirements. For the experiment, we used an installation for the production of essential oil by steam distillation, a steam generator.

Experimental procedure. After steam distillation, hop cones (raw materials) were dried to a moisture content of 12 % and loaded into the tank of the unit for obtaining essential oil by steam distillation. Using fine spraying, a raw material zone of hop cones was created, saturated with oxidized partially polymerized essential oil. Then, according to the standard technology of essential oil extraction, water vapor was passed through the specified zone under a pressure of 0.4–1.0 kg_F/cm^2, the mixture of essential oil and water vapor was condensed, and the essential oil was separated from the condensate by decantation. The filtration was carried out under vacuum through the "F" plate. The proportion of partially polymerized oil to the mass of hop raw material was 1 : 100 (150). To study the kinetics of oil yield and changes in the accumulation of terpene compounds, the oil extraction time was determined to be 15 : 10 : 15 : 20 min, respectively. [20]. The determination of organoleptic and physico-chemical parameters was carried out in accordance with generally accepted methods using appropriate equipment [21]. The study of the content of mono- and sesquiterpenes (myrcene, beta-caryophyllene, humulene) was carried out on a gas chromatograph (Agilent 7890B). The quality stability of the reconstituted hop oil during storage was studied in the same manner, with an interval of 3 months.

Results and discussions

For the study, we used hop oil (basic) obtained from the cones of the bitter Promin hop variety, partially polymerized, by the conventional method of steam distillation. The determination of its organoleptic, physicochemical parameters and the content of biologically active terpene compounds showed a discrepancy in some standardized quality indicators due to its long shelf life.

The research experiment is based on the intensity of molecular interaction with water, which is characterized by the size of the adsorption bond of molecular substances and provides for the possibility of separating essential oils from the material containing essential oils [20].

The study of the kinetics of essential oil extraction has been focused on criteria that are usually based on the creation of a first-order model. This model considers only diffusion in different phases with a few simplified assumptions and provides results that check with experimental data in more than 80 % of the studied cases [22]. Regression models have the ability to predict the output and composition of essential oil for a given length of time for water vapor distillation [23], which are necessary criteria for analyzing the results of the amount of successive oil extraction over time.

Considering that mixtures of sequentially eluted compounds captured at different time intervals during steam distillation will have different profiles of chemical and biological activity [24]. The processing kinetics of oxidized partially polymerized hop oil was studied in terms of percentage yield and determination of the main quality indicators at each stage (according to the research scheme, stages are the time of oil extraction, respectively 15 : 10 : 15 : 20 min).

The study was conducted in two replications with different types of processed hops (bitter and aromatic, but of the same physical form) and their equal ratio with oxidized oil (Fig. 1, Fig. 2).

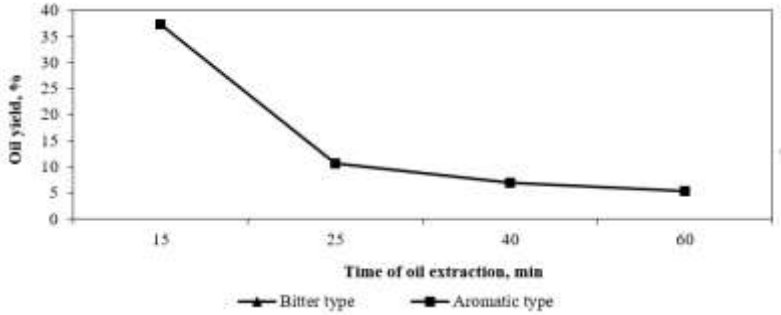


Fig. 1. Hop oil recovery kinetics for different types of processed hops

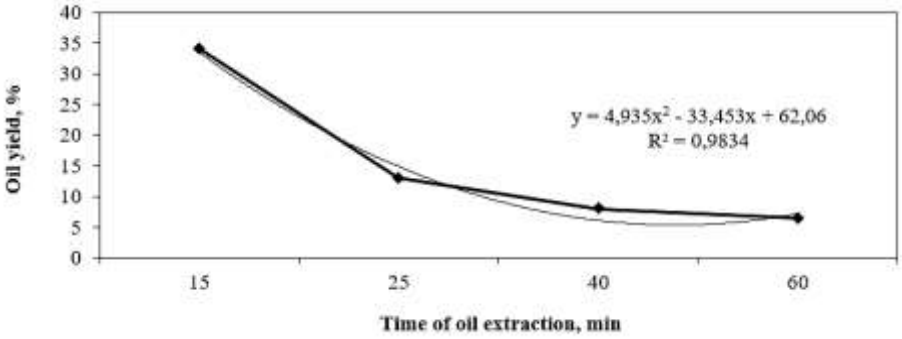


Fig. 2. Average hop oil recovery kinetics for different types of raw materials

The analytical calculations make it possible to approximate the values, determine the trend line, and derive the equation of the function with the optimal approximation reliability value R^2, which characterizes the degree of compliance of the trend model with the original data. The values were approximated for the average values of the recovery kinetics to avoid prioritizing the type of raw material.

The function equation $y = 4.935x^2 – 33.453x + 62.06$, with R^2 0.9834, determines the differential oil output at any time with high reliability of the experimental results. It also allows manufacturers to identify trends in production, composition development and energy consumption depending on the duration of steam distillation [25].

The experimental data confirm that with different types of raw materials (bitter and aromatic) and their ratio (within predefined limits), correlation oscillations occur, but within the error tolerance.

The study of physicochemical parameters was carried out in accordance with the list and requirements of the regulatory document FS 42U-2/303-1125-01. According to the results of experimental studies, the evaluation of these indicators of hop oil after technological recovery showed their full compliance with the requirements of regulatory documents at all stages of hop oil selection (Table 1).

Table 1

The physicochemical values of oil at different stages of production

Indicators	Normative limits	Indicators				
		Oxidized partially polymerized essential oil	stage, min.			
			15	25 (+10)	40 (+15)	60 (+20)
	Physicochemical values					
Density, g/см³	(0.81–0.89)	0.925	0.815	0,817	0.813	0.821
Refractive index (at 20°C)	(1.47–1.49)	1.57	1.485	1.488	1.476	1.483
Acid number, mg KOH/g	not more than 4	6.2	3.1	3,0	3.5	3.8
Ethereal number, mg KOH/g	(20–70)	81.5	57	65	63	55
Solubility	(The presence of opalescence is allowed)	Soluble in ethanol 95 %. Opalescence is observed upon dissolution	Soluble in ethanol 95 %. Opalescence is not observed upon dissolution			

Furthermore, a partial increase in the values (but within the normative limits) of the indicators "density" and "acid number" at the final stage of technological recovery can be explained by an increase in the amount of free acids due to prolonged exposure to elevated temperature (over 100 °C) and humidity in hop oil.

According to the requirements for hop essential oils used in the food industry, the quality criteria for reconstituted oil should include clearly defined indicators: organoleptic, physicochemical and biologically active substances. The content of the latter includes sesquterpene and monoterpene compounds specific to hop oil, characterizing each essential oil of a particular hop variety. The cluster analysis of a wide range of essential oils showed that 47.1 to 89.3 % of hop oils contain myrcene, caryophyllene, humulene [26].

The study of the kinetics of the process of technological recovery, in the context of the study of the content of terpene biologically active substances, at all stages of selection, was based on the experimental values of chromatographic

analysis of hop oil for the main terpenes – myrcene, beta-caryophyllene and humulene.

The polymerized hop oil used for the study did not meet the requirements of regulatory documents in terms of the content of biologically active substances (terpene compounds), namely, it had an excessive content of myrcene 80.09 % (45–75) and a low content of beta-caryophyllene 2.34 % (4–15) and humulene 5.58 % (7–35).

The recovery of hop oil was carried out under the conditions described above.

Experimental data on the content of terpene compounds at all stages of technological recovery are shown in Fig. 3.

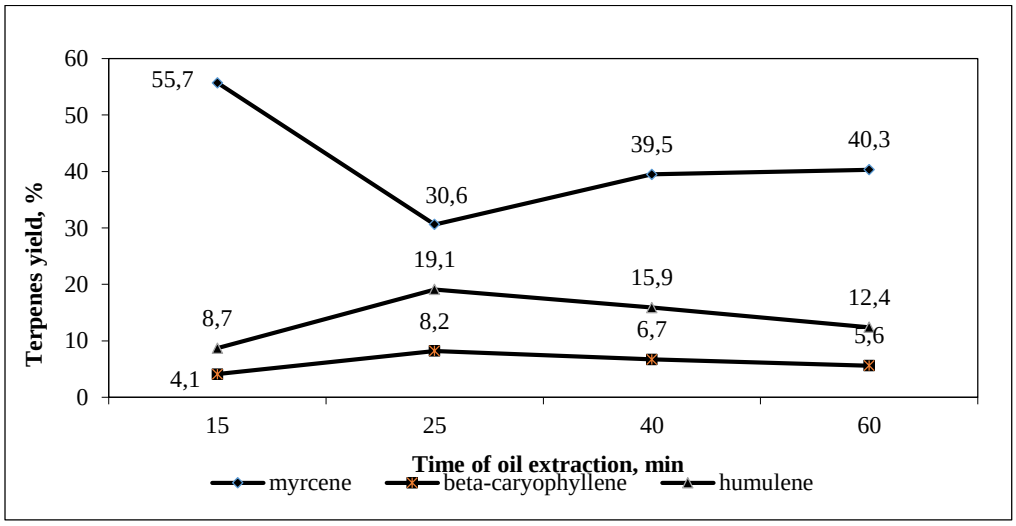


Fig. 3. Terpene yield kinetics

The non-linear yield of terpene compounds may be due to different boiling points of sesqui- and monoterpenes and the time degree of penetration of the agent (steam) into the entire volume of the hop layer.

The experimental data on the quality indicators (organoleptic, physicochemical, and terpene compounds) of the recovered hop essential oil are systematized according to the requirements of regulatory documents and are presented in Table 2. When forming the table, the maximum values of physicochemical parameters and terpene compounds (regardless of the yield period) were used to increase the requirements for the final product.

Table 2

The systematization of experimental data on the quality indicators of oxidized polymerized and reduced hop oils in relation to the requirements of regulatory documents

Indicators	Normative limits	Indicators	
		Oxidized partially polymerized hop oil	Reconstituted hop oil
		Organoleptic indicators	
Color	Transparent liquid of light yellow-green color	Transparent liquid of brown-red color	Transparent liquid of light yellow-green color
Smell	The specific smell of hop cones	Very pungent specific smell of hop cones	The specific smell of hop cones
		Physicochemical indicators	
Density, g/см³	0.81–0.89	0.925	0.821
Refractive index (at 20°C)	1.47–1.49	1.57	1.488
Acid number, mg KOH/g	not more than 4	6,2	3.8
Ethereal number, mg KOH/g	20–70	81.5	65
Solubility		Soluble in ethanol 95 %. Opalescence is observed upon dissolution	Soluble in ethanol 95 %. Opalescence is not observed upon dissolution
		Main terpenes	
Myrcene, %	45–75	80.09	55.7
Beta-caryophyllene, %	4–15	2.34	8.2
Humulene, %	7–35	5.58	19.1

A comprehensive analysis of the organoleptic, physicochemical parameters and content of biologically active components of oxidized partially polymerized hop oil after the process of technological recovery proves their compliance with the requirements of regulatory documents. It also allows us to recommend this product for further use in the food and processing industry.

When producing reconstituted hop oil, the shelf life is set to ensure that all quality and safety parameters are stable and meet regulatory requirements for storage conditions. Subject to certain storage conditions, the shelf life of conventionally produced hop oil is set over a period of 12 months.

Scientists around the world have studied and evaluated changes in hop oil content and its chemical composition over a long storage period. The rational (optimal) storage conditions were determined and then divided into four different groups: anaerobic, aerobic, cold room (4 °C) and room temperature. The best storage conditions were anaerobic conditions at low temperatures [27]. Regarding hop essential oil, the rational storage temperature (minus 15 °C) is determined by the regulatory document FS 42U-2/303-1125-01 and, accordingly, studies of the stability of quality and safety indicators were carried out at the specified temperature regime under anaerobic storage conditions.

Experimental studies of the stability of the quality indicators of oxidized partially polymerized hop oil after the reduction process proved the existence of minor oscillations in the values during the storage of the major biologically active components for 12 months. However, all indicators of terpenes (myrcene, beta-caryophyllene and humulene) were within the normatively permissible limits (Fig. 4).

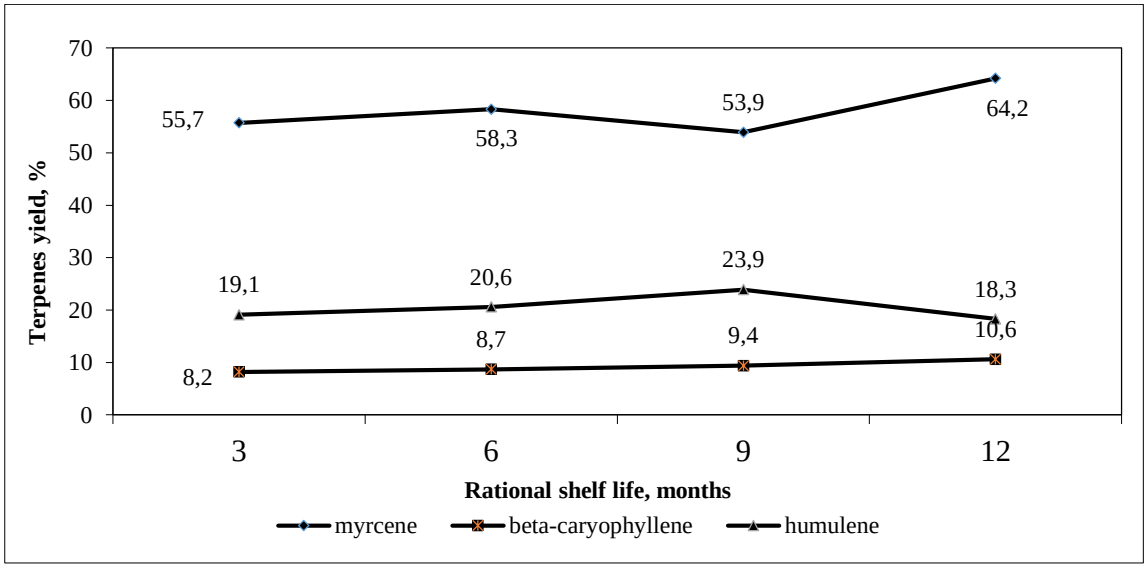


Fig. 4. Stability of terpene compounds

Experimental studies of the stability of the quality indices of oxidized partially polymerized hop oil after the reduction process proved the existence of insignificant fluctuations in the values during the storage of the main biologically active components for 12 months, but all indicators of terpenes (myrcene, beta-caryophyllene and humulene) were within the normatively permissible limits (Fig. 4).

From the above, it is proved that the method of recovery of oxidized partially polymerized oil allows to obtain a final product with quality and safety indicators that meet regulatory requirements. The stability of the recovered oil allows its use within 9 months from the date of receipt, which is 75 % of the standard storage period for oils produced by the classical technology.

Furthermore, the issue of adjusting the requirements for oil storage conditions remains open. It is possible that adjusting the temperature conditions or introducing an additional filtering operation (every 3 months) will have an impact on the stability of quality indicators and will increase the shelf life from 9 to 12 months.

Conclusions

1. The recovery method of oxidized and partially polymerized oil allows to obtain a final product with quality and safety indicators that meet the regulatory requirements for this product.

2. The organoleptic, physicochemical values and the content of the major terpene compounds of the reconstituted hop oil show stability during storage for 9 months.
3. The presented method is proposed for production development and has been tested as a pilot model.

References

[1] Hrncic, M. K., Spaninger, E., Kosir, J., Knez, Z., Bren, U. (2019). Hop Compounds: Extraction Techniques, Chemical Analyses, Antioxidative, Antimicrobial, and Anticarcinogenic *Effects, Nutrients.*, *11*(2), 257, 11020257.

[2] Jaeger, A., Arendt, E. K., Zannini, E. Sahin, A. W. (2020). Brewer's Spent Yeast (BSY), an *Underutilized Brewing By-Product, Fermentation*, *6*(4), 123–146, https://doi.org/10.3390/fermentation6040123

[3] Olivares-Galván, S., Marina, M.L., Garcí, M.C. (2022). Extraction of valuable compounds from brewing residues: Malt rootlets, spent hops, and spent yeast, *Trends in Food Science & Technology, 127*(1), 181–197, https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.06.002

[4] Dhua, S., Kumar, K., Singh Sharanagat, V., Nema, P.K. (2021). Bioactive compounds and its optimization from food waste: review on novel extraction techniques, *Nutrition & Food Science*. 10.1108/NFS-12-2021-0373.

[5] Falleh H., Jema, M. B., Saad, M., Ksouri, R. (2020). Essential oils: A promising eco-friendly food preservative, *Food Chemistry*, *330*, 127268.

[6] Rettberg, N., Biendl, M., Garbe, L, Hop Aroma and Hoppy Beer Flavor (2018), Chemical Backgrounds and Analytical Tools - A Review. *J. Am. Soc. Brew. Chem*. 76, 1–20, 1402574

[7] Połec K., Olechowska, K., Masłowiec, D., Wójcik, K., Hąc-Wydro, K. (2021). The effect of major terpenes of the hop essential oil on the mixed monolayers and bilayers imitating bacteria membranes., *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114903.

[8] Nuutinen, T. (2018). Medicinal properties of terpenes found in Cannabis sativa and Humulus lupulus, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 157, 198–228, https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.076.

[9] Rutnik, K., Marevci, M. K., Kosir, J. (2021). Hop Essential Oil: Chemical Composition, Extraction, Analysis, and Applications, *Food Reviews International*, 1874413.

[10] Ligor, M., Stankevi˘cius, M., Wenda-Piesik, A., Obelevi˘cius, K., Ragažinskiene, O., Stanius, Ž., Maruška, A., Buszewski, B. (2014). Comparative gas chromatographic–mass spectrometric evaluation of hop (Humulus lupulus L.) essential oils and extracts obtained using different sample preparation methods. *Food Analytical Methods*, 7, 1433–1442, https://doi.org/10.1007/s12161-013-9767-5

[11] Turek, C., Stintzing, F. (2013), Stability of Essential Oils: A Review, Comprehensive Reviews. *Food Science and Food Safety 12*(1). 1541–4337.12006.

[12] Tedone, L., Staskova, L., Yan, D. D., Whittock, S., Shellie, R., Koutoulis, A. (2020). Hop (Humulus lupulus L.) volatiles variation during storage, *Journal of the American Society of Brewing Chemists.* 78 (2), 114–125, https://doi.org/10.1080/03610470.2019.1704674

[13] Napiórkowska, A., Kurek, M. (2022). Coacervation as a Novel Method of Microencapsulation of Essential Oils-A Review, *Molecules*, *27*(16), 1–18, https://doi.org/10.3390/molecules27165142.

[14] Preedy, V. R., (2009). *Beer in Health and Disease Prevention*, Elsevier/Academic Press, Cambridge.

[15] Froiio, F., Ginot, L., Paolino, D., Lebaz, N., Bentaher A., Fessi, H., Elaissari, A. (2019). Essential Oils-Loaded Polymer Particles: Preparation, Characterization and Antimicrobial Property, *Polymers (Basel), 11*(6), 1017.

[16] Anioł, M., Huszcza, E., Bartmańska, A., Żołnierczyk, A., Mączka, W., Wawrzeńczyk, C. (2009). Trace Analysis of Hop Essential Oils in Spent Hop, *J. Am. Soc. Brew. Chem*. *65*(4), 214–218, doi:10.1094/ASBCJ-2007-0820-01.

[17] Kumar, M. S., Himani, A. S., Kumar, R., Prakash, O. (2022). *Extractions Methods and Biological Applications of Essential Oils*, Essential Oils - Advances in Extractions and Biological Applications, IntechOpen, London.

[18] Valderramaa, F. Ruizb, F. (2018). An optimal control approach to steam distillation of essential oils from aromatic plants, *Computers & Chemical Engineering,* 117, 25–31. doi:10.1016/j.compchemeng.2018.05.009.

[19] Cassel, E., Vargas, R. M. F., Martinez, N., Lorenzo, D. (2009). Steam distillation modeling for essential oil extraction process, *Industrial Crops and Products*, *29*, 171–176. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.04.017.

[20] (2014). [The method of obtaining essential oil of hops]. patent 104177 Ukraine : C11B9/02, a201113451 (In Ukrainian).

[21] Prosenko, L., Lyashenko, M., Svirchevska, O., Griniuk, T., Vlasenko, A. (2020). *Methodology for evaluating hops and hop products*, "Ruta", Zhitomir.

[22] Meziane, I. A. A., Bali N., Belblidia N. B., Abatzoglou, N., Benyoussef, E.H. (2019). The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics, *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 15, 100226.

[23] Zheljazkov VD., Gawde A., Cantrell CL., Astatkie T., Schlegel V. (2015). Distillation Time as Tool for Improved Antimalarial Activity and Differential Oil Composition of Cumin Seed Oil, *PLoS ONE*, 10 (12), 0144120.

[24] Jeliazkova, E., Zheljazkov, V.D., Kacaniova M., Astatkie, T., Tekwani, B. L. (2018). Sequential Elution of Essential Oil Constituents during Steam Distillation of Hops (Humulus lupulus L.) and Influence on Oil Yield and Antimicrobial Activity, *Journal of Oleo Science*, *67*(7), 871–883

[25] Cannon, J. B., Cantrell, C. L., Astatkie, T., Jeliazkov, V. D. (2013). Modification of yield and composition of essential oils by distillation time, *Industrial Crops and Products, 41*(1), 214–220. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.021.

[26] Kaskonas P., Stanius, Z. Kaskoniene V.; Obelevicius K; Ragažinskien O., Žilinskas A. Maruska, A. (2016), Clustering analysis of different hop varieties according to their essential oil composition measured by GC/MS, *Chemical Papers*. 70, 1568–1577, chempap-2016-0092.

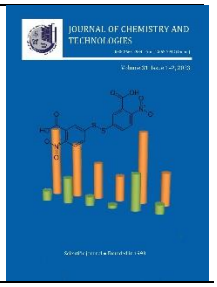
[27] Rutnik, K.; Ocvirk, M.; Košir, I. J. (2022). Changes in Hop (Humulus lupulus L.) Oil Content and Composition during Long-Term Storage under Different Conditions. *Foods,* 11, 11193089.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 296-308

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 663.81:634.51

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF GALANTINES FROM DUCK MEAT – AN ELEMENT OF AUTHENTIC FRENCH CUISINE

Lyudmyla V. Peshuk, Elena A. Chernushenko*

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

Received 19 March 2023; accepted 21 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The need to improve consumer properties, ensure stable quality indicators of products, and increase their competitiveness requires rationalization of the composition and correction of traditional technologies for the production of meat products. A promising direction is involved in producing non-traditional raw materials, combining animal and vegetable components, optimizing the recipe composition by introducing ingredients with given properties, and developing innovative semi-finished products and ready-made meat products. The work aimed to improve the galantine technology with the involvement of duck meat production, to determine the developed product's qualitative and quantitative composition, quality indicators, and nutritional value. The chemical composition and functional-technological properties of raw materials and galantine from duck meat were investigated in the work, its advantages compared to traditional meat raw materials were established; the physicochemical and biochemical parameters of the developed galantines were determined, the amino acid SCOR and the biological value of the finished product were calculated. On the basis of the analysis and generalization of theoretical data, and the results of comprehensive research, it was established that in terms of chemical composition and functional and technological properties, duck meat is superior to chicken meat, which is traditionally used in the production of semi-finished products. The qualitative and quantitative composition of essential amino acids in the finished product indicates a high degree of balance of galanthines and gives reasons to consider the developed product biologically complete.

Keywords: poultry meat; technology; minced meat model systems; semi-finished product; heat treatment; galantine; quality; biological value; safety; meat product examination.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ГАЛАНТИНІВ З КАЧИНОГО М'ЯСА – ЕЛЕМЕНТ АВТЕНТИЧНОСТІ ФРАНЦУЗЬКОЇ КУХНІ

Людмила В. Пешук, Олена О. Чернушенко

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

Анотація

Необхідність покращення споживчих властивостей, забезпечення стабільних якісних показників продуктів, підвищення їх конкурентоспроможності вимагає раціоналізації складу та корегування традиційних технологій м'ясопродуктів.Перспективним напрямом є залучення до виробництва нетрадиційної сировини, поєднання тваринних і рослинних компонентів, оптимізація рецептурного складу, шляхом внесення інгредієнтів із заданими властивостями, розробка інноваційних напівфабрикатів і готових м'ясних виробів.

Метою роботи було удосконалити технологію галантинів з залученням у виробництво качиного м'яса, визначення якісного і кількісного складу, показників якості та харчової цінності розробленого продукту. У роботі досліджено хімічний склад та функціонально-технологічні властивості сировини та галантинів з качиного м'яса, встановлено його переваги в порівнянні з традиційною м'ясною сировиною; визначено фізико-хімічні, біохімічні показники розроблених галантинів, розраховано амінокислотній СКОР та біологічну цінність готового виробу. На основі аналізу та узагальнення теоретичних даних, результатів комплексних досліджень встановлено, що за хімічним складом та функціонально-технологічними властивостями качине м'ясо переважає м'ясо курей, яке традиційно використовують при виробництві напівфабрикатів. Якісний і кількісний склад незамінних амінокислот у готовому виробі свідчить про високий ступінь збалансованості галантинів і дає підстави вважати розроблений продукт біологічно повноцінним.

Ключові слова: м'ясо птиці; технологія; модельні фаршеві системи; напівфабрикат; термічна обробка; галантин; біологічна цінність; безпека; якість; експертиза м'ясного продукту.

**Corresponding author: e-mail address: linechern@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275661

Вступ

Висока поживність качиного м'яса, що обумовлена важливими біологічними та господарсько-корисними особливостями цього виду водоплавної птиці, має ряд корисних властивостей: висока інтенсивність росту молодняку і засвоюваність дешевих кормів, здатність до відгодівлі, висока адаптивність до умов утримання та годівлі, стійкість до захворювань, інтенсивне відтворення, які надають особливого значення вирощуванню качок і виробництву їхньої продукції у багатьох країнах світу [1; 2].

Сьогодні у світовому виробництві м'яса – м'ясо водоплавної птиці становить 6.4 %, в тому числі м'ясо качок – 3.9 %, м'ясо гусей – 2.5 %. Їх частка у валовому виробництві м'яса птиці має тенденцію до зростання. Якщо за останні 8 років виробництво м'яса птиці у світі в цілому зросло на 23.3 %, то м'яса качок на 31.19 %, гусей на 24.4 %. Загалом виробництво м'яса качок у світі зросло до 3780.0 тис. т. Однак за регіонами виробництво м'яса качок розподілено вкрай нерівномірно. Приблизно 82.6 % всього виробництва м'яса качок припадало на Азію. В Азії ж, своєю чергою, 80.7 % виробництва або 66.7 % світового припадало на Китай. Темпи приросту виробництва м'яса качок у Китаї складали в середньому 3.8 % на рік [3]. Якщо раніше цим займалися присадибні та дрібні фермерські господарства, то сьогодні все більшого значення набувають великомасштабні комерційні проєкти, які передбачають застосування інтенсивних технологій. Сприяє цьому державна аграрна політика.

Зростання виробництва м'яса качок спостерігається також в Індонезії (за 10 років більш ніж утричі), М'янмі – у 2.5 раза, Малайзії – майже вдвічі, Кореї – на 45 %, Індії – на 30 % [3].

У китайських супермаркетах м'ясо качки коштує дешевше за м'ясо бройлера, що є унікальною ситуацією для світу в цілому, адже через низку причин собівартість качиного м'яса в середньому на 20 % вища. Китайці віддають перевагу м'ясу качки як здоровому продукту харчування, і купують його частіше за інші види м'яса. Експортна ціна качки в Китаї становить 3 дол./кг. Так, за даними «Агро-бізнес», експортна ціна качки в Україні становить 6 дол/кг [4].

Особливість китайського ринку полягає в тому, щоб зацікавити споживачів до качиних субпродуктів, зокрема шлунків, а також до делікатесної продукції з лап, голів та язичків. Останні вважаються делікатесом і коштують оптом до 5 тис. доларів за тонну. Також у китайських супермаркетах можна придбати смажені качині лапки зі смаком кориці або імбиру у вакуумних упаковках. На відміну від цілих тушок, деякі їх не м'ясні частини та субпродукти китайці готові імпортувати.

На м'ясо качок також великий попит у США, де воно використовується як делікатесний продукт. Але в цій країні м'ясо качок таки поступається за популярністю м'ясу курей та індиків. Загалом за 10 років виробництво м'яса качок у США збільшилося в 1.6 раза. Те саме спостерігається у Південній Америці та Африці [5].

Європа поки що залишається на другому місці по виробництву м'яса качок. Цей продукт має значний попит у багатьох країнах континенту, але воно частіше використовується не як джерело тваринного білка, а як делікатесний продукт. Звідси – високі вимоги до якості продукції м'яса качок. Найбільшим його виробником у Європі є Франція (54.2 % всієї кількості в регіоні), де м'ясо качок в основному є супутнім продуктом виробництва жирної печінки. Для цього відгодовують мускусних качок та міжвидовий гібрид мускусних і звичайних качок – мулардів. У Франції щороку відгодовують на жирну печінку близько 24 млн мулардів та мускусних качок. За таких умов вартість отриманої печінки переважає вартість м'яса [4; 5]. Британська компанія Cherry Valley Farms Limited є лідером з виробництва качиного м'яса її торгова марка та качки кросу "Super M3" визнані найкращими в усьому світі [6; 7].

До не давнього часу качине м'ясо на прилавках України зустрічалось або в торгових точках високої цінової категорії, або в меню дорогих ресторанів. Причиною такої ситуації є те, що качка є одночасно складним і ризикованим продуктом для промислового виробництва, хоча нині поступово розширюється асортимент продукції. Крім частин тушки з'являються варена, запечена і копчена качка, напівфабрикати й шашлики з качки, продукти в маринадах (з вином, медом, фруктами і ягодами) [8].

Порівняно з сухопутною, водоплавна птиця належить до відносно невибагливої за умовами годівлі та утримання, за умов дотримання ветеринарно-санітарних аспектів.

На карті (рис. 1) видно, що основні племінні господарства з вирощування качок до повномасштабної війни в Україні знаходились

в: Херсонській, Харківській, Черкаській та Івано-Франківській областях [9–11].

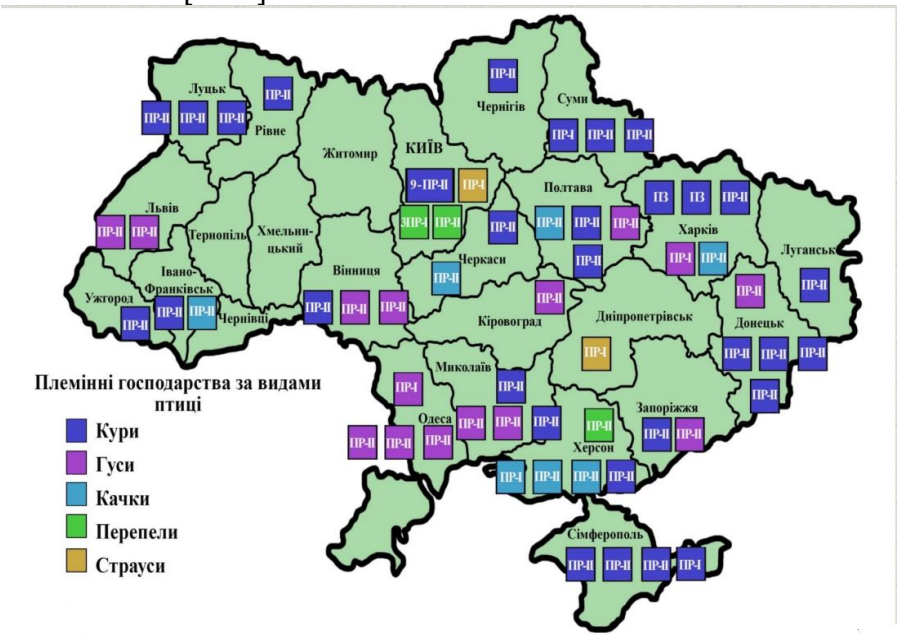


Fig. 1. Location of breeding farms by types of poultry in Ukraine
Рис. 1. Розміщення племінних господарств за видами птиці в Україні

Найбільш поширені в Україні качки кросу Благоварський російської селекції (рис.2), яких з успіхом можна використовувати в системі інтегрованого виробництва. У Вінницькій області цю птицю розводять у СТОВ «Медео» та ПСП «Промінь», в Полтавській – у СТОВ «Карлівське інкубаторно-птахівниче підприємство» та ПАФ «Полузірська», в Сумській – у ТОВ «Колос-Агро Трейд», у Тернопільській – у ТзОВ «Чортківська племптахофабрика», в Миколаївській – в Аграрному підприємстві «Благодатненський птахопром», в Херсонській – у ТОВ «Гримат Групп» та СПП ТОВ «Шевченкове» [11; 12].

Качок породи Пекінська розводять у ПСППП «Здолбунівське» Рівненської області і ПСПА «Птахівник-2» Івано-Франківської області, кросу Темп у СЗАТ «Охоче» Харківської області, кросу Башкірські цвітні у ТОВ «Колос-Агро Трейд» Сумської області. Качок кросів закордонного походження: Черрі-Веллі, Стар53 і Сарваші утримують у племінному птахівничому репродукторі ІІ порядку СТОВ «Птахоплемзавод «Коробівський» Черкаської області.) [11; 13].

Fig. 2. The main breeds of ducks that are grown on the territory of Ukraine [14]
Рис. 2. Основні породи качок, яких вирощують на території України [14]

Хімічний склад м'яса птиці залежить від: віку, вгодованості, породи, виду птиці та способу відгодівлі. Грудна частина качок становить 23.0 %, стегна – 12.6 %, спинно-

лопаткова з попереково-крижовою – 52.0 % [15].

Качине м'ясо має добре виражений специфічний смак і добрі харчові якості. В ньому міститься 15–17 % білків, з яких 98 % відносяться до повноцінних. Збалансованість амінокислот в качиному м'ясі наближається до оптимальної формули. Водночас для пекінських качок характерна зайва жирність тушок (20...25 % підшкірного і абдомінального жиру). Підвищена жирність тушок обумовлена еволюційним розвитком водоплавної птиці. В дикій природі підшкірний жир захищає від переохолодження, особливо під час контакту птиці з водою. Тому особливістю качок в дикій природі й в домашніх умовах залишається активний ліпогенез, в результаті чого понад 40 % всій енергії, що поступає з кормом, трансформується в жир. У зв'язку з цим в ряді країн більш розповсюджені мускусні качки, які вигідно відрізняються від пекінських виходом пісного м'яса. Встановлено, що в тушках мускусних каченят міститься сирого протеїну – 21.2 %, жиру – 18.6 %, води – 55 % [16–18].

Харчова й біологічна цінність м'яса визначається вмістом незамінних амінокислот та їхнім оптимальним співвідношенням (табл. 1, 2), жирнокислотним складом, а також перетравлюваністю м'яса ферментами шлунково-кишкового тракту. Білок м'яса качок містить 19 амінокислот, включаючи всі незамінні. Качине м'ясо не поступається за амінокислотному складом іншим видам м'яса птиці [19–22].

Table 1

Amino acid composition of poultry meat

Таблиця 1

Амінокислотний склад м'яса птиці [19–22]

№	Амінокислоти	Вміст амінокислоти г/100 г продута			
		Індичка	Кури	Качки	Гуси
	Незамінні				
1	Isoleucine	963	693	662	687
2	Leucine	1587	1412	1278	1285
3	Lysine	1636	1588	1327	1260
4	Threonine	875	885	705	676
5	Phenylalanine	803	744	608	629
6	Methionine	497	471	370	397
7	Valine	975	877	766	770
8	Tryptophan	329	293	174	207
Загальний вміст незамінних амінокислот		7620	6963	5890	5911
	Замінні				
9	Tyrosine	616	641	512	547
10	Cystin	121	224	126	122
11	Alanine	1218	1154	1054	1015
12	Arginine	1168	1225	1131	1021
13	Aspartic acid	2007	1631	1404	1447
14	Glycine	1137	1347	1108	1087
15	Glutamic acid	3280	2581	2678	2384
16	Histidine	540	486	289	392
17	Serin	735	859	607	626
18	Proline	831	877	736	734
19	Oxyproline	181	151	151	289
Загальний вміст замінних амінокислот		11834	11176	15686	9664
Загальний вміст амінокислот		19454	18139	15686	15575

Table 2

Evaluation of the quality of poultry meat proteins by amino acid SCORE

Таблиця 2

Оцінка якості білків м'яса птиці за амінокислотним СКОРом

Амінокислота	г / 100 г еталонного білка	Індичка		Кури		Качки		Гуси	
		г/100 г	СКОР %	г/100 г	СКОР %	г/100 г	СКОР %	г/100 г	СКОР %
Valine	4.0	4.9	122.5	4.8	120.5	4.9	121.2	5.1	126.6
Isoleucine	3.0	5.1	168.9	3.8	126.9	4.2	139.7	4.5	150.7

Продовження табл. 2

Leucine	6.1	8.4	136.9	7.8	127.2	8.1	132.6	8.5	138.6
Lysine	4.8	8.6	179.4	8.7	181.8	8.4	175.0	8.3	172.7
Threonine	2.5	4.6	184.2	4.9	194.5	4.5	178.5	4.5	177.9
Tyrosine+ Phenylalanine	4.1	7.4	182.2	7.6	185.6	7.1	172.9	7.7	188.7
Cystine+ Methionine	2.3	3.2	141.4	3.8	166.0	3.1	136.5	3.4	148.5
Індекс незамінних амінокислот		1.62		1.66		1.49		1.56	
Кількість незамінних амінокислот, мг/г		422		414		403		420	
Біологічна цінність, %		71.7		63.0		70.0		69.0	
Коефіцієнт різниці амінокислотного СКОРу (КРАС), %		28.3		37		29.7		31.1	
Коефіцієнт утилітарності (U)		0.766		0.769		0.804		0.801	
Коефіцієнт порівняльної надлишковості НАК (σ), г/100 білка еталона		7.65		7.57		6.41		6.35	
Лімітувальна амінокислота, СКОР, %		відсутня		відсутня		відсутня		відсутня	

На дієтичні властивості продукту безпосередньо впливає якісний склад жирних кислот (табл. 3).

Table 3

Fatty acid composition of poultry fat [20–22]

Таблиця 3

Жирнокислотний склад жиру птиці [20–22]

Жир	Вміст основних жирних кислот, %			Співвідношення, що характеризує біологічну цінність жирів				
	МНЖК	ПНЖК	НЖК	МНЖК:ПНЖК:НЖК	ПНЖ: НЖК	$C_{18:2}/C_{18:1}$	$C_{18:2}/C_{18:3}$	$\omega_6:\omega_3$
Ідеальний	33.3	33.3	33.3	1:1:1	0.2-0.4	>0.25	>0.7	4 : 1
Індички	42.69	25.17	30.79	1:0.6:0.7	0.82	0.45	7.37	14.5 : 1
Курячий	49.81	17.78	32.41	1:0.4:0.7	0.56	0.38	17.0	23 : 1
Качиний	49.14	20.54	24.42	1:0.4:0.5	0.83	0.23	2.47	18:1
Гусячий	50.11	21.67	25.86	1:0.4:0.5	0.84	0.29	4.76	16:1

Якість продукції з м'яса качок значною мірою визначається морфологічним і хімічним складом м'язової тканини птиці й видимих фрагментів шкіри з підшкірним і абдомінальним жиром.Основною особливістю патраних тушок качок є різне співвідношення м’язової тканини та шкіри з підшкірним і абдомінальним жиром в окремих частинах (табл. 4) [23; 24].

Table 4

Chemical composition and energy value of duck meat [23]

Таблиця 4

Хімічні склад та енергетична цінність м’яса качок [23]

Найменування харчових кісток тушки і її окремих частин	Вміст в 100 г, %					
	Волога	Жир	Білок	Зола	Індекс якості (Ж/Б)	Енергетична цінність
Грудинка	72.8	5.1	21.2	0.9	0.24	134.35
Крила	69.5	14.5	15.0	1.0	0.97	196.35
Спинка	60.4	13.8	24.8	1.0	0.56	230.00
Спинка і крила	68.3	16.1	11.8	3.8	1.36	198.10
Тушка	59.9	12.6	20.5	1.0	0.61	201.20
Шия без шкіри	69.9	5.2	19.3	5.6	0.27	127.50

У структурі м’яса курятини велику питому вагу, від 12 до 19.5 % від маси тушки птиці, яка переробляється займає шкіра [25–26]. У м’ясній галузі все ширше використовується куряча шкіра в якості (матеріалу, сировини для?) емульсій, білково-жирових композицій, які містять білкові компоненти як тваринного, так і рослинного походження. Куряча шкірка

використовується в якості оболонки у виробництві галантину. В табл. 5. [22] наведена харчова цінність курячої шкірки.

Table 5

Chemical composition and energy value of chicken skin [22]

Таблиця 5

Хімічний склад і енергетична цінність курячої шкіри [22]

Показники, %	Куряча шкура
Масова частка білка	21.5 ± 0.56
Масова частка вологи	31.1 ± 0,27
Масова частка жиру	46.1 ± 0.48
Масова частка золи	3.4 ± 0.15
Співвідношення коефіцієнтів :	
білок: волога	1 : 1.45
білок: жир	1 : 2.10
Енергетична цінність, кКал	500.9

Основним білком курячої шкіри є колаген, який складає 57.3 % від загального вмісту білка. Кількість розчинної фракції колагену становить 5.3 % від маси зразка, або 43 % від загального змісту колагену [25] (табл. 6).

Table 6

Fractional composition of chicken skin [25–27]

Таблиця 6

Фракційний склад курячої шкіри [25–27]

Сировина	Білок			
	Загальний (Б)	Водорозчинний	Солерозчинний	Лугорозчинний
Куряча шкіра	21.50 ± 0.56	3.90 ± 0.2	5.30 ± 0.3	12.31 ± 0.7

Лугорозчинна білкова фракція курячої шкіри представлена в основному сполучнотканинними білками, головним чином колагеном. У зв'язку з цим вивчення фракційного складу білків курячої шкіри в якості колагенової маси підкреслює можливість її використання в харчових цілях, зокрема у виробництві галантинів. Колаген характеризується деякими особливостями амінокислотного складу і належить до неповноцінних білків. Так, встановлено, що в курячій шкірі відсутній триптофан, цистин і цистеїн, мало тирозину (0.8 %) і метіоніну (0.6 %), але переважають глікокол (24.6 %), пролін (14.1 %), оксипролін (14.0 %) [25].

Дослідження жирнокислотного складу ліпідів курячої шкіри й оцінка їх збалансованості (табл. 7) показали, що переважаючими жирними кислотами в курячій шкірі є: пальмітинова – з насичених жирних кислот (НЖК), з мононенасичених (МНЖК) – олеїнова, а з поліненасичених (ПНЖК) – лінолева. Проте цінність жирового компонента характеризується не лише абсолютним вмістом окремих кислот, але і їх співвідношенням. Так, сума ненасичених і насичених жирних кислот в ліпідах курячої шкіри складає 64.20 : 29.75 проти рекомендованого 70 : 30 [27].

Якість курячої шкіри залежить не лише від хімічного складу, але і від її технологічних властивостей. Куряча шкіра має досить високу вологозв'язуючу (65.4 %), вологоутримуючу (78.3 %) і гелеутворюючу (70.5 %) здатності [28].

Table 7

Fatty acid composition of chicken skin [29]

Таблиця 7

Жирнокислотний склад курячої шкури [29]

Жирні кислоти	Вміст кислот (у %) в ліпідах курячої шкури
Міристинова (С14:0)	0.45
Пальмітинова (С16:0)	23.9
Стеаринова (С18:0)	5.7
Олеїнова (С18:1)	42.3
Лінолева (С18:2)	21.9
Ліноленова (С18:3)	Сл.
Арахідоновая (С20:4)	0.22

Мета дослідження. Метою роботи було розробити технологію галантинів з використанням качиного м'яса.

Для досягнення мети було поставлено завдання*:* провести аналіз хімічного складу сировини та готових виробів – галантинів, дослідити органолептичні, фізико-хімічні та функціонально-технологічні показники модельних фаршевих систем з використанням качиного мяса.

Предмет дослідження: качине м'ясо, м'ясо птиці механічного обвалювання (ММО), білково-вуглеводно-мінеральна добавка що містить 85.7 % білка, 3 % хітозану та 2 % хлористого кальцію, модельні м'ясні системи та готові вироби,овочі та фрукти(яблуко, ківі)

Матеріали і методи дослідження

Для досліджень були взяті зразки качине м'ясо, модельні м'ясні фарші, галантини. У роботі використано аналітичні та експериментальні методи досліджень: органолептичні, хімічні (хімічний склад сировини, модельних фаршів та готових виробів – галантинів), фізичні (pH визначали потенціометричним методом, структурно-механічні властивості), біохімічні (амінокислотний, жирнокислотний склад сировини та готових виробів), експериментально-статистичні, аналітичні з використанням сучасного устаткування комп'ютерних технологій.

Вірогідність результатів забезпечувалась трикратним повторюванням, експериментальні дані оброблювали з використанням критерію Ст'юдента, при цьому похибка експерименту не перевищувала 5.0 % [30].

Відбір проб для органолептичних і фізико-хімічних досліджень та підготовку їх до аналізу здійснювали відповідно до вимог ДСТУ 4823.2:2007. Органолептичне оцінювання якості галантинів здійснювалося за 5 бальною шкалою [31] (дегустація проводилаяся магістрами та викладачами кафедри технології м'яса та м'ясопродуктів НУХТ).

Амінокислотний склад білків у сировині та готорих виробах визначено методом іонообмінної хроматографії на аналізаторі T339AAA (Чехія, Мікротехна Прага). Жирнокислотний склад готових виробів здійснювали з використанням автоматичної системи ідентифікації жирних кислот на базі хроматографа Купол-55 в науково-методичній лабораторії хроматографічних досліджень ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ. за підтримки д.т.н. зав лаб Левчук Ірини Володимирівни. При проведенні досліджень використані традиційні методи досліджень: визначення масової частки білку за методом Кєльдаля згідно з ДСТУ ISO 1871:2003. Визначення вмісту жиру здійснювали методом екстракції в апараті Сокслета, в якості розчинника використовували дихлоретан згідно з ГОСТ 23042-86, визначення pH потенціометричним методом згідно з ДСТУ 8550:2015 на pH-метрі «Аніон-4100», масова частка вологи – згідно з ГОСТ 9793-74, вологозвязуюча (ВЗЗm, ВЗЗа) та вологоутримуюча здатність фаршів [31]. Визначення ВЗЗ проводили методом пресування наважки продукту (0.3 г) вагою 1 кг протягом 15 хв, після чого обраховували площу вологої плями. Площа плями фаршудозволяє визначити пластичність сировини. Визначення вмісту вологи проводили арбітражним методом із сушінням наважки у шафі до сталої маси [32].

Загальну кількість мінеральних речовин визначали мінералізацією шляхом спалювання органічної частини продукту при 500–800 °С у тиглі, попередньо підготовленому до випробування.

Енергетичну та біологічну цінність цінність сировини та горових продуктів визначали за [33]. Енергетична цінність готового продукту розраховували відповідно до експериментальних даних за вмістом білків, жирокислотного складу.

Результати та їх обговорення

Згідно з проведеним оглядом літературни визначили перспективність використання качиного м'яса в технології напівфабрикатів, а саме галантинів, перспективним, оскільки дані вироби набули значної популярності в закладах ресторанного господарства і є перспективним продуктом для промислового виробництва заморожених або запечених галантинів для реалізації в мережі роздрібної торгівлі.

Галантин – це французька кулінарна страва, представлена у формі рулету з м'ясної посіченої маси з додаванням овочів та фруктів, в шкірі, заморожена, варена або запечена.

Нами було розроблено 4 рецептури галантинів з використанням курячої шкіри, качиного м'яса та м'яса птиці механічного обвалювання (ММО), збагачених білково-мінерально-вуглеводною добавкою (БМВД), виготовлених за різної термічної обробки варіння та запікання (за t = 140 °С). За контроль було взято напівфабрикат згідно з ТУ У15.8-35402810-001:2008 «Напівфабрикати

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 296-308

з м'яса птиці. Технічні умови». В табл. 8 наведено рецептурний склад галантинів.

Table 8

Galantin recipes

Таблиця 8

Рецептури галантинів

Вміст інгредієнтів, %	Варіанти модельних зразків			
	Контроль	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Кількість основної сировини, % на 100 кг				
Філе грудинки курине	40	-	-	-
Філе стегна курине	40	-	-	-
Меланж	1	-	-	-
Вода	3	-	-	-
ММО куряче	-	40	40	40
М'ясо стегна качки	-	40	40	40
Шкурка куряча	6	7	7	7
Морква свіжа обчищена	3	3	3	3
Цибуля свіжа обчищена	7	9	8	8
БМВД	-	1	1	1
Яблуко	-	-	1	-
Ківі	-	-	-	1
Всього	100	100	100	100
Кількість допоміжної сировини, кг на 100 кг основної сировини				
Сіль кухонна	0.3	0.4	0.4	0.4
Перець чорний мелений	0.2	0.2	0.2	0.2

Технологічна схема галантинів включає наступні операції: підготовка м'ясної сировини, подрібнення (відокремлене м’ясо стегон подрібнюють на вовчку з діаметром ґрат 8 мм), складання фаршу в кутері за знижених обертах ножа.

Послідовність закладання компонентів наступна: подрібнена м’ясна сировина, цибуля, морква, яблуко, ківі, спеції та сіль. Формування галантинів здійснюється вручну, фарш укладають в центр шматка шкіри, краї загортають із чотирьох боків. Галантини викладають на стелажі, які вкладають на рами та направляють на запікання або ж на заморожування. Продукт запікають за температури 140 °С протягом 90–120 хв до досягнення температури в центрі виробу 70–72 °С.

Після термічного оброблення галантини охолоджують за температури від 0°С до 8 °С до температури в товщі виробу не вище 8 °С. Готові вироби упаковують та направляють в реалізацію.

Для визначення впливу качиного м’яса на харчову цінність напівфабрикатів було проведено дослідження хімічного складу (табл. 9).

Table 9

Chemical composition of model mince galantines for heat treatment, %

Таблиця 9

Хімічний склад модельних фаршів галантинів до термічної обробки, %

Зразки	Волога	Білок	Жир	Зола
Контроль	70.94±0.20	14.44±0.30	11.27±0.20	1.02±0.02
№1	67.10±0.40	14.70±0.50	15.51±0.30	1.03±0.04
№2	67.05±0.30	14.68±0.4	15.52±0.10	1.01±0.03
№3	67.07±0.50	14.65±0.60	15.51±0.20	1.05±0.04

Аналіз хімічного складу дослідних зразків показує, що у фаршевих масах з БМВД та качиним м'ясом вміст вологи складає 67 %, що відповідає нормативам (ТУ У15.8-35402810-001:2008 «Напівфабрикати з м'яса птиці. Технічні умови»), дещо вищим вмістом жиру (15.5 %) у порівнянні з виробами з курятини, що пояснюється високим вмістом жиру в

качиному м'ясі. Вміст білка при додаванні качиного м'яса та БМВД незначно підвищується на 0.2…0.3 %.

Склад рослинних інгредієнтів (цибуля, морква, яблуко, ківі), що входять до рецептур галантинів, сприяє збільшенню кількості вуглеводів. Внаслідок використання в складі галантинів овочів та фруктів вміст золи є вищим, ніж в контролі.

У ході експериментальних досліджень встановлено, що використання качиного м'яса дещо збільшує функціонально-технологічні характеристики фаршів на основі м'яса птиці. Це пояснюється різницею в функціонально-технологічних властивостях курячого та качиного м'яса, а також тим, що куряче м'ясо містить менше сполучнотканинних білків, ніж м'ясо механічного обвалювання. Різницю можна пояснити особливістю структури ММО, коли частина сполучної тканини і жиру відокремлюється разом з кістками. Качине м'ясо ручного обвалювання характеризується більшою кількістю жиру, що знижує показник вологозв'язуючої здатності, проте підвищується значення пластичності в 3–4 рази. (табл. 10).

Table 10

Functional and technological indications of galantines before thermal processing

Таблиця 10

Функціонально-технологічні показники галантинів до теплової обробки

Зразок	pH, од.	ВЗЗа, %	Пластичність, $см^2т/кг$
Контроль	6.58±0.20	65.4± 0.56	6.68± 0.16
№1	6.55±0.15	67.6 ± 0.55	8.23 ± 0.13
№2	6.58±0.10	66.8 ± 0.60	8.68 ± 0.12
№3	6.56±0.10	66.7 ± 0.61	8.22 ± 0.14

Збільшення показників ВЗЗа впливає на втрату маси напівфабрикатів в процесі термічного оброблення. Втрати при запіканні за температури 140 °С зменшуються на 2.0…2.4 % в порівнянні з контролем. У цілому, вихід напівфабрикатів збільшився з 83.7 % в контролі до 85.7–86.1 %.

Функціонально-технологічні показники фаршів дають можливість зробити висновок, що додавання качиного м'яса є доцільним і не погіршує стабільність фаршевих систем в процесі термічної обробки.

Галантини в процесі теплової обробки втрачають частину вологи та жиру (12.3…14.3 %). Доведений до готовності галантин з курячим м'ясом містив на 2.16…2.24 % більше вологи завдяки додаванню води до фаршу, ніж зразки з качиним м'ясом, що впливало на соковитість виробів.

Вміст білка у готових галантинах відповідає вимогам нормативної документації, однак на 0.37... 0.44 % більший, ніж у контрольному зразку. Зміна різниці вмісту білка між контрольним та дослідними зразками до та після термічної обробки пояснюється тим, що у розроблених зразках галантинів додається білково-мінерально-вуглеводна добавка, що містить 85.7 % білка, 3 % хітозану та 2 % хлористого кальцію та м'ясо курки механічного обвалювання, які містять у собі достатню кількість білка.

Отже, результати досліджень хімічного складу вказують на високу поживну цінність галантинів з качиним м'ясом, що підтверджує доцільність його використання у технології м'ясних напівфабрикатів.

Table 11

Chemical composition of galantines after heat treatment

Таблиця 11

Хімічний склад галантинів після термічної обробки

Зразки	Вміст вологи, %	Вміст білка, %	Вміст жиру, %	Вміст золи, %	Енергетична цінність, ккал
Контроль	66.98±0.20	16.47±0.10	10.84±0.10	0.78±0.03	169.2
№ 1	66.10±0.20	16.98±0.10	12.19±0.10	0.83±0.02	183.3
№ 2	66.05±0.20	16.96±0.10	12.12±0.10	0.81 ±0.02	183.0
№ 3	66.12±0.20	16.99±0.10	12.01±0.10	0.87±0.03	181.7

Аналіз отриманих даних (табл. 12) свідчать, що після теплової обробки відбувається збільшення $ВЗЗ_а$ на 0.8...2.1 %, в порівнянні з сирими напівфабрикатами. Значення пластичності порівняно з контролем після приготування знижується, консистенція стає в міру пружною, а самі вироби – ніжними та соковитими. Дослідні зразки характеризувалися вищими від контролю показниками $ВЗЗ_а$ та пластичності (табл. 12), що свідчить про щільну структуру та соковитість виробів.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 296-308

Table 12

Functional and technological indicators of galantines after heat treatment

Таблиця 12

Функціонально-технологічні показники галантинів після теплової обробки

Зразок	pH	ВЗЗа, %	Пластичність, см²т/кг
Контроль	6.48±0.05	65.2± 0.32	6.53 ± 0.12
№1	6.52±0.03	66.0 ± 0.56	7.54 ± 0.13
№2	6.46±0.07	65.6 ± 0.50	8.02 ± 0.14
№3	6.49±0.04	65.8 ± 0.48	7.68 ± 0.13

Значення pH у доведених до готовності галантинах зміщуються на 0.03...0.1 од. в лужний бік, що пов'язано з впливом теплової обробки на рецептурні складові галантинів.

Для оцінки споживчих характеристик галантинів були проведені органолептичні дослідження методом закритої дегустації зразків за 5-тибальною шкалою. Розроблені рецептури галантинів термічно обробляли шляхом запікання.

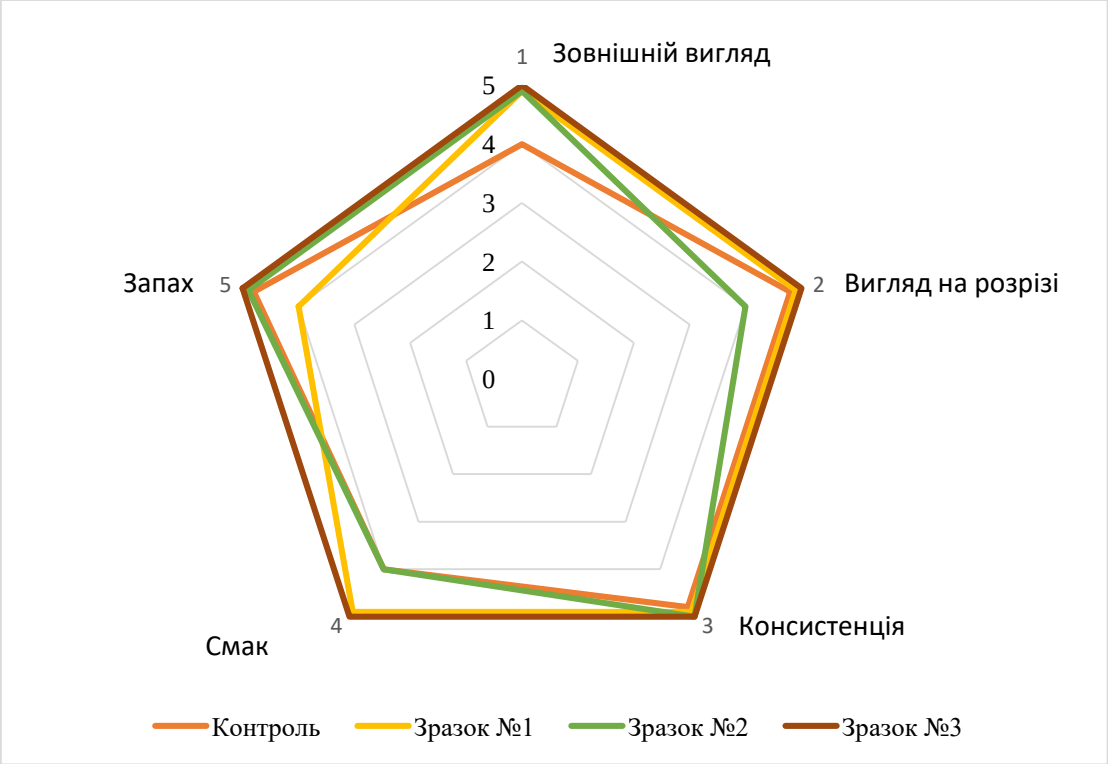


Fig. 3 Organoleptic evaluation of galantines
Рис.3 Органолептична оцінка галантинів

Галантини запечені (зразки №1 та №3) характеризуються кращими органолептичними показниками, порівняно з контролем. Дані сенсорної оцінки показують, що розроблені галантини після запікання характеризуються вираженим гармонійним смаком та ароматом, золотистою злегка хрусткою скоринкою з рівною поверхнею.

Галантини з яблуком та ківі були кращими за зразок №2 за соковитістю, вони мали більш ніжну і однорідну текстуру, в міру пружну консистенцію. Вироби відмінно зберігали форму в процесі виготовлення та проведення дегустації.

Враховуючи вищенаведене після дегустації галантинів з качиного м'яса відібрано для подальших досліджень зразки № 1 та № 3, для яких проведено визначення збалансованості амінокислотного складу білка.

Для оцінки ступеня засвоєння білка розраховували коефіцієнт різниці амінокислотного скору (КРАС). Чим менше значення КРАС, тим повніше використовуються амінокислоти в процесі метаболізму. Проведені розрахунки амінокислотного СКОРу незамінних амінокислот розроблених напівфабрикатів наведені у таблиці 13.

Table 13

Amino acid composition of galantines with duck meat

Таблиця 13

Амінокислотний склад галантинів з качиним м'ясом

№	Амінокислоти	Зразок № 1		Зразок № 3	
		г/100 г білка	мг, %	г/100 г білка	мг, %
	Незамінні				
1	Isoleucine	5.46	3.87	5.62	3.96
2	Leucine	10.92	7.75	10.61	7.48
3	Lysine	12.24	8.69	11.92	8.40
4	Threonine	7.15	5.07	7.30	5.14
5	Phenylalanine	5.74	4.07	5.72	4.03
6	Methionine	2.21	1.57	2.91	2.05
7	Valine	6.12	4.34	6.17	4.35
8	Tryptophan	4.50	3.19	4.10	2.89
Сумарний вміст незамінних амінокислот		54.34	38.55	54.35	38.30
	Замінні				
9	Tyrosine	4.92	3.49	5.06	3.57
10	Cystin	1.48	1.05	1.35	0.95
11	Alanine	8.54	6.06	8.32	5.86
12	Arginine	8.71	6.18	8.51	6.00
13	Aspartic acid	12.55	8.91	13.40	9.44
14	Glycine	6.39	4.53	6.36	4.48
15	Glutamic acid	27.61	19.59	27.70	19.52
16	Histidine	4.51	3.20	4.32	3.04
17	Serin	6.37	4.52	6.40	4.51
18	Proline	5.50	3.90	6.13	4.32
Сумарний вміст замінних амінокислот		86.58	61.44	87.55	61.70
Сумарний вміст амінокислот		140.92	100.00	141.90	100.00
Відношення НАК/ЗАК		0.63		0.62	
Коефіцієнт утилітарності амінокислот (метіонін + цистин)		0.95		0.83	
Коефіцієнт відношення амінокислот: метіонін/триптофан		0.49		0.71	

З даних табл. 13 видно, що використання качиного м'яса, БМВД, а також ківі сприяє збільшенню кількості незамінних амінокислот в порівнянні з ідеальним білком.

Table 14

Evaluation of the quality of galantin proteins from duck by amino acid SCOR

Таблиця 14

Оцінка якості білків галантинів з качки за амінокислотним СКОРом

Амінокислота	г/100 г еталонного білка	Зразок № 1		Зразок № 3	
		г/100 г	Амінокислотний СКОР%	г/100 г	Амінокислотний СКОР%
Вміст білка, %		16.98		16.99	
Valine	5.0	6.12	122	6.17	123
Isoleucine	4.0	5.46	137	5.62	141
Leucine	7.0	10.92	156	10.61	152
Lysine	5.5	12.24	223	11.92	217
Threonine	4.0	7.15	179	7.3	183
Tyrosine+ Phenylalanine	6.0	10.66	178	10.78	180
Cystine+ Methionine	3.5	3.69	105	4.26	122
Індекс незамінних амінокислот		1.53		1.57	
Біологічна цінність, %		48.0		62.3	
Коефіцієнт утилітарності амінокислотного складу, U		0.71		0.80	
Коефіцієнт різниці амінокислотного складу (КРАС), %		52.0		37.7	
Коефіцієнт порівняльної надлишковості НАК (σ), г/100 білка еталона		18.57		11.46	
Лімітувальна амінокислота, СКОР,%		відсутня		відсутня	

Співвідношення незамінних та замінних амінокислот у зразків №1 та №3 складає 1 : 1.6, що дозволяє характеризувати розроблені галантини як продукти з високою біологічною цінністю.

Аналізуючи якісний та кількісний склад незамінних амінокислот (табл. 13–14), слід відзначити, що вміст амінокислот у складі №1 є нижчим, ніж у зразка №3, але обидва зразки перевищує рівень ФАО/ВООЗ. Лімітувальні амінокислоти відсутні. Таким чином, розроблений продукт можна вважати біологічно повноцінним.

Найбільший показник СКОРу в розроблених галантинах з качиним м'ясом має незамінна амінокислота лізин. Лізин є необхідним для засвоєння кальцію і підтриманню нормального обміну азоту він бере участь в синтезі антитіл, гормонів, ферментів, формуванні колагену та відновленні тканин. Підвищений вміст лізину в галантинах обумовлений високим вмістом в курячому та качиному м'ясі.

Задовольняє потребам ФАО/ВООЗ вміст метіоніну+цистину в рецептурах галантинів, що переважає вимоги ФАО/ВООЗ (35 мг/1 г білка). Так в рецептурі №1 міститься 36.9 мг/1 г білка, в рецептурі №3 – 42.6 мг/1 г білка. Відомо, що метіонін є одним з головних будівельних матеріалів людського організму і необхідний у разі дефіциту вітаміну В12.

Дослідженням виявлено достатньо високий вміст ізолейцину та лейцину. Так амінокислотний СКОР ізолейцину складає 137…141 %, лейцину складає 152…156 %, що характеризує високий вміст даної амінокислоти в продукті. Ізолейцин відіграє ключову роль в виробітку гемоглобіну. До того ж ця амінокислота забезпечує м'язову тканину енергією та нівелює симптоми втоми м'язів при перевтомленні. Ізолейцин необхідний для правильного регулювання рівня цукру в крові. Лейцин прискорює відновленню або лікуванню м'язової тканини, кісток і шкіри.

Частка треоніну в розроблених галантинах знаходиться на високому рівні. Амінокислотний СКОР в рецептурах знаходиться на рівні 179…183 %. Відомо, що треонін покращує стан серцево-судинної системи. Також треонін бере участь в синтезі гліцину та серину. Ці амінокислоти дозволяють зміцнювати зв'язки й всі м'язи, в тому числі серцеві.

Високий вміст амінокислот фенілаланін+тирозин сприяє циркуляції крові, використовується для лікування мігрені, покращує увагу і пам'ять, бере участь в утворенні інсуліну, з її допомогою лікують депресії.

Задовольняє потребам ФАО/ВООЗ в рецептурах галантинів вміст валіну. Відомо, що амінокислота валін відповідає за підтримку обміну азоту в організмі.

Висновки

Якісний і кількісний склад незамінних амінокислот свідчить про високий ступінь збалансованості галантинів та дає підстави вважати їх біологічно повноцінними. Зразок № 3 (галантини з додаванням ківі) кращий за зразок №1 за значенням БЦ, оскільки характеризується нижчим КРАС, що вказує на кращий ступінь засвоєння незамінних амінокислот.

Результати проведених досліджень підтверджують ефективність та технологічну доцільність використання качиного м'яса в технології галантинів, оскільки у порівнянні з контролем галантинами зберігаються показники хімічного складу та харчової цінності виробів, без погіршення збалансованості амінокислотного складу.

References

[1] Baéza, E., Guillier, L., Petracci, M. (2022). Review: Production factors affecting poultry carcass and meat quality attributes. *Animal*, 16, 100331. https://doi.org/10.1016/j.animal.2021.100331

[2] Huda, N., Putra, A.A., Ahmad, R. (2011). Potential Application of Duck Meat for Development of Processed Meat Products. *Current Research in Poultry Science*, *1*, 1–11.

[3] Mykhno, M. (2016). [Water growth]. *Our poultry industry,* 2. https://agrotimes.ua/article/vodoplavne-zrostannya (In Ukrainian).

[4] Mykhno, M. [Duck stories: an interview with the owner of the enterprise "PPZ "Korobivsky" Spodin Serhiy Yuriyovych]. http://www.duck.com.ua/articles.html (In Ukrainian).

[5] Kokoszyński, D., Wilkanowska, A., Arpášová, H., Hrnčár, C. (2020). Comparison of some meat quality and liver characteristics in Muscovy and mule ducks. *Articles, 63*(1), 137–144. doi:10.5194/aab-63-137-2020

[6] Xinjian, Yan. (2002). The changing face of the world of duck production. *International Hatchery Practice*, *18*(6), 7–9.

[7] Hall, A. D., Martin, D. M. (2006). Where next with duck meat production? *International Hatchery Practice*, *20*(6), 7–8.

[8] UNECE standard for duck meat. Carcasses and their parts. UN, New York, Geneva, (2008). https://unece.org/DAM/trade/agr/standard/meat/r/Duck_2009R.pdf

[9] Ryabukha, H. (2019). State regulation and forecasting of the development of poultry farming as a promising branch of animal husbandry. *Problems and prospects of*

economics and management, 1(17), 107–113. doi: 10.25140/2411-5215-2019-1(17)-107- 113.
[10] Polegenka, M. A. (2019). [Analysis of the current state of poultry production in Ukraine]. *Economy and the state*, 3, 137–143. (In Ukrainian). doi:10.32702/2306-6806.2019.3.137
[11] Khvostyk, V. (2013). [Joint cultivation of waterfowl and fish brings double profit]. *Our poultry industry*, *3*(27). (In Ukrainian). https://agrotimes.ua/article/podvijnij_pributok/
[12] Peshuk, L. V., Yancheva, M. O., Haschuk, O. I., Kyrychenko, S. G. (2017). [*Technology of meat products from non-traditional meat raw materials*] Kyiv: TsUL. (In Ukrainian).
[13] Unique qualities of poultry of the domestic gene pool. http://avianua.com/ua/index.php/statty-po-pticevodstvu/selektsiia-henetyka-zberezhenniahenofondu/134-osoblyvosti-ptytsi-vitchyznyanoho-henofondu.
[14] Peshuk, L. V. (2018). [Fundamentals of animal husbandry and veterinary and sanitary examination of meat and meat products]. Kyiv: TsUL (In Ukrainian).
[15] Gornowicz, E., Dobek, A., Moliński, K., Szwaczkowski, T. (2023). The Quality of Duck Meat from the Perspective of Physical Measurements and Expert Judgment, *Ann. Anim. Sci*., *23*(1), 265–273. https://doi.org/10.2478/aoas-2022-0035.
[16] Sams, R. A. (2007). [*Meat processing*]. St. Petersburg: Profession (In Russian).
[17] Kokoszyński, D., Arpášová, H., Hrnčar, C., Żochowska-Kujawska, J., Kotowicz, M., Sobczak, M. (2020). Carcass characteristics, chemical composition, physicochemical properties, texture, and microstructure of meat from spent Pekin ducks. *Poultry Science*, 99, 1232–1240. https://doi.org/10.1016/j.psj. 2019.09.003
[18] Mitrofanov, N.S. (2011). [*Technology of products from poultry meat*]. Moscow: Kolos (In Russian).
[19] Gushchin, V.V., Kulyshev, B.V., Makoveev, I.I., Mitrofanov N.S. (2002). Poultry semi-finished product technology. Moscow: Kolos (In Russian).
[20] Zelenov, G.N., Naumova, B.B. (2008). [*Processing of poultry meat. Educational manual*]. Ulyanovsk: UGSHA (In Russian).
[21] Slobodyanik, V.S., Ilina, N.M., Suleymanov, S.M., Polyanskikh, S.V., Maslova, Yu.F., Galin, R.F. (2021). Study of composition and properties of duck meat. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 032046. doi:10.1088/1755-1315/640/3/032046
[22] Kyryliv, Ya. I., Leshchyshyn, I. S. (2021) [Amino acid composition of duck muscle tissue on using dietary supplements Activio]. *Ukrainian Journal of Veterinary and Agricultural Sciences*, *4*(3). (In Ukrainian). https://doi.org/10.32718/ujvas4-3.09
[23] Fouad Ali Abdullah Abdullah, Buchtová, H. (2022). Quantitative and qualitative properties of giblets from conventional, organic, and wild ducks. *Acta vet. brno*, 91, 107–114.https://doi.org/10.2754/ avb202291010107
[24] Biswas, S., Banerjee, R., Bhattacharyya, D., Patra,G., Das, A.K., Das, S.K. (2019).Technological investigation into duck meat and its products - a potential alternative to chicken. *World's Poultry Science Journal*, 75 (4), 1–12. https://doi.org/10.1017/S004393391900062X
[25] Tumenova, G.T., Rakhimova, S.M., Anuarbekova, A.S. (2012). Comparative analysis of a new component of meat products - the skin of industrial and domestic poultry. *Technique and technology of food production*, 1–3.
[26] Volyk, V.G., Ismailova, D.Yu., Zinoviev, S.V. (2014). [Complex processing of low-value raw materials]. *Poultry and poultry products*, 5, 18–21. (In Russian).
[27] Mitrofanov, N. S. (2011). [*Technology of poultry meat products*]. Moscow: KolosS (In Russian).
[28] Makhonina, V.N. (2009). Determination of meat quality indices of eviscerated duck carcasses and their parts during cutting and deboning. *Poultry and poultry products,* 6, 22–25. (In Russian).
[29] Peña-Saldarriaga, L.M., Fernández-López, J. (2020). Quality of Chicken Fat by-Products: Lipid Profile and Colour Properties. *Foods, 9*(8), 1046. doi:10.3390/foods9081046
[30] Garbuz, V. G., Agunova, L. V. Shlapak, G. V. (2010). [*Laboratory practice on meat technology*]. Odessa (In Ukrainian).
[31] Kishen'ko, I. I., Starchov, V. M., Goncharov, G. I. (2010). [*Technologies of meat and meat products. Workshop: study guide*]. National un-t food. Technol, Kyiv: NUKHT (In Ukrainian).
[32] Shvedyuk D. A., Pasichniy V. M. (2020). [The effect of heat treatment on the characteristics of chopped meat and vegetable semi-finished products using fermentation]. *Bulletin of NTU "KhPI", Series New solutions in modern technologies*. 2(4) 138–144. (In Ukrainian).
[33] Lisin P. A., Moliboga E. A., Kunushina Yu. A., Smirnova N. A. (2012). [Evaluation of the amino acid composition of the prescription mixture of food products]. *Agrarian Bulletin of the Urals*, *3*(95), 26–28. (In Russian).
[34] Kudryavets, N. I., Petrukovich, N. I. (2018). [*Biological features of birds of different species*]. Gorky: BGSHA (In Russian).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 309-317

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 615.324:615.072:543:42.061

PROPOLIS OIL EXTRACT: QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ASPECTS

Yulia V. Yudina[1*], Ihor M. Hrubnyk[1], Ludmila M. Maloshtan[1], Dmytro L. Velikiy[1], Iryna G. Ohanesian[1], Nataliia Yu. Bevz[2], Oleksandr V. Artushenko[3]

[1]National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., 61002, Kharkiv, Ukraine
[2]National University of Pharmacy, 53 Pushkinska st. 61002 Kharkiv, Ukraine
[3]Military Law Institute National Law University, 4, Dynamivska Street, 61023, Kharkiv
Received 13 March 2023; accepted 29 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

In this work, we studied the extraction of propolis with oils. For the experiment, we used propolis samples collected in different regions of Ukraine (Kharkiv, Sumy, Poltava, Kyiv, and Dnipropetrovsk regions) and determined their compliance with DSTU 4662:2006 "Propolis". All the samples we collected met the requirements of this standard, and a combined batch of propolis was used to obtain oil extracts. The most common vegetable oils (corn, sunflower, and olive oils) were chosen as extragents, and their quality was confirmed. The technological approach to obtaining oil extracts was based on the data of previous studies; the extraction was carried out at 60C and constant stirring for 1 hour. The obtained oil extracts of propolis were evaluated by appearance, acid and peroxide numbers, density, identification and quantification of phenolic substances. Presence of substances of phenolic and flavonoid structure was confirmed by specific reactions. As a result of the quantitative determination of the TPC in the obtained extracts it was established that the total phenolic content (TPC) in the studied oil extracts is about 4.95±0.15 %, which corresponds to the quantitative content of these biologically active substances in the propolis substance (not less than 25.0 %).

Keywords: Propolis; oily extract; technology; quality indexes; phenolic compounds.

МАСЛЯНИЙ ЕКСТРАКТ ПРОПОЛІСУ: ЯКІСНІ ТА КІЛЬКІСНІ АСПЕКТИ

Юлія В. Юдіна[1], Ігор М. Грубник[1], Людмила М. Малоштан[1] , Дмитро Л. Великий[1] , Ірина Г. Оганесян[1], Наталія Ю. Бевз[2], Олександр В. Артюшенко[3]

[1]Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова 2, 61002, Харків, Україна
[2]Національний фармацевтичний університет, вул. Пушкінська 53, 61002 Харків, Україна
[3]Військово-юридичний інститут Національного юридичного університету імені Ярослава Мудрого вул. Динамів ська, 4, 61023, Харків, Україна

Анотація

У даній роботі ми вивчали екстракцію прополісу оліями. Для експерименту використовували зразки прополісу, зібрані в різних регіонах України (Харківська, Сумська, Полтавська, Київська, Дніпропетровська області) та визначали їх відповідність ДСТУ 4662:2006 «Прополіс». Усі відібрані зразки відповідали вимогам цього стандарту, а для отримання олійних екстрактів використовували комбіновану партію прополісу. Екстрагентами були обрані найпоширеніші рослинні олії (кукурудзяна, соняшникова, оливкова), якість яких була підтверджена. Технологічний підхід до отримання олійних екстрактів базувався на даних попередніх досліджень; екстракцію проводили за 60 °С і постійному перемішуванні протягом 1 години. Отримані масляні екстракти прополісу оцінювали за зовнішнім виглядом, кислотним і перекисним числами, густиною, ідентифікацією та кількісним визначенням фенольних речовин. Наявність речовин фенольного та флавоноїдного складу підтверджено специфічними реакціями. У результаті кількісного визначення загального вмісту фенольних сполук (ТРС) в отриманих екстрактах встановлено, що ТРС в досліджуваних олійних екстрактах становить близько 4.95±0.15 %, що відповідає кількісному вмісту цих біологічно активних речовин у субстанції прополісу (не менше, ніж 25.0 %).

Ключові слова: прополіс; масляний екстракт; технологія; показники якості; фенольні сполуки.

**Corresponding author: e-mail address: eco3557@gmail.com*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275366

Introduction

An urgent task of modern medicine and pharmacy is the development and introduction of new highly effective medicines for the treatment of wound processes of various etiologies and musculoskeletal injuries. Beekeeping products, in particular propolis, have long been used in medical and pharmaceutical formulations [4; 5; 15; 17; 18; 32].

Propolis is a sticky resinous substance that bees collect from the buds and bark of trees, also known as "bee glue" because bees use it to cover surfaces, seal holes and crevices in their hives, thus creating a sterile environment that protects them from microorganisms and spore-forming organisms, including fungi and mold [1–7]. For the production of propolis, bees use materials obtained as a result of various phytobiochemical processes occurring in different parts of plants. The chemical composition of propolis is variable and there are many types of propolis, which are determined by the botanical features of its place of origin. Depending on the plants common in the area, the color of propolis can vary from dark green to brown; the taste is bitter with pungent or astringent tones, with a pungent odor or almost odorless [9; 21].

Chemical composition of propolis is relatively well studied. More than 180 compounds have been identified. Propolis is rich in plant phytoncides, it contains many organic acids and terpene compounds. Propolis contains resin acids and alcohols, artypilin, phenols, tannins, balms (cinnamic alcohol, cinnamic acid), waxes, essential oils, flavonoids, amino acids and a small number of B vitamins. Typical components of propolis are acacetin, apigenin, alpha-acetooxy-betulenol, kaempferid, rhamnosintrin, ermanin [2; 3].

Phenolic compounds are dominant in the composition of propolis. It has a stable content of flavones and flavonols which includes such components as quercetin, isorhamnetin, kaempferol, 3,4'-dimethoxykaempferol, kaempferide, rhamnetin, penduletin, rhamnocitrin, galangin, chrysin and methoxygalangin-I, etc. In addition were isolated and identified flavonoids from the groups of flavones, isoflavones, isohydroflavones, chalcones, dihydrochalcones and other polyphenols - phenylpropanoids, chlorganenic acids, stilbenes, lignans. [2; 12; 13; 21; 29].

The biological activity of propolis is determined by the interaction of all its components. It has been found to have anti-inflammatory, immune-modulatory, wound healing, anesthetic, anticarcinogenic, antimicrobial, antiprotozoal, antiviral, antioxidant, antitumor and antiulcer pharmacological activity [4; 18; 20; 30]. Published studies have shown that propolis and its derivatives contain many natural antimicrobial compounds with a broad spectrum of action against various types of bacteria and that it increases the effectiveness of common antibiotics. Scientific studies have shown that propolis has an effect on more than 100 strains of microorganisms. On gram-positive bacteria – it inhibits the growth of white and golden staphylococci, hemolytic streptococcus, on gram-negative bacteria – it inhibits the growth of pathogens of paratyphoid, toxic infections and fungi of the genus Candida [1; 6; 8; 9; 11]. The antiviral activity of propolis against many strains of influenza has been revealed, and the anti-inflammatory and bronchodilator effect of its preparations in the treatment of chronic lung diseases has been proven [1; 6–8; 11; 13; 14; 19; 23; 31].

Ukraine has abundant sources of this valuable raw material, with an estimated annual production of 5–6 tons of propolis. The growing interest in propolis in the healthcare and medical sector, as well as the growing awareness of its therapeutic properties, are considered to be the main driving forces for the propolis market. These factors are expected to play a significant role in the growth and development of the propolis industry in the coming years.

Due to its wide range of pharmacological effects, propolis, mainly in the form of water-alcohol extracts, is included in pharmaceuticals used as antimicrobial, antifungal, antiviral, anti-inflammatory, wound healing and reparative agents. This ingredient is widely used in cosmetics and in the food industry. [5; 18].

Although ethanol extraction of propolis is a simple and effective method, it has disadvantages such as a strong aftertaste, limited use in the cosmetic and pharmaceutical industries, as it can cause an irritating effect, and has limitations or unsuitability for the treatment of certain diseases in ophthalmology, otorhinolaryngology, pediatrics, or in case of alcohol intolerance.

The nature of the extractant can be different, and studies show that its polarity and extractivity determine the qualitative and quantitative composition of the final product, which determines the pharmacological activity. Extractants such as water, water-propylene glycol solutions, and vegetable oils can also be used in

the extraction of propolis [1; 5; 10]. There is little data on the study of aqueous solutions of propolis. Biologically active substances are mostly poorly soluble in water, and the content of phenolic compounds in aqueous extracts is 10 times lower than in alcohol extracts [10]. However, it is known that aqueous propolis extract has a wider spectrum of antimicrobial activity than alcohol extract [1; 23].

Only a few articles have been devoted to the preparation of propolis oil extracts, where vegetable oils were used as extractants [8; 10; 19]. Microbiological studies have shown the high activity of propolis oil extracts against gram-positive bacteria, yeasts and dermatophytes [19].

Oil extracts (medicinal oils) are one of the oldest dosage forms, but have not found wide application in modern medical and pharmaceutical practice. They are non-toxic, capable of extracting and dissolving a wide range of biologically active compounds, which makes it possible to produce phytochemicals with a high content of active ingredients. In the formulation of semi-solid dosage forms, medical oils, in addition to their pharmacological effects, affect the rheological properties of the base, spreading and penetration of the drug. It should be noted that oils, as lipophilic solvents, promote the release of a whole group of valuable fat-soluble components contained in plant materials, such as carotenoids, steroids, tocopherols, retinol, chlorophylls, organic and fatty acids, as well as a number of unsaturated fatty acids, K vitamins, D vitamins, essential oils and other compounds. Unlike other extracts (decoctions, alcoholic tinctures, dry concentrates), the absorption of an oil extract occurs not only through the blood but also through the lymphatic system. Secondly, for many medicinal substances and vitamins, oil is a good preservative, it protects substances from direct access of oxygen and other oxidants, and there are practically no chemical reactions between plant ingredients in oil, since there is no dissociation (plant extracts contain a number of components that act synergistically). The oil restores vascular microcirculation, dissolves Peyer's plaques and removes toxins.

Such extracts may be the optimal form of propolis for inclusion in topical medicinal and cosmetic preparations, so in our research we focused on the oil extraction of propolis and the evaluation of quality indexes of these extracts.

Materials and methods

Samples and materials. Propolis samples were collected in 2021 in Kharkiv, Sumy, Poltava, Kyiv and Dnipro regions (Ukraine).

The quality indexes of propolis samples were evaluated according to DSTU "Propolis" 4662:2006 [24]. From each sample 5-6 point samples were selected. The weight of the combined sample should be at least 25.0 g. The combined sample was cooled at minus 10 °C, grinded and mixed. Then the combined sample was divided into two parts, placed in clean, dry jars, one of which was sent for testing, the other was hermetically sealed and stored in case of repeated testing.

The study of microbiological purity and antibacterial activity of propolis samples was performed according to the methods of the State Pharmacopoeia of Ukraine [25] at the Department of Clinical Laboratory Diagnostics and Immunology of NTU "KhPI".

Sunflower oil (DSTU 4492:2017), corn oil (DSTU 8808:2003), and olive oil (DSTU 5065:2008) were used for extraction [28]. Samples of vegetable oils were prepared in accordance with the requirements of the State Standards of Ukraine (DSTU 2575-94; DSTU 4349:2004) [28]. The following main quality indexes of vegetable oils were determined: acid number - by titration (neutralization) of free fatty acids with alkali in the presence of an indicator (phenolphthalein) and peroxide number – by titration of isolated iodine with sodium thiosulfate solution (DSTU ISO 660:2006; DSTU 4570:2006) [26; 27].

A Specord 200 spectrophotometer (Germany), Sartorius analytical balance (SARTORIUS, Germany), and class A glassware that meets the requirements of the State Pharmacopoeia of Ukraine [25] were used in the experiment.

Methods.

Extracts preparation. Propolis was ground to a particle size of 3–5 mm and weighed 10.00 g. 90 g of sunflower, olive, or corn oil was poured into a porcelain mortar, placed in a water bath, and heated to a temperature of 60 °C. Grinded propolis was added to the heated oil in portions. The extraction process was carried out for 1 hour with constant stirring at a temperature of 60 °C. After this time, the extract was cooled to 45 °C and filtered through a double layer of gauze. The biological activity of propolis is mainly related to phenolic compounds such as flavonoids and hydroxycinnamic acid derivatives. The standardization of propolis preparations by the total content of phenolic compounds is accepted [16; 22; 24; 25].

Identification. **A.** The ultraviolet absorption spectrum of the studied propolis solution

prepared for quantitative determination in the region from 220 nm to 320 nm has a maximum absorption at a wavelength of (290 ± 2) nm.

B. *Hydroxyl group in the phenolic ring.* A 1.0 g weight of propolis solution was placed in a 50 mL conical flask, 20 mL of ethanol (96 %) P was added and stirred for 10 min or placed in an ultrasonic bath for 10 min. The solution was filtered through a paper filter (ethanol extract).

To 2 ml of the alcohol extract of propolis was added 0.2 ml of *iron (III) chloride* P3 solution, and a brownish-green color was appeared.

C. *Phenolic compounds*. To 2 mL of ethanol extract was added 0.25 mL of lead (II) acetate of basic solution P, and a bright yellow precipitate was formed.

D. *Cyanidine reaction*. To 1 ml of ethanol extract were added 2-3 drops of concentrated hydrochloric acid and 1–2 parts of magnesium metal powder. A pink coloration was observed.

Quantitative determination of total phenolics compound (TPC). The determination was carried out by absorption spectrophotometry in the ultraviolet and visible regions in accordance with the requirements of the State Pharmacopoeia of Ukraine 2.0, 2.2.25.

The test solution. About 0.05 g of propolis oil solution (exact weight) was placed in a 50 ml conical flask, 25 ml of 96 % alcohol was added and heated with reflux condenser for 30 minutes, then cooled and filtered through a paper filter into a 25.0 ml volumetric flask and brought to the mark with 96 % alcohol. 1.0 ml of the resulting solution was placed in a 10.0 ml volumetric flask, brought to the mark with 96 % alcohol and stirred.

Potassium dichromate standard sample solution. Place about 0.06 g (exact weight) of potassium dichromate P in a 1000.0 mL volumetric flask, dissolve in 100 mL of water R, add 5 mL of sulfuric acid diluted with P, bring the volume of the solution to the mark with water and stir.

Compensating solution. 96 % ethyl alcohol.

The optical density of the test solution was measured on a spectrophotometer at a wavelength of 290 nm in a cuvette with a layer thickness of 10 mm in comparison with the compensation solution.

In parallel, the optical density of the standard sample of potassium dichromate solution was measured using water R as a compensation solution.

The TPC (X), in %, was calculated by the formula (1):

$$x = \frac{A_1 \cdot 25 \cdot 10 \cdot m_0 \cdot 0{,}1715 \cdot 1000}{A_0 \cdot m \cdot 1 \cdot 1000}, \quad (1)$$

A_1 is the optical density of the test solution;
A_0 is the optical density of the solution of the standard sample of potassium dichromate;
m is the weight of 10% propolis solution in oil, g;
m_0 is the weight of potassium dichromate, g;
0.1715 is the conversion factor for the absorption of potassium dichromate to the sum of phenolic compounds at a wavelength of 290 nm.

The TPC in the oil solution of propolis should be from 4.75 % to 5.25 %.

The determination of organoleptic indexes, extract density, acid and peroxide numbers was carried out according to the methods of the State Pharmacopoeia of Ukraine [25].

In accordance with the requirements of the State Pharmacopoeia of Ukraine (vol. 1, p. 77), article "5.3. N.1. Statistical analysis of the results of a chemical experiment" [25], was determined the metrological characteristics of the methodology (calculation of measurement uncertainty),

where $\bar{X}$ – average value obtained from the study of six samples,
S 2 –variance,
S – standard deviation,
$S_{\bar{x}}$ – standard deviation of the mean result;
Δx - confidence interval of the result of a single determination,
$\Delta\bar{x}$ – confidence interval of the mean result,
ε – relative uncertainty of the result of a single determination,
$\bar{\varepsilon}$ – relative uncertainty of the mean result.

Results and discussion

The selected raw material was analyzed by its appearance – it is a resinous amorphous or brittle mass, heterogeneous in structure. The color depends on the geographical origin and place of deposition in the hive, on contamination and storage conditions and varies from gray to brownish-green. The smell of propolis resembles the spicy aroma of vegetable resins and essential oils or may be absent altogether. The taste is bitter, burning, astringent [5; 24]. Consistency depends on temperature. At temperatures below 15 °C, propolis is hard and brittle, at 20–30 °C and above, propolis becomes soft and plastic. Freshly collected propolis is soft and sticky, and during storage and exposure to sunlight it hardens and becomes brittle. Propolis becomes liquid at a temperature of 64–69 °C. Its density depends on the wax content and ranges from 1.11 to 1.27 g/cm^3.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 309-317

The quality of propolis as a commercial product and raw material for the pharmaceutical industry is regulated by DSTU-4662:2006 "Propolis. Technical conditions". The results of the study of propolis samples collected in different regions of Ukraine for organoleptic and physicochemical parameters are shown in Table 1. All data are the average of 3 measurements.

Table 1

Quality indexes of propolis collected in different regions of Ukraine according to DSTU-4662:2006 "Propolis. Technical conditions"

Index	Requirements	Propolis sample				
		Kharkiv region	Sumy region	Poltava region	Kyiv region	Dnipro Region
Description	Dark gray with a greenish, yellowish or brownish tint, heterogeneous at the fracture with a specific odor	Dense lumps of grayish-brown color , non-uniform size, with a weak specific smell	A wax-like mass of yellow-brown color, heterogeneous on fracture with a specific smell	Wax-like mass of brownish-green non-uniform in color with a specific smell	A wax-like mass of grayish-yellow color, heterogeneous on fracture with a weak specific smell	A brownish-yellow wax -like mass non-uniform in color with a specific smell
Solubility	practically not soluble in water, alcohol, ether, chloroform, acetone	responds	responds	responds	responds	responds
Identification :						
with lead (II) acetate solution	form yellow precipitate (phenol compounds)	responds	responds	responds	responds	responds
with iron (III) chloride solution	appears brown – green coloring (phenolic compounds)	responds	responds	responds	responds	responds
Cyanidine reaction	solution colored from orange to red color (flavonoids)	responds	responds	responds	responds	responds
Loss in mass at drying, %	should not exceed 3 %	1.4	2.1	2.7	1.8	2.4
Mechanical impurities, %	no more than 15 %	7.3	8.4	9.7	12.3	8.5
Wax, %	no more than 20 %	10.7	14.6	12.8	13.5	16.6
Extractive substances, %	no more than 35 %	31.4 + 0.1	33.2 + 0.1	29.9 + 0.2	34.2 + 0.1	32.5 + 0.1
Antimicrobial activity	should suppress growth of the test microorganism in a concentration of no more than 0.08 %	responds	responds	responds	responds	responds
Microbiological purity	is allowed the presence of no more than 100 micro-organisms, incl. fungi in 1 g of the sample. Not allowed availability bacteria family *Enterobacteriaceae , Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa*	responds	responds	responds	responds	responds
Phenolic compounds, %	Sum of phenolic compounds should be at least 25 %	27.1 + 0.3	29.4 + 0.1	27.9 + 0.2	32.2 + 0.2	30.5 + 0.1

Despite the differences in appearance, which may be due to the peculiarities of the geographical region, the type of flora and the conditions of bees keeping, the samples were almost identical in terms of physical, chemical and microbiological parameters. All selected samples of propolis met the requirements of DSTU "Propolis" 4662:2006 [24], did not differ significantly in the content of phenolic compounds and were used to prepare oil extracts. Given that the samples of propolis we selected met the DSTU "Propolis" 4662:2006 they were combined for further research. This is reasonable from the point of view that about 100 g of

propolis can be collected from one bee colony per season and the industry uses pooled batches of propolis that meet the requirements of the above standard.

Sunflower, olive and corn oils were chosen as extractants. Their composition is dominated by monounsaturated oleic acids with a small amount of di- and triunsaturated acids. As natural antioxidants, they reduce oil oxidation and increase its shelf life. Oil quality indexes are shown in Table 2. All data are the average of 3 measurements.

Table 2

Quality indexes of vegetable oils

Index	Refined sunflower oil	Refined olive oil	Refined corn oil
Transparency:	Transparent, without sediment	Transparent, without sediment	Transparent, without sediment
Taste and smell	The taste is rich, without bitterness Light aroma, inherent sunflower oil	The taste is rich with the aftertaste of a ripe olive, the aroma is pleasant of a ripe olive	light yellow in color with a weak characteristic smell, mild piquant and slightly sweet taste
Acid number (mg KOH /g)	0.23 ± 0.17	0.22 ± 0.27	0.25 ± 0.18
Peroxide number (1/2 O mmol /kg)	5.80 ± 0.26	5.28 ± 0.30	5.67 ± 0.15

The results of our research showed that the acid number and peroxide number in the oil samples met the requirements of the DSTU [26–29] for this type of oil, which confirms the quality of the oils and compliance with the requirements during production, processing and transportation.

Based on the literature, we chose the concentration of propolis in the oil extract – 10 %, as the most optimal for providing antimicrobial properties [3; 5; 7; 8; 11; 14; 17].

To reduce viscosity and increase extractivity the extractant was heated to 60 °C. This temperature regime is also considered optimal for the extraction of thermolabile substances that can be destroyed at higher values [5; 10; 13]. At elevated temperatures propolis forms a viscous, sticky mass that adheres to the walls of the extractor, so the extraction was carried out with constant stirring. After one hour the propolis was almost completely dissolved in the oil, leaving a slight insoluble dark brown precipitate. Longer extraction times do not affect the completeness of the extraction.

After cooling all obtained extracts formed a thick ointment-like mass with a characteristic smell of propolis, the color varied from yellowish-brown to greenish-brown, depending on the type of oil used as an extractant.

The results of determining the organoleptic and physicochemical parameters of propolis extracts are shown in Table 3. All data are the average of 3 measurements.

Table 3

Organoleptic and physicochemical parameters of propolis oil extracts

Sample	Description	Acid value (mgKOH /g)	Peroxide value (1/2 O mmol /kg)	Density g/ ml
Propolis extract 10 % in sunflower oil	A thick ointment-like homogeneous mass of yellowish-brown color, with a characteristic smell of propolis	0.19 ± 0.22	5.25 ± 0.21	0.936 ± 0.13
Propolis extract 10 % in olive oil	A thick ointment-like mass of uniform greenish-yellow color, with a characteristic smell of propolis	0.21 ± 0.16	4.67 ± 0.19	0.937 ± 0.23
Propolis extract 10 % in olive oil	A thick ointment-like homogeneous mass of yellowish-brown color, with a characteristic smell of propolis	0.19 ± 0.24	4.86 ± 0.22	0.94 ± 0.18

To identify compounds of phenolic structure identification reactions with solutions of iron (III) chloride and lead (II) acetate were used. As a result of the reaction a specific color or precipitate was formed, which confirmed the presence of polyphenolic substances in the studied propolis oil extracts. Substances of flavonoid structure were confirmed by a specific reaction with a cyanidin sample. The results of the identification of phenolic compounds in the

studied propolis extracts are shown in Table 4. All data are the average of 3 measurements.

Table 4

Results of identification of phenolic compounds in propolis oil extracts

Sample	With iron (III) chloride solutions	With a solution of lead acetate (II)	Cyanidine test
10 % propolis extract in sunflower oil	a brown-green color appears	a bright yellow precipitate is formed	pink color
10 % propolis extract in olive oil	a brown-green color appears	a bright yellow precipitate is formed	pink color
10 % propolis extract in corn oil	a brown-green color appears	a bright yellow precipitate is formed	pink color

The method of absorption spectrophotometry in the ultraviolet region was used to identify polyphenolic compounds in the object of study using a specific absorption maximum of 0.02 % alcohol solution (Fig.).

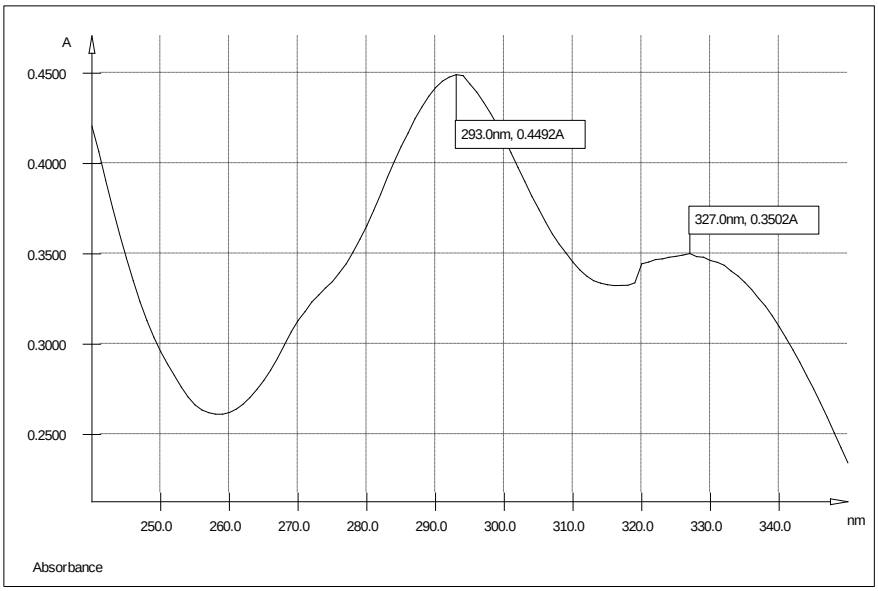


Fig. UV spectrum of 0.02% ethanol propolis solution

The presence of a specific absorption maximum of the ethanol solution obtained from the studied propolis oil solution at a wavelength of 293 nm (Fig.), inherent in flavonoids and aromatic acids containing phenolic groups, led to the use of the method of absorption spectrophotometry in the ultraviolet region for the standardization of propolis [24; 25].

The spectrophotometric method is based on the determination of the optical density of ethanol solutions of propolis at a wavelength of 290±5 nm. The content of TPC in propolis is calculated by the method of specific absorption or by the method of an external standard. As an external standard, a solution of potassium dichromate was used, the linear dependence of which was proved by previous studies [24; 25].

The results of spectrophotometric determination of the TPC in propolis oil extracts are given in Table 5. All data are the average of 3 measurements.

Table 5

TPC in propolis oil extracts

Sample	Weight of propolis solution, g	Optical density	TPC, %	Metrological characteristics
10 % propolis extract in sunflower oil	0.0501	0.4492	4.92	$\bar{X}$= 4.95 S^2 = 0.0208 S = 0.1442 $S_{\bar{x}}$= 0.0589 Δx = 0.3706 $\Delta\bar{x}$= 0.1513
10 % propolis extract in olive oil	0.0553	0.5050	5.01	
10 % propolis extract in corn oil	0.0537	0.4708	4.81	

ε= 3.06 %

$\bar{\varepsilon}$ = 7.50 %

As a result of the quantitative determination, it was established that the TPC in the studied oil extracts is about 4.95±0.15 %, which corresponds to the quantitative content of these biologically active substances in the propolis substance (not less than 25.0 %). For all samples the results of determining the amount of TCP are within the statistical error. The oils we used in the experiment can be applied as extractants for the production of propolis oil extracts with specified quality indexes.

Many scientific works of recent decades are related to the study of propolis extracts and the determination of their quality indicators [2; 9; 12; 16; 21; 22; 29], but only a few of them are devoted to the study of propolis oil extracts [8; 10; 19]. Propolis has a very complex chemical composition, so the generally accepted method of its standardization is the determination of TPC [2; 9; 16; 22; 24; 25]. A commonly used spectrophotometric method for determining the mass fraction of flavonoid and other phenolic compounds in propolis at a wavelength of 290 nm [22; 24; 25]. At the same time in the studies of foreign scientists the Folin-Cocalteu method is most often used to quantify the amount of phenols in terms of the equivalent of gallic acid [2; 16; 29].

Propolis extracts were obtained by Kubiliene et al. using different extractants [10]. The type of solvent and extraction conditions significantly affect the total content of phenolic compounds. Thus, when extracted with olive oil in the ratio of raw material to extractant 1:10 for 5 hours at room temperature, the content of phenolic compounds in the final product was 0.5±0.2 mg/ml GAE, and when extracted with a mixture of polyethylene glycol, olive oil and water when heated to 70 °C, the extraction time was reduced to 15 minutes, and the yield of phenolic compounds was 9.5±1.3 mg/ml GAE.

Propolis extracts obtained using different solvents in a ratio of raw material to extractant of 1 : 10 and heated to 40 °C for 7 days were examined for the total flavonoid content [13]. For the propolis extract in olive oil, the total flavonoid content was 0.20 ± 0.04 %.

According to the results of our studies, the total content of phenolic substances in 10 % propolis oil extract was 4.95±0.15 %, which correlates with the data of previous studies.

The antimicrobial activity of propolis extract in olive oil determined by Tosi et al [19] was slightly higher against gram-positive bacteria, yeasts, and dermatophytes compared to glycerol extracts, and practically did not differ from the antimicrobial activity of ethanol extracts. This confirms the prospects for the introduction of propolis oil extracts into the formulations of semi-solid dosage forms with antimicrobial activity.

Conclusions

This study investigated the extraction of propolis with oils and determined the quality indexes of the starting materials: propolis and oil extragents (corn, sunflower, olive oils), as well as evaluated the qualitative and quantitative indexes of the obtained extracts.

It was determined that all the propolis samples collected in different regions of Ukraine meet the requirements of DSTU 4662:2006 “Propolis”. The quality of the vegetable oils used as extractants was confirmed. Obtained propolis oil extacts were evaluated by appearance, acid and peroxide values, density, identification and quantification of phenolics. Presence of substances of phenolic and flavonoid structure were confirmed by a specific reactions. As a result of the quantitative determination of the TPC in the obtained extracts it was established that the TPC in the studied oil extracts is about 4.95±0.15 %, which corresponds to the quantitative content of these biologically active substances in the propolis substance (not less than 25.0 %).

References

[1] Almuhayawi, M.S. (2020). Propolis as a novel antibacterial agent. *Sau di journal of biological sciences*, *27*(11), 3079–3086. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.09.016

[2] Arvouet-Grand, A., Vennat, B., Pourrat, A., Legret, P. (1994). Standardization of propolis extract and identification of principal constituents. *Journal de pharmacie de Belgique*, *49*(6), 462–468.

[3] Aziz, S., Akbar, A., Gul, Z., Sadiq, M.B., Achakzai, J.K., Khan, N. A., Ali, I. (2022). Functional potential and chemical profile analysis of propolis oil extracted from propolis of Balochistan. *Journal of Food Quality*, *2022*, 1–10. https://doi.org/10.1155/2022/4782813

[4] Bankova, V. (2005). Recent trends and important developments in propolis research. *Evidence-based complementary and alternative medicine*, *2*(1), 29–32.

[5] Bankova, V., Trusheva, B., Popova, M. (2021). Propolis extraction methods: A review. *Journal of Apiculture Research*, *60*(5), 734–743. doi:10.1093/ecam/neh059

[6] Silva, K., Mathias, F., Dutra, K., Kleinubing, Sch., Dalla Santa HS., Rosa, M., Buriol, L., Torres, Y., Monteiro, M. (2010). Antimicrobial activity from a brazilian propolis

oily extract. *RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais*, *12*(2), 327–338.

[7] Finger, D., Machado, C. S., Torres, Y. R., Quináia, Sueli P. A., Thomaz, C. G., Gobbo, A. R., Monteiro, M. C., Ferreira, A. G., Sawaya, A.C.H.F., Eberlin, M. N. (2013). Antifungal bioassay-guided fractionation of an oil extract of propolis. *Journal of Food Quality*, *36*(5), 291–301. https://doi.org/10.1111/jfq.12039

[8] Ghasemi, F.S., Eshraghi, S.S., Andalibi, F., Hooshyar, H., Kalantar-Neyestanaki, D., Samadi, A., Fatahi-Bafghi, M. (2017). Antibacterial effect of propolis extract in oil against different bacteria. *Zahedan Journal of Research in Medical Science*, *19*(3). doi: 10.5812/zjrms.7225

[9] Hudz, N., Korytniuk, O., Yezerska, O., Motyka, O., Turkina, V., Korytniuk R.S., Wieczorek, P. (2020). Evaluation of the total flavonoid content and antimicrobial activity of the tinctures of propolis of Ukrainian origin. *Acta Pol. Pharm. Drug Res., 77*(2020), 897–907. doi:10.32383/appdr/131651

[10] Kubiliene, L., Laugaliene, V., Pavilonis, A., Maruska, A., Majiene, D., Barcauskaite, K., Kubilius, R., Kasparaviciene, G., Savickas, A. (2015). Alternative preparation of propolis extracts: comparison of their composition and biological activities. *BMC complementary and alternative medicine, 15*(1), 1–7. doi: 10.1186/s12906-015-0677-5

[11] Przybyłek, I., & Karpiński, TM (2019). Antibacterial properties of propolis. *Molecules, 24*(11), 2047. doi: 10.3390/molecules24112047

[12] Pujirahayu, Niken, Ritonga, Halimahtussadiyah, Uslinawaty, Zakiah (2014). Properties and flavonoids content in propolis of some extraction method of raw propolis. *Int. J. Pharm. Sci, 6*(6), 338–40.

[13] Ramanauskienė, K., Inkėnienė, A.M. (2011). Propolis oil extract: quality analysis and evaluation of its antimicrobial activity. *Natural product research, 25*(15), 1463–1468. doi: 10.1080/14786419.2010.529440

[14] Ramanauskiene, K., Inkeniene, AM, Savickas, A., Masteikova, R., Brusokas, V. (2009). Analysis of the antimicrobial activity of propolis and lysozyme in semisolid emulsion systems. *Acta Pol. Pharm., 66*(6), 681–688.

[15] Saeed, F., Ahmad, R.S., Arshad, M.U., Niaz, B., Batool, R., Naz, R., Ansar Rasul Suleria, H. (2016). Propolis that curb lifestyle related disorders: An overview. *International Journal of Food Properties, 19*(2), 420–437. https://doi.org/10.1080/10942912.2012.745131

[16] Stan, L., Mărghitaş, L.A., Dezmirean, D. (2011). Quality criteria for propolis standardization. *Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies, 44*(2), 137–140.

[17] Tichonow, A.I., Jarnych, T.G., Czernych, W.P., Zypaniec, J.A., Tichonowa S.A. (2006). [*Theory and practice production leczniczych preparations propolis*]. Wyd Apipol-Farma, Myślenice. (in Polish)

[18] Tikhonov, O.I., Bashura, O.G., Yarnykh, T.G., Tikhonova, S.O., Skrypnik-Tikhonov, R.I. (2013). The problem of development of the direction for creation and manufacture of medicines with bee products in Ukraine. *Herald of Pharmacy,* (4), 37–42.

[19] Tosi, B., Donini, A., Romagnoli, C., Bruni, A. (1996). Antimicrobial activity of some commercial extracts of propolis prepared with different solvents. *Phytotherapy research, 10*(4), 335–336. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1573(199606)10:4<335::AID-PTR828>3.0.CO;2-7

[20] Wagh, V.D. (2013). Propolis: a wonder bees product and its pharmacological potentials. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences, 2013*, 308249. https://doi.org/10.1155/2013/308249

[21] Wieczorek, P.P., Hudz, N., Yezerska, O., Horčinová-Sedláčková, V., Shanaida, M., Korytniuk, O., Jasicka-Misiak, I. (2022). Chemical Variability and Pharmacological Potential of Propolis as a Source for the Development of New Pharmaceutical Products. *Molecules, 27* (5), 1600. doi: 10.3390/molecules27051600

[22] Yarnykh, T., Yuryeva, G., Rukhmakova, O., Buryak, M., Herasymova, I. (2020). Evolution of propolis standardization methods. *Ukrainian biopharmaceutical journal, 2*(63), 4–13. doi: https://doi.org/10.24959/ubphj.20.255

[23] Yildirim, Z., Hacievliyagil, S., Kutlu, NO, Aydin, NE, Kurkcuoglu, M., Iraz, M., & Durmaz, R. (2004). Effect of water extract of Turkish propolis he tuberculosis infection in guinea pigs *Pharmacological Research, 49*(3), 287–292. doi: 10.1016/j.phrs.2003.10.007

[24] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2006). [Propolis] (TU U 4662:2006). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[25] (2008). [State Pharmacopoeia of Ukraine / State the enterprise "Naukovoexpertny pharmacopoeial center"]. Kharkiv: State enterprise "Scientific expert pharmacopoeial center". (in Ukrainian).

[26] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2009). [Method of determination of acid number and acidity] (DSTU EN ISO 660:2009). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine [in Ukrainian].

[27] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2006). [Fatty vegetable oils. Method for determination of peroxide number]. (DSTU 4570:2006). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[28] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (1994). [Vegetable oils. Raw materials and processed products. Quality indicators. Terms and definitions]. (DSTU 2575-94). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).

[29] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2004). [Oils. Sampling methods]. (DSTU 4349:2004). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian)

[30] Escriche, I., Juan-Borrás, M. (2018). Standardizing the analysis of phenolic profile in prop olis. *Food Research International, 106,* 834–841. doi: 10.1016/j.foodres.2018.01.055

[31] Šuran, J., Cepanec, I., Mašek, T., Radić, B., Radić, S., Tlak Gajger, I., Vlainić, J. (2021). Propolis extract and its bioactive compounds – From traditional that modern extraction technologies. *Molecules, 26*(10), 2930. https://doi.org/10.3390/molecules26102930

[32] Omirbayeva, A.Y., Datkhayev, U.M., Gladukh, I.V., Iudina, I.V., Makhatov, B.K., Orynbassarova, K.K., Makhatov, Zh. (2016). Antimicrobial activity of Carduus crispus extracts. 7. 2657–2661.

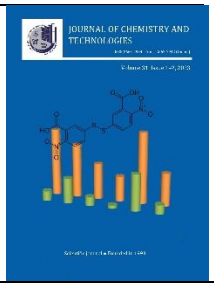
[33] Gladukh, I., Grubnik, I., Kukhtenko, H. (2017). Structural-Mechanical Studies of Phytogel "Zhivitan". *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 9*(10), 1672–1676.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 318-324

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 665.5.06

USING OF BARLEY BRAN IN THE PRODUCTION OF ALTERNATIVE SOLID FUEL FROM COFFEE PRODUCTION WASTE

Oleksandr S. Ivashchuk*, Volodymyr M. Atamanyuk, Roman A. Chyzhovych, Vladyslava A. Manastyrska, Iryna B. Sobechko

Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine

Received 3 March 2023; accepted 21 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The article describes the results of experimental studies on the production of alternative solid fuels from coffee production waste – coffee production waste and barley bran. Briquetted samples of solid fuels with 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50 and 75 : 25 % wt. of coffee production waste and barley bran, respectively, were made. The influence of the content of the initial components on the main parameters of the created solid fuel briquettes was researched. It was determined that the higher calorific value of the obtained samples is in the range of ~17329÷22147 kJ/kg, and their ash content is 0.6÷2.45 % by weight. It is shown that with an increase in the content of coffee production waste in solid fuel samples, the calorific value increases and at the same time the ash content of the samples decreases. The creation of composite solid fuel briquettes makes it possible to use coffee production waste more rationally and regulate the main indicators of solid fuel to meet existing standards by means of the content of the components of the initial mixture.

Keywords: biomass, coffee production waste, spent coffee grounds, barley bran, secondary raw materials, solid fuel, briquettes.

ВИКОРИСТАННЯ ЯЧМІННИХ ВИСІВОК У СТВОРЕННІ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТВЕРДОГО ПАЛИВА З ВІДХОДІВ КАВОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Олександр С. Іващук, Володимир М. Атаманюк, Роман А. Чижович, Владислава А. Манастирська, Ірина Б. Собечко

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Анотація

Стаття містить результати експериментальних досліджень виготовлення альтернативного твердого палива з відходів виробництва кави – кавового шламу та висівок зерен ячменю. Створено брикетовані взірці твердого палива у складі 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50, 75 : 25 % мас. кавового шламу та ячмінних висівок відповідно. Досліджено вплив вмісту вихідних компонентів на основні параметри створених твердопаливних брикет. Визначено, що вища теплотворна здатність отриманих взірців знаходиться в межах ~17329÷22147 кДж/кг, а їх зольність – 0.6÷2.45 % мас. Показано, що із збільшенням вмісту кавового шламу у твердопаливних взірцях відбувається підвищення показників теплотворної здатності та водночас знижується зольність взірців. Створення композиційних твердопаливних брикетів дозволяє більш раціонально використовувати відходи кавового виробництва та регулювати за допомогою вмісту компонентів вихідної суміші основні показники твердого палива для відповідності до існуючих стандартів.

Ключові слова: біомаса, відходи кавових виробництв, кавовий шлам, ячмінні висівки, вторинна рослинна сировина, тверде паливо, брикети.

**Corresponding author: e-mail address: oleksandr.s.ivashchuk@lpnu.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.274932

Introduction

Rational environmental management requires the reuse of industrial waste of plant origin [1], which accumulates in large quantities at food processing factories. Such waste includes alcohol distillery stillage [2], brewer's spent grain [3], coffee production waste [4], and others. Large volumes of secondary raw materials of plant origin cannot be reused due to their high residual moisture content (≥ 60 % wt.) [5], which leads to rapid product spoilage and makes it impossible to store and use them for a long time. Therefore, there is a need for a step of partial or complete drying [6–9].

One of the newest methods of reusing secondary biomass from food production is the creation of alternative solid fuels [10; 11]. The obtained samples are characterized by a higher calorific value compared to common plant analogs used for this purpose, such as miscanthus, energy willow, switchgrass [12] or crop waste (corn, sunflower) [13].

A previous paper [4] researched the process of solid fuel formation using coffee production waste, which is a mixture of spent coffee grounds, barley, and chicory waste obtained on the production line of JV "Galka LTD" (Lviv, Ukraine).

Another waste product of this production line is barley bran. This product can be reused in small quantities as a food ingredient in bakery products such as cookies, cakes and snack foods [14–17]. Also, β-glucan can be obtained from barley bran by extraction process [18–21]. The above-mentioned ways of the possible use of barley bran require small amounts of it, which leads to the accumulation of large volumes of this plant waste.

Since there is information on the formation of solid fuels from spent coffee grounds with the addition of other organic materials [22; 23], it was advisable to investigate the possibility of creating an alternative solid fuel from barley bran and its mixture with coffee production waste and determining the main parameters of the resulting solid fuel.

Experimental part

The research was carried out using coffee production waste, which was a mixture of spent coffee grounds, barley, and chicory waste [4], previously dried in a laboratory experimental installation [24] by filtration drying, obtained on the production line of "Galka LTD" (Lviv, Ukraine).

The barley bran did not require preliminary drying.

The influence of barley bran content on the calorific value of the formed solid fuel samples were studied, for which the initial mixture of different percentage composition was used. The initial mixtures contained 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50 and 75 : 25 % wt. of coffee production waste and barley bran, respectively.

The experimental mixtures of plant materials were pressed on a P474A press at an operating temperature of 150 °C, a pressure of 100 kgf/cm^2, and a duration of 60 s. As a result, samples of alternative solid fuel were obtained, which were analyzed for the highest calorific value by the combustion calorimetry method, as well as for ash content and moisture content in accordance with the methods of the State Standards of Ukraine [2].

Results and their discussion

Experimental mixtures for the formation of solid fuel samples were prepared from dried coffee production waste with a moisture content of ~5.52 % wt. and barley bran (Fig. 1) with a moisture content of ~6.8 % wt.

The initial raw materials and the obtained solid fuel samples were studied by the calorimetric combustion method to determine their main parameters – calorific value, ash content, and moisture content. Taking into account the heterogeneity of the secondary raw materials of plant origin, both individual and briquette mixtures, three parallel experiments were conducted to determine the average value of the research object parameters.

A previous study of unformed raw material (Fig. 1) showed the prospects for further research (Table 1).

Table 1

The higher calorific value and ash content of the individual components of the mixture

	Calorific value, kJ/kg	Ash content, % wt.
Dried coffee production waste	≈ 21583	< 1
Barley bran	≈ 16587	1.5÷2.1

Table 1 shows the higher calorific value and ash content of individual components of the mixture in the unformed state [4].

Fig. 1. Barley bran.

The obtained experimental higher calorific values of the research objects and analogs are given in Table 2 [2–4; 25].

Table 2

The higher calorific value of the research materials and their analogs

Raw materials of plant origin	Dried coffee production waste	Dried brewer's spent grain	Dried corn alcohol distillery stillage	Energy willow	Miscanthus	Barley bran
Calorific value, kJ/kg	≈ 21583	≈ 20005	≈ 19545	≈ 17600	≈ 17500	≈ 16587

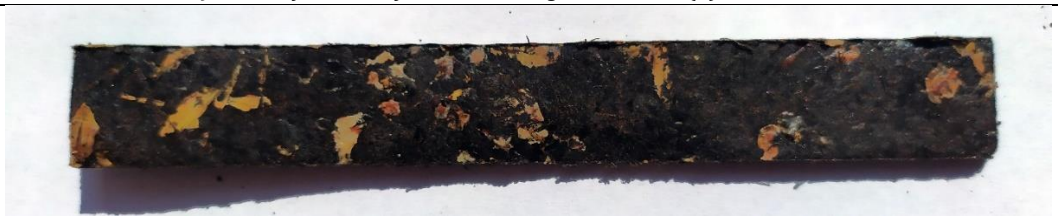
The experimental mixtures of plant materials containing 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50 and 75 : 25 % wt. (Samples 1–4, Fig. 2) of coffee production waste and barley bran, respectively, were pressed according to the parameters specified in the previous chapter, and briquette solid fuel samples were obtained. As in the case of unformed materials, the average values of the highest calorific value were determined and given in Table 3, along with the related values of calorimetric combustion [2]. The parameters of briquette coffee production waste (100 : 0 % wt. of coffee production waste and barley bran, respectively) were studied in previous work [4] and are presented for comparison in Table 3 as Sample 5.

a

b

c

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 318-324



d

Fig. 2. Briquetted solid fuel samples with different ratios of coffee production waste to barley bran, % wt.: a) 0:100 (Sample 1); b) 25:75 (Sample 2); c) 50:50 (Sample 3); d) 75:25 (Sample 4).

Table 3

Results of experimental determination of the highest calorific value based on combustion calorimetry of solid fuel briquettes from a mixture of coffee production waste and barley bran

Test No.	m, g	ΔT, V	$q_{ampoule}$, J	q_{thread}, J	q_{HNO3}, J	q_{soot}, J	Q,	
							kJ/kg	kcal/kg
Sample 1 (0:100 % wt.)								
1	1.30687	2.17990	-	75.7	29.5	187.0	17323	4141
2	1.23544	2.06273	-	83.0	23.6	134.5	17300	4135
3	1.09276	1.83106	-	70.2	29.5	126.3	17364	4151
						The average value:	17329	4142
Sample 2 (25:75 % wt.)								
1	0.82763	1.51861	-	77.2	13.0	88.6	18985	4537
2	0.83447	1.52436	-	92.3	21.2	150.9	18948	4529
3	0.75582	1.37629	-	81.5	13.6	146.0	18910	4520
						The average value:	18948	4529
Sample 3 (50:50 % wt.)								
1	1.26270	2.40992	-	75.7	22.4	88.6	19742	4718
2	1.17389	2.19702	-	78.6	30.1	403.4	19618	4689
3	1.24155	2.37583	-	79.3	26.6	83.6	19784	4728
						The average value:	19715	4712
Sample 4 (75:25 % wt.)								
1	1.24984	2.51940	-	87.6	16.5	116.4	20869	4988
2	1.04331	2.13867	-	86.0	21.2	170.6	21273	5084
3	1.30198	2.53209	-	92.1	23.6	137.8	20142	4814
						The average value:	20761	4962
Sample 5 (100:0 % wt.)								
1	1.24682	2.66923	-	79.3	24.5	97.6	22148	5294
2	1.56269	3.35161	-	89.6	23.6	65.1	22163	5297
3	1.30903	2.80358	-	86.9	18.6	64.8	22131	5289
						The average value:	22147	5293

Table 3 shows an increase in the higher calorific value of the obtained samples with an increase in the content of coffee production waste, which is absolutely fair due to its higher calorific value.

The obtained experimental values of calorimetric combustion are presented in the form of a graphical dependence of the influence of the mixture composition on the value of the higher calorific value and ash content of the obtained samples (Fig. 3). The results are presented for a two-component mixture whose composition varies along the abscissa axis (Fig. 3).

In Fig. 3, a clear dependence of the change in the average value of the higher calorific value of the formed solid fuel samples on the initial mixture composition is observed. The deviation of the experimental points from the averaging line (Fig. 3) is explained by the heterogeneity of biomass, both the individual components and their mixtures. Theoretically, by using the obtained dependence, it is possible to determine the optimal composition of the initial mixture to produce briquettes for which the calorific value will correspond to the standards for solid fuels [26]. The obtained experimental data are close to the Swedish standard SS 187120, according to which the main parameters of biofuels are within the following limits: calorific value (> 4039 kcal/kg), ash content (< 1.5 %), residual moisture (< 10 %) [27]. The indicators of the German standard DIN 51731 (calorific value (3705÷4661 kcal/kg), ash content (< 1.5 %), residual moisture (< 12 %)) can be reached by additionally adjusting the initial moisture content of the initial mixture, in accordance with the preliminary conclusions in work [3].

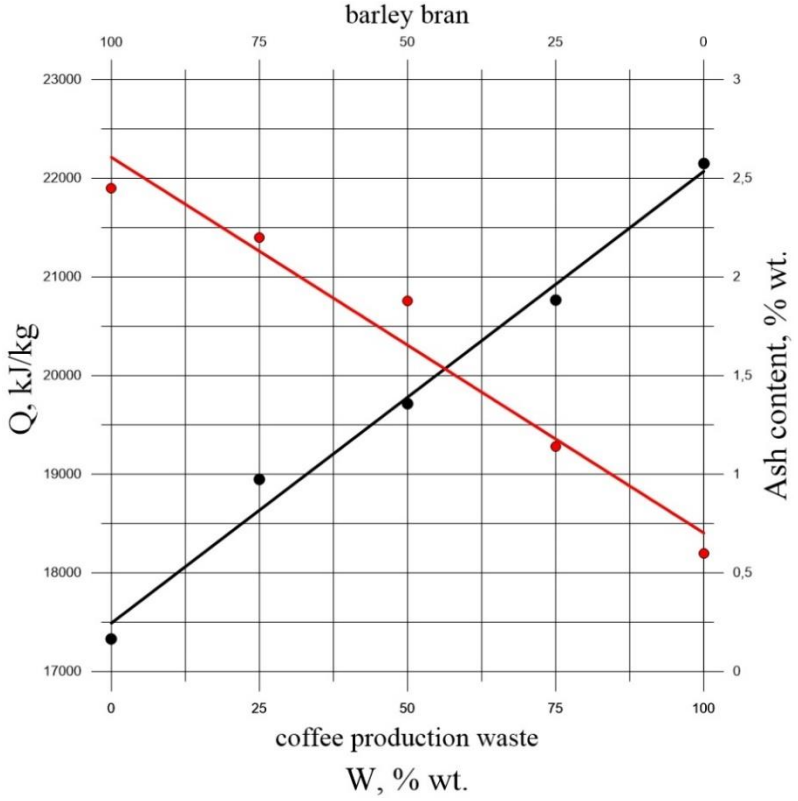


Fig. 3. Graphical dependence of the effect of the component mixture composition on the averaged values of the higher calorific value (– black line) and ash content (– red line) of solid fuel briquettes from coffee production waste and barley bran.

The results of determining the ash content of the obtained experimental solid fuel samples are given in Table 4 and compared with this value for the formed coffee production waste obtained in our previous work [4]. The residual moisture content for all samples is ≤ 1% wt.

Table 4

The average ash content of solid fuel samples obtained from a two-component mixture of coffee production waste and barley bran

Test samples of solid fuel	Ash content, % wt.
Sample 1 (0 : 100 % wt.)	≈ 2.45
Sample 2 (25 : 75 % wt.)	≈ 2.2
Sample 3 (50 : 50 % wt.)	≈ 1.88
Sample 4 (75 : 25 % wt.)	≈ 1.14
Sample 5 (100 : 0 % wt.)	≈ 0.6

The data show that with an increase in the content of coffee production waste in the test sample of solid fuel, its ash content decreases (Table 4, Fig. 3). However, it should be noted that the averaged values of several measurements are given, as in the case of higher calorific value studies. The ash content indicators are not stable, which is due to the heterogeneity of the composition of the initial biomass.

We will also note that, as in the case of alcohol distillery stillage [2] and brewer's spent grain [3], the nature of which is similar to the materials under studying, a great advantage of using these components for briquettes obtaining is that no additional binders are required, as is usually necessary for the solid fuel formation process [10; 28].

Conclusions

As a result of the experimental studies, briquette solid fuel samples were obtained in the composition of 0 : 100, 25 : 75, 50 : 50 and 75 : 25 % wt. of coffee production waste and barley bran, respectively. The influence of the initial component content on the main parameters of the produced solid fuel briquettes was studied. It was determined that the higher calorific value of the obtained samples is in the range of ~17329÷22147 kJ/kg, and this value for the initial components is ~21583 kJ/kg for coffee production waste and ~16587 kJ/kg for barley bran.

Thus, the creation of composite solid fuel briquettes makes it possible to use all the coffee production waste more rationally. Use of barley bran together with other coffee production waste in a two-component initial mixture to create an alternative solid fuel allows adjusting the values of the main parameters – higher calorific value, ash content and moisture content – to meet existing standards. It has been determined that with an increase in the content of coffee production waste in the initial mixture, there is an increase in the higher calorific value of the samples and, at the same time, a decrease in the ash content of the samples.

It is shown that the main parameters of the obtained solid fuel samples are close to the existing European standards. By changing the composition of the initial mixture components, it is possible to reach full correspondence in terms of the ash content of the samples; as for the calorific value, an additional way to adjust it is to change the moisture content of the mixture components.

References

[1] Miao, Z., Zhang, P., Li, M., Wan, Y., Meng, X. (2019). Briquette preparation with biomass binder. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–11. https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1682722

[2] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Kiiaieva, S. S., Zherebetskyi, R. R., Sobechko, I. B. (2022) Preparation of an alternate solid fuel from alcohol distillery stillage. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol*., 1, 54–59. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-54-59

[3] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Kiiaieva, S. S., Duleba, V.P., Sobechko, I. B. (2022). Research of solid fuel briquettes obtaining from brewer's spent grain. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(2), 216–221. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.256749

[4] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Sobechko, I. B. (2022). Using coffee production waste as a raw material for solid fuel. *Journal of Chemistry and Technologies, 30*(4), 588–594. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.265116

[5] Mikulski, D., Kłosowski, G. (2020). Hydrotropic pretreatment on distillery stillage for efficient cellulosic ethanol production. *Bioresour. Technol.*, *300*, 122661. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122661

[6] Mukhametzyanov, S. R., Safin, R. R., Ilalova, G. F., Mukhtarova, A. R., Shageeva, A. I. (2020). Alternative energy in vegetable and crushed wood raw materials drying processes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *507*(1), 012024. https://doi.org/10.1088/1755-1315/507/1/012024

[7] Khaloahmadi, A., Borghei, A. M., Roustpoor, O. R. (2021). Evaluate the drying of food waste using cabinet dryer. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-874515/v1

[8] Kim, B.-S., Kang, C.-N., Jeong, J.-H. (2014). A study on a high efficiency dryer for food waste. *Journal of the Korea Society For Power System Engineering*, *18*(6), 153–158. https://doi.org/10.9726/kspse.2014.18.6.153

[9] Routray, W., Chetry, R., Jena, B. S. (2022). Drying of food industry and agricultural waste: Current scenario and future perspectives. *Drying Technol.*, 1–27. https://doi.org/10.1080/07373937.2022.2118767

[10] Mohd-Faizal, A. N., Mohd-Shaid, M. S., Ahmad-Zaini, M. A. (2022). Solid fuel briquette from biomass: Recent trends. *Ovidius Univ. Ann. Chem.*, *33*(2), 150–155. https://doi.org/10.2478/auoc-2022-0022

[11] Sunnu, A. K., Adu-Poku, K. A., Ayetor, G. K. (2021). Production and characterization of charred briquettes from various agricultural waste. *Combust. Sci. Technol.*, *195*(5), 1000–1021. https://doi.org/10.1080/00102202.2021.1977803

[12] Atamanyuk V. M., Mosyuk M.I., Ivashchuk O.S., Zaharkiv O.V (2016). Kinetyka filtratsiinogo sushinnya podribnenogo miskantusa [Kinetics of filtration drying of crushed miscanthus]. *Naukovyi Visnyk Natsionalnogo Lisotekhnichnogo Universytetu Ukrayiny*; *26*(8): 257-264. (in Ukrainian). https://doi.org/10.15421/40260840

[13] Kindzera, D., Hosovskyi, R., Atamanyuk, V., Symak, D. (2021). Heat transfer process during filtration

drying of grinded sunflower biomass. *Chem. Chem. Technol.*, *15*(1), 118–124. https://doi.org/10.23939/chcht15.01.118

[14] Kim, J.H., Lee, Y.T. (2004). Effects of barley bran on the quality of sugar-snap cookie and muffin. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, *33*(8), 1367–1372. https://doi.org/10.3746/jkfn.2004.33.8.1367

[15] Zheng, X., Li, L., Wang, Q. (2011). Distribution and molecular characterization of β-glucans from hull-less barley bran, shorts and flour. *Int. J. Mol. Sci.*, *12*(3), 1563–1574. https://doi.org/10.3390/ijms12031563

[16] Karimi, R., Azizi, M. H., Xu, Q. (2019). Effect of different enzymatic extractions on molecular weight distribution, rheological and microstructural properties of barley bran β-glucan. *Int. J. Biol. Macromol.*, *126*, 298–309. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.165

[17] Zheng, Q., Wang, Z., Xiong, F., Song, Y., Zhang, G. (2023). Effect of pearling on nutritional value of highland barley flour and processing characteristics of Noodles. *Food Chemistry: X*, *17*, 100596. https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.100596

[18] Liu, H., Li, Y., You, M., Liu, X. (2021). Comparison of physicochemical properties of β-glucans extracted from hull-less barley bran by different methods. *Int. J. Biol. Macromol.*, *182*, 1192–1199. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.043

[19] Bhatty, R. S. (1995). Laboratory and pilot plant extraction and purification of β-glucans from hull-less barley and Oat Brans. *J. Cereal Sci.*, *22*(2), 163–170. https://doi.org/10.1016/0733-5210(95)90046-2

[20] Du, B., Zhu, F., Xu, B. (2014). B-glucan extraction from bran of hull-less barley by accelerated solvent extraction combined with response surface methodology. *J. Cereal Sci.*, *59*(1), 95–100. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.11.004

[21] Ren, Y., Xie, H., Liu, L., Jia, D., Yao, K., Chi, Y. (2018). Processing and prebiotics characteristics of β-glucan extract from Highland Barley. *Appl. Sci.*, *8*(9), 1481. https://doi.org/10.3390/app8091481

[22] Woo, D.-G., Kim, S. H., Kim, T. H. (2021). Solid fuel characteristics of pellets comprising spent coffee grounds and wood powder. *Energies*, 14(2), 371. https://doi.org/10.3390/en14020371

[23] Chen, Y.-C., Chen, L.-Y. (2021). Pelleting spent coffee grounds by waste utensils as binders of biofuels. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(3), 105006. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105006

[24] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Gnativ, Z. Ya., Chyzhovych, R. A., Zherebetskyi, R. R. (2021). Research into kinetics of filtration drying of alcohol distillery stillage. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol*., 4, 58–65. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-58-65

[25] Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Kuzminchuk, T. A., Zherebetskyi, R. R., Kiiaieva, S. S. (2021). Research of the calorific value of dried alcohol distillery stillage. *Chem. Technol. Eng., Proc.*, 4, 58–65. https://doi.org/10.23939/cte2021.01.200

[26] Wróbel, M., Jewiarz, M., Mudryk, K., Knapczyk, A. (2020). Influence of raw material drying temperature on the Scots pine (pinus sylvestris L.) biomass agglomeration process—a preliminary study. *Energies*, *13*(7), 1809. https://doi.org/10.3390/en13071809

[27] García-Maraver, A., Popov, V., Zamorano, M. (2011). A review of European standards for pellet quality. *Renewable Energy*, 36(12), 3537–3540. https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.013

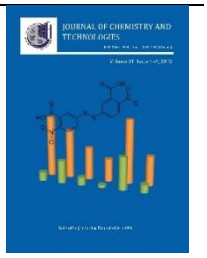
[28] Olugbade, T., Ojo, O., Mohammed, T. (2019). Influence of binders on combustion properties of biomass briquettes: A recent review. *BioEnergy Res.*, *12*(2), 241–259. https://doi.org/10.1007/s12155-019-09973-w

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 325-333

Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 664.681:635.22

VEGETARIAN SHORTBREAD ENRICHED WITH SWEET POTATO (IPOMOEA BATATAS VAR. PORTU BETERRABA)

Tetyana M. Golovko[1], Vasyl M. Pasichnyi[2], Mykola P. Golovko[3], Tetyana M. Stepanova[4], Nadiia V. Lapytska[5*], Yuliia V. Nazarenko[6], Ivan O. Puryhin[7], Bohdan V. Shmidt[8]

[1.3]State University of Biotechnology, 44 Alchevskykh Street, Kharkiv, Ukraine, 61002

[2]National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01033

[4,6,7,8]Sumy National Agrarian University, 160 Herasym Kondratiev Street, Sumy, Ukraine, 4000

[5]National university «Chernigiv collegium» named T.G. Shevchenko, 53 Hetman Polubotok Street, Chernihiv, Ukraine, 14013

Received 13 May 2023; accepted 27 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Sweet potato is a dicotyledonous plant that has large, starchy, sweet-tasting tuberous roots that are used in food as a vegetable. Sweet potato (*Ipomoea batatas var. Portu Beterraba*) grown in Ukraine has a high content of sugars (5.25 %), protein (2.8 %), dietary fiber (3.2 %), ash (0.85 %) and starch (11.6 %). Portu Beterraba sweet potato has a yellow-pink color, which was formed by the combination of anthocyanin pigmentation of the skin and β-carotene of the pulp. However, Portu Beterraba sweet potato and its semi-finished products are not used for the production of vegetarian shortbread. Sweet potato was added to the shortbread recipe in the form of a puree in the amount of 52.5 % to completely replace sugar, butter and part of egg products. Sweet potato puree is prepared by steaming and is a technologically simple alternative to sweet potato powder. Shortbread enriched with sweet potato has a high nutritional value in terms of protein content (9.8 g/100g), dietary fiber (9.7 g/100g) and minerals (2.0 g/100g). In shortbread enriched with sweet potato, the protein content increased by 71.9 %, the dietary fiber content increased by 67.2 %, and the mineral content increased by 2 times compared to the control. Hardness of shortbread decreased by 80.2 % and fracturability decreased by 64.4 % compared to the control, making it more acceptable to consumers. The high content of bioactive components, increased nutritional value and absence of animal husbandry products in the recipe of shortbread enriched with Portu Beterraba sweet potato allow it to be classified as a dietary food.

Keywords: vegetables, sweet potato puree; confectionery; dietary fiber; antioxidant; food coloring; steam cooking; quality characteristics; dietary food.

ВЕГЕТАРІАНСЬКЕ ПІСОЧНЕ ПЕЧИВО ЗБАГАЧЕНЕ БАТАТОМ (IPOMOEA BATATAS VAR. PORTU BETERRABA)

Тетяна В. Головко[1], Василь М. Пасічний[2], Микола П. Головко[3], Тетяна М. Степанова[4], Надія В. Лапицька[5], Юлія В. Назаренко[6], Іван О. Пуригін[7], Богдан В. Шмідт[8]

[1,3]Державний біотехнологічний університет, вул. Алчевських, 44, Харків, Україна, 61002

[2]Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, Україна, 01033

[4,6,7,8]Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кондратьєва, 160, Суми, Україна, 40000

[5]Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка, вул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернігів, Україна, 14013

Анотація

Батат – дводольна рослина, яка має великі, крохмалисті, солодкі на смак бульбоподібні корені, що використовуються у харчуванні як овоч. Батат (*Ipomoea batatas var. Portu Beterraba*) вирощений в Україні має високий вміст цукрів (5.25 %), білка (2.8 %), харчових волокон (3.2 %), золи (0.85 %) та крохмалю (11.6 %). Батат сорту Portu Beterraba має жовто-рожевий колір, що утворився від поєднання пігментації антоціаном шкірочки та β-каротином м'якоті. Однак, батат сорту Portu Beterraba та напівфабрикати з нього не використовуються для виробництва вегетаріанського пісочного печива. Батат додавався до рецептури пісочного печива у вигляді пасти у кількості 52.5 % для повної заміни цукру, вершкового масла та частини яєчних продуктів. Паста з батату готується варкою на пару і є технологічно простою альтернативою порошку з батату. Пісочне печиво збагачене бататом має високу харчову цінність за вмістом білка (9.8 г/100г), харчових волокон (9.7 г/100г) та мінеральних речовин (2.0 г/100г). У пісочному печеві збагаченому бататом вміст білка збільшився на 71.9 %, вміст харчових волокон збільшився на 67.2 %, а вміст мінеральних речовин збільшився у 2 рази у порівнянні з контролем. Твердість пісочного печива зменшилась на 80.2 %, а ламкість зменшилась на 64.4 % у порівнянні з контролем, що зробило його більш прийнятним для споживачів. Високий вміст біоактивних компонентів, збільшена харчова цінність та відсутність продукції тваринництва у рецептурі пісочного печива збагаченого бататом сорту Portu Beterraba дозволяє віднести його до дієтичної їжі.

Ключові слова: овочі; паста батату; кондитерські вироби; харчові волокна; антиоксидант; рослинний барвник; варка паром; якісні характеристики; дієтичне харчування.

**Corresponding author: e-mail address: nadegda.lapitskaja@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.279127

Introduction

Sweet potato (Ipomoea batatas L.) is a perennial herbaceous plant of the birch family (Convolvulaceae). Sweet potato as a tuberous root belongs to the Convolvulaceae family, is seventh in the world's crop statistics [1]. Sweet potato (Ipomoea batatas (L) Lam.) has acquired wide popularity in recent years as a health food. It is recognized as the sixth most essential crop in the world after wheat, maize, rice, cassava and potato [2]. As a main food crop, sweet potatoes have become an important part of the human diet [3]. Sweet potato is highly rich in starch, dietary fiber, minerals, vitamins, and phytochemicals with antioxidant activities, such as ascorbic acid, carotenoids, flavonoids, and other phenolic compounds [4–5]. The low protein content of sweet potato can be a problem for its use in vegetarian and dietetic food technology, but this problem can be solved by using plant-based protein isolates with better gelling properties [6–7]. Sweet potato is considered to be a highly nutritive vegetable that is rich in vitamins, minerals and various biologically active phytochemicals like polyphenols, dietary fiber, ascorbic acid and α-carotene [8]. Although a rich source of carbohydrate, it has low glycemic index (< 55) thereby indicating its utilization in the diets [9]. Increased consumption of diet rich in resistant starch, non-starch polysaccharides with low glycemic index has been recommended by FAO-WHO experts [10]. Significant variation in nutrient composition, such as protein, α-carotene, calcium, magnesium, phosphorus, and potassium, was found among the sweet potato varieties [11]. Different sweet potato cultivars differed in their amylose, amylopectin, ash and phosphorus contents, starch granule size, water absorption and solubility, retrogradation, crystallinity, and their thermal and pasting properties [12]. White-fleshed sweet potato had a high percentage of carbohydrate and reduced sugar and phenolics, and purple-fleshed sweet potato had high anthocyanin contents and antioxidant capacities, while yellow- and orange- fleshed ones had high levels of total protein, flavonoids, anthocyanins, and carotenoids [13]. Despite the fact that sweet potato is a non-traditional raw material for Ukraine, it can be integrated into its system after a detailed analysis of its nutritional properties in various culinary products, like other non-traditional raw materials [14].

Consumers' concern about their choice of food, and their possible health and environmental implications has led to noticeable changes in dietary patterns and a growing shift to the consumption of Plant Base Foods, mostly for the purpose of promoting healthful living, conserving animal life and enhancing environmental sustainability [15–18]. Vegetarian diet does not allow the use of seafood and freshwater hydrobionts, but ordinary diets can necessarily include them and the formulation of such food products must be optimized for the various requirements of nutritionists [19]. Several studies have shown that Plant Base Foods help to delay the onset, reduce the risk of and even prevent certain disease conditions [20–22]. Plant-based diets have been associated with a reduced risk of a wide range of non-communicable diseases [23–26]. Plant-based diets are often deficient in microelements (iodine, selenium) and food products should be enriched with them [27].

Especially, baking is the most common and popular cooking method for sweet potatoes as a flavor snack [28]. Conventional baking methods include charcoal baking and oven baking. However, these methods have many drawbacks, including long processing time, food surface overheating and nutrients losses [29–30]. Orange-fleshed sweet potato is one of the unique varieties of sweet potatoes tuber that has attracted food professionals due to its great health benefits (α-carotene and antioxidant properties) in technology of bakery products [31]. Sweet potatoes can be used in the technology of hydrobiont pastes as a source of dietary fiber, natural sugars and other bioactive substances [32]. Sweet potato flours can be used for imparting desired properties, nutritional value, antioxidants and natural color to processed foods [33]. High fructose syrup is a highly valued liquid sweetener for beverage, confectionery and processed food industry can be made from sweet potato [34]. Sweet potatoes have been used as food and non-food raw materials in developed countries i.e. noodles, fried sweet potatoes, desserts, confectionery, soy sauce, flour, wine, vinegar, nata de coco, bioethanol and others [35]. Confectionery products can be enriched with a variety of concentrated food ingredients to increase their nutritional and biological value, such as beetroot powder and kiwi pomace [36–37]. Shortbread recipes are adapted to various diets using food waste [38–40]. Sweet potato can be used in confectionery technology instead of butter, which cannot be used in vegetarian diets and reduces the shelf life of food products [41].

The purpose of the research is to determine the effectiveness of using Portu Beterraba sweet potato puree in the shortbread recipe, to create a

new confectionery recipe with new food ingredients that are of plant origin, which allows the use of shortbread for vegetarian and dietary food. For this, it is necessary to investigate the chemical analysis of Portu Beterraba sweet potato, sweet potato puree and its production technology, and the quality characteristics of shortbread enriched with sweet potato puree.

Materials and methods

Materials and raw materials for research. Sweet potatoes (Ipomoea batatas var. Portu Beterraba) of the 2022 harvest were purchased from a farm in Kryvyi Rih, Ukraine. Other components of the shortbread recipe were purchased at the local market in Kyiv, Ukraine. All reagents used in the experiment were of analytical quality.

Shortbread manufacturing technology.

Preparation of dough. Put butter in a dough mixer, add granulated sugar, melange, salt, and mix for 20–30 minutes. to obtain a homogeneous mass. Then pour in the flour and continue kneading the dough for 1–2 minutes. Shortbread should have a smooth surface without lumps and traces of poor kneading.

Formation. The dough is cut into pieces of 3-4 kg each and rolled into layers on the table. Then the layers are cut and transferred to pastry sheets using a rolling pin. The excess dough is cut off at the edges of the sheet. Before baking, the surface of the dough is pricked in several places to prevent swelling. Sheets for baking shortcrust pastry are not greased. The dough for the rings is rolled out to a thickness of 6–10 mm.

Baking. The duration of baking the rings at a temperature of 200–225 °C is 10–15 minutes.

Physico-chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato and sweet potato puree, and analysis of the nutritional value of shortbread cookies. The chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato and sweet potato puree and shortbread samples with their addition was analyzed, including measurements of moisture, starch, sugars and ash [42]. The fat content was analyzed using the Soxhlet extraction method, the protein content using the Kjeldahl method, and the total dietary fiber content using the enzymatic-gravimetric method [42]. The energy value of shortbread in kcal per 100 g was determined by the calculation method.

Structural analysis of shortbread. Texture characteristics analysis: Texture analyzer fitted with a cylindrical probe (P2) was used to determine the hardness and fracturability of shortbread. The parameters were as follows: Test force using puncture mode; pre-speed and test speed of 1 mm/s; post-speed of 5 mm/s and test distance of 10 mm; trigger force of 5.0 g. Six measurements were performed for each sample and the average value was calculated.

Organoleptic characteristics. Ten experts evaluated shortbread using the Score Card method to assess sensory parameters, namely: color, consistency, aroma, taste, and overall acceptability [43]. The obtained values from the participants were evaluated using a one-way analysis of variance and expressed as a mean value.

Statistical analysis. Research results were expressed as the average value with the number of experiments n=6 and standard error $\alpha < 0.05$.

Results and Discussion

The chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato, grown in Ukraine, was studied to determine its potential in confectionery technology. The general chemical composition of sweet potato is given in Table. 1.

Table 1

The chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato n = 6, α < 0.05

Nutritional value, g/100g	Sweet potato (Ipomoea batatas var. Portu Beterraba)
Water	76.2
Starch	11.6
Sugars	5.25
Dietary fiber	3.2
Proteins	2.8
Fats	0.1
Ash	0.85

The results of the chemical composition study showed that the Portu Beterraba sweet potatoes has high nutritional and biological value. Portu Beterraba sweet potatoes are particularly rich in dietary fiber (3.2 %), protein (2.8 %) and ash (0.85 %), which are of crucial importance in the nutrition of the population, especially vegetarians and dietetics.

In confectionery technology, sweet potato is used in the form of puree and powder. Sweet potato puree is a technologically simple alternative to powder, but has a short shelf life and is used fresh. Sweet potato puree can also be

obtained by reducing sweet potato powder. Sweet potato puree is suitable for use in food enterprises, which will allow obtaining culinary products of higher quality, avoiding losses during drying and grinding the root crop into flour. The developed puree production technology is shown in Fig. 1.

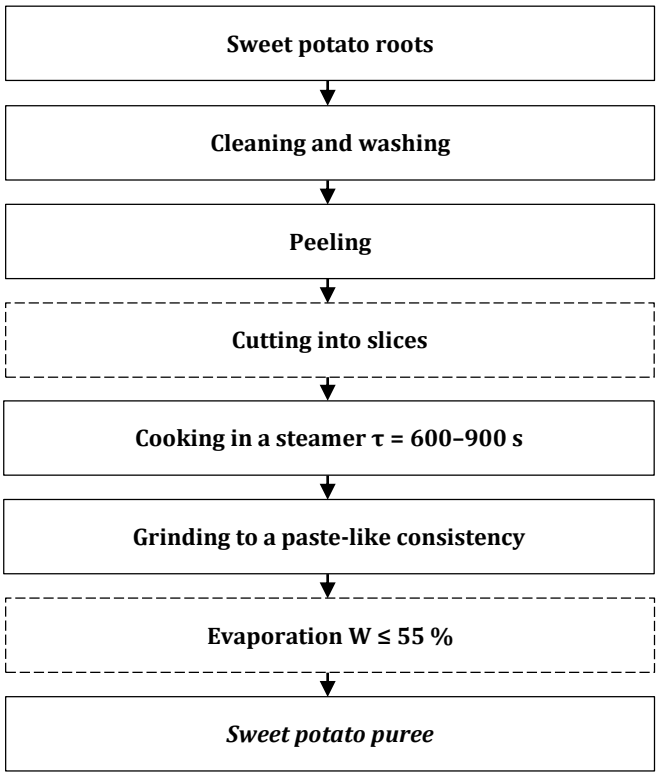


Fig. 1. Sweet potato puree production technology

Sweet potato puree is very easy to make and does not require additional equipment costs, which is standard for food production. Evaporation is used only when the moisture content of the puree does not meet the requirements of the confectionery recipe.

The chemical composition of the puree will allow to calculate the optimal cookie recipe and determine amount of sweet potato for various confectionery products. The general chemical composition of sweet potato puree is given in Table. 2.

Table 2

The chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato puree n = 6, α < 0.05

Nutritional value, g/100g	Sweet potato puree (Ipomoea batatas var. Portu Beterraba)
Water	55
Starch	22.0
Sugars	9.8
Dietary fiber	6.1
Proteins	5.3
Fats	0.2
Ash	1.6

Portu Beterraba sweet potato puree has high indicators of biological value and is suitable for replacing the components of animal origin recipes. Sweet potato powder is more suitable for the industrial production of confectionery products and allows you to store sweet potatoes for a long time and increase its export potential. Since the main part of the world production of sweet potatoes is in agrarian countries, its drying is carried out by conventional methods that are energy-consuming and long-term, they also reduce the yield and worsen the chemical composition and food safety of the flour. Although sweet potato puree can be obtained by reconstituting sweet potato powder, fresh sweet potato is the best alternative to powder if it can be grown and stored in the country where the food processing plant is located.

The effectiveness of adding Portu Beterraba sweet potato puree to the cookie recipe was

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 325-333

investigated. Standard shortbread recipes contain allergens such as wheat flour and egg products and animal ingredients such as butter. Unfortunately, sweet potato puree does not have the necessary properties to replace gluten in wheat flour, so the wheat flour in the cookie recipe remained unchanged. Portu Beterraba sweet potato puree is suitable for replacing a part of egg products (30 % in the recipe), butter and sugar, which greatly simplifies and improves the shortbread recipe given in the Table. 3.

Table 3

Recipe for shortbread cookies enriched with Portu Beterraba sweet potato puree

Control sample recipe	Raw materials g/kg of shortbread	Experimental sample recipe	Raw materials g/kg of shortbread
Shortbread		**Shortbread enriched with sweet potato puree**	
Wheat flour	560	Wheat flour	560
Sugar	200	Sweet potato puree	200
Butter	300		300
Melange	25		25
	60	Soybean flour	60
Salt	20	Salt	20
In total	1165	In total	1165
Shortbread yield, %	76,2	Shortbread yield, %	85.8

Part of the egg products (70 % in the recipe), which was not replaced by sweet potato puree, is replaced with soy flour, which goes well with the yellow-pink color of the sweet potato. The yellow shades of the color of egg substitutes and their chemical composition are well combined in the recipe of shortbread cookies enriched with of the Portu Beterraba sweet potato puree. The total amount of Portu Beterraba sweet potato puree in the recipe was 525.5 g, which significantly affected the chemical composition and organoleptic parameters of the shortbread.

In order to analyze the quality characteristics of shortbread enriched with Portu Beterraba sweet potato, its chemical and textural analysis was carried out. The chemical composition of shortbread is shown in Fig. 2.

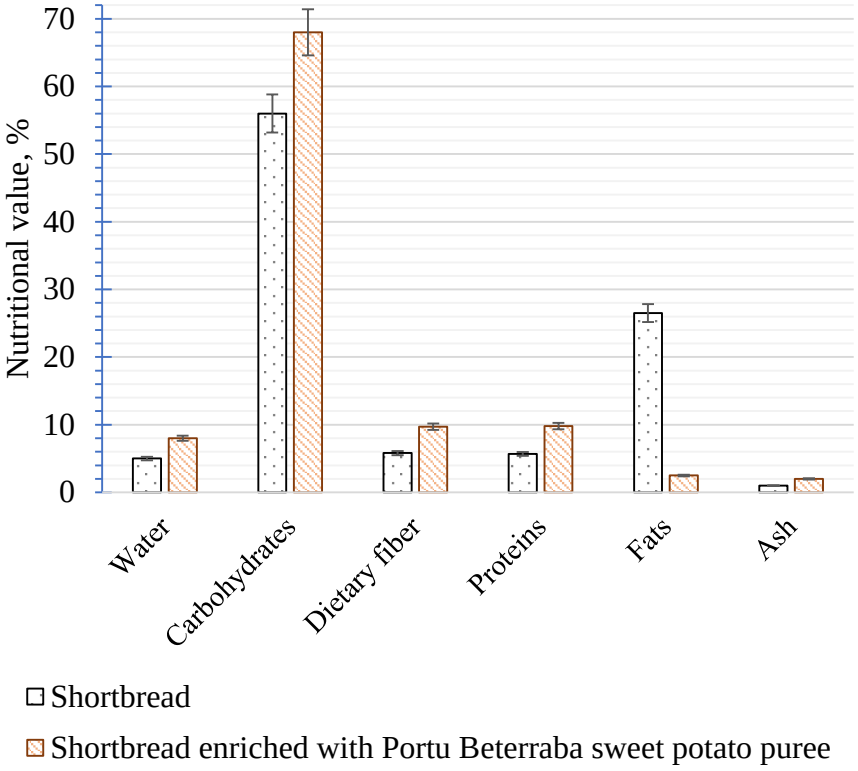


Fig. 2. Chemical composition of shortbread enriched with sweet potato puree n=6 α<0.05

The influence of the introduction of sweet potato puree on the chemical composition of biscuits. Data from Fig. 2 indicate that after adding sweet potato puree to the shortbread recipe, its

chemical composition changed significantly. Compared to ordinary shortbread, the protein content increased by 71.9 % to 9.8 g/100 g of product. The content of dietary fiber increased by 67.2 % to 9.7 g/100g of product, carbohydrates by 21.4 % to 68 g/100g of product and ash by 2 times compared to ordinary shortbread. Eating 100 g of shortbread enriched with sweet potato puree provides 39.2 % of the daily norm of dietary fiber according to WHO recommendations that the daily need for the consumption of dietary fiber is 25 g. The addition of a large number of vegetable raw materials led to an increase in moisture in shortbread cookies to 8 %, which is 25 % more than ordinary cookies with animal raw materials. The fat content of shortbread cookies with the addition of sweet potato puree decreased by 9.6 times to 2.5 g/100g compared to the usual recipe, which significantly affected the energy value of the cookies under study and it decreased by 45.4 % to 333.7 kcal/100g of product. Such a tendency to change the chemical composition is positive for the use of shortbread enriched with sweet potato puree for vegetarian and diet food.

A large amount of sweet potato puree in the shortbread recipe softened its structure, which is shown in the Table 4. The hardness and fracturability of shortbread were determined.

Table 4

Texture analysis of shortbread enriched with sweet potato puree n = 6, α < 0.05

Texture indicator	Shortbread	Shortbread enriched Portu Beterraba sweet potato puree
Hardness, g	328	182
Fracturability, g	355	216

After adding sweet potato puree and soy flour to the shortbread recipe to replace raw materials of animal origin, the texture of the cookies improved. Its hardness is reduced by 80.2 %, compared to ordinary shortbread, due to the presence of a large amount of vegetable raw materials. Fracturability was also reduced by 64.4 % compared to ordinary shortbread, which improved the texture of the shortbread and is associated with a reduction in hardness and the presence of a large amount of dietary fiber, vegetable protein and starch in the Portu Beterraba sweet potato puree. The addition of soy flour did not significantly affect the texture, as its amount was insignificant (Table 3).

Organoleptic indicators for the consumer based on color, taste, texture, taste and general appearance of the samples are shown in Fig. 3.

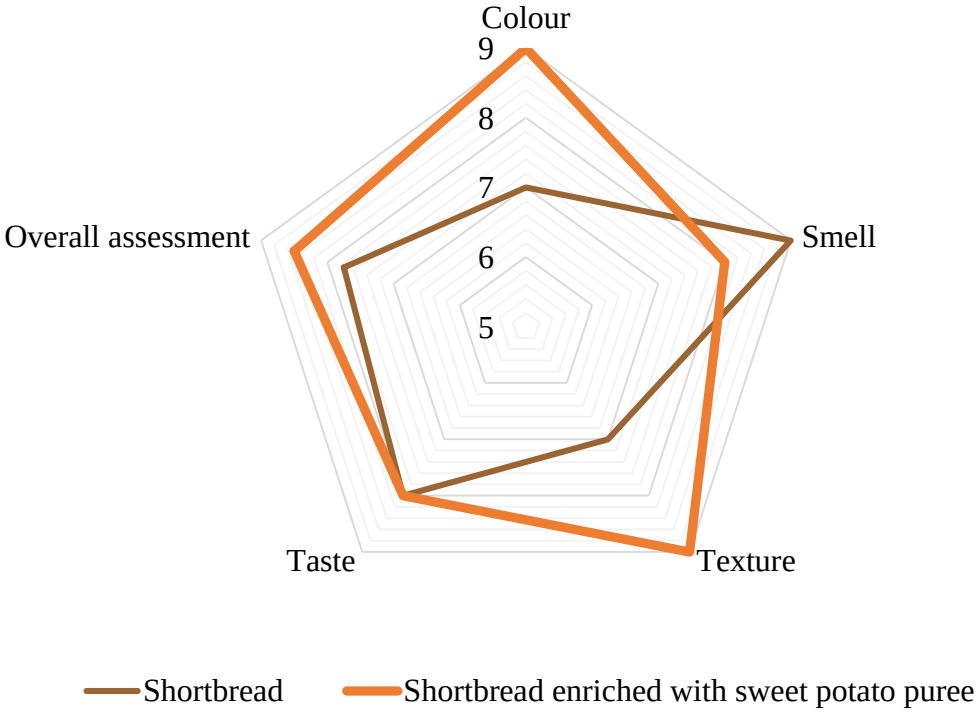


Fig. 3. Organoleptic evaluation of shortbread enriched with sweet potato puree

Data in Fig. 3 are given as average, after tasting by ten experts. Shortbread enriched with sweet potato pyree had higher scores for texture, color and taste compared to ordinary shortbread. Smell indicators were lower than in the counter, which is due to the high content of vegetable raw materials and soy flour. Although soy flour did not affect the taste, its specific smell reduced this organoleptic index in shortbread enriched with sweet potato puree. Perhaps in recipes of this type, additional flavorings in the form of essences should be used. The cookies received high marks from experts for their natural color, which is related to the rich yellow-pink color of the Portu Beterraba sweet potato, which was formed by combining the anthocyanin pigmentation of the peel (red or dark red) and the â-carotene of the pulp (yellow). The overall acceptability of the cookies was at a maximum level, considering that they will be used for feeding vegetarians and other related diets.

Conclusions

Portu Beterraba sweet potato has a high content of natural sugars (5.25 %), a significant amount of protein (2.8 %), fiber (3.2 %) and starch (11.6 %), and has a yellow-pink color according to organoleptic indicators the color formed by the combination of anthocyanin pigmentation of the peel (red or dark red) and â-carotene of the pulp (yellow). Portu Beterraba sweet potato has a significant content of ash (0.85 %) and vitamin A. Portu Beterraba sweet potato was added to the cookie recipe in the form of a puree in the amount of 52.5 % to completely replace sugar, butter and part of egg products. Shortbread with sweet potato has a high nutritional and biological value in terms of protein (9.8 %), dietary fiber (9.7 %) and mineral substances (2.0 %), which increased compared to the control sample for protein by 71.9 %, for dietary fiber by 67.2 % and for minerals by 2 times. The fat content decreased by 9.6 times, which significantly affected the decrease in energy value by 45.4 %. Texture performance improved, making the cookie less hard, hardness reduced by 80.2 %, and brittle, fracturability reduced by 64.4 %, compared to regular shortbread, making it more acceptable to consumers. The obtained results allow the use of sweet potato puree not only in the shortbread recipe, but also in other confectionery products. Further research should be directed to a more detailed assessment of the chemical composition of the Portu Beterraba sweet potato grown in Ukraine, such as the mineral, amino acid and vitamin composition of the root crop, and its use in the other food products recipes.

References

[1] Sawicka, B., Pszczółkowski, P., Krochmal-Marczak, B., Barbaś, P., Özdemir, F.A. (2020). The effects of variable nitrogen fertilization on amino acid content in sweet potato tubers (Ipomoea batatas L. [Lam.]) cultivated in central and eastern Europe. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 100*(11), 4132–4138. https://doi.org/10.1002/jsfa.10452

[2] CIP. (2006). International potato center. http://www.cipotato.org.

[3] Vithu, P., Dash, S. K., Rayaguru, K. (2019). Post-harvest processing and utilization of sweet potato: A review. *Food Reviews International, 35*(8), 726–762. https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1600540

[4] Rath, D., George, J., Mukherjee, A., Naskar, S. K., Mohandas, C. (2016). Antibacterial activity of leaf and tuber extract of orange, purple flesh antioxidants rich sweet potato (Ipomoea batatas (L.)). *Merit Research Journal of Agricultural Science and Soil Sciences, 4*(4), 67–71.

[5] Van Hal, M. (2000). Quality of sweet potato flour during processing and storage. *Food Reviews International, 16*, 37–41. https://doi.org/10.1081/FRI-100100280

[6] Gao, D., Helikh, A. O., Filon, A. M., Duan, Z., Vasylenko, O. O. (2022). Effect of Ph-shifting treatment on the gel properties of pumpkin seed protein isolate. *Journal of Chemistry and Technologies, 30*(2), 198–204. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.241145

[7] Gao, D., Helikh, A., Duan, Z., Xie, Q. (2022). Thermal, structural, and emulsifying properties of pumpkin seed protein isolate subjected to pH-shifting treatment. *Journal of Food Measurement and Characterization, 17*, 2301–2312 https://doi.org/10.1007/s11694-022-01776-6

[8] Truong, V., Avula, R., Pecota, K., Yencho, C. (2011). Sweet potatoes. In: Sinha N. K., editor. *Handbook of vegetables & vegetable processing.* Ames, IA: Blackwell Publishing Ltd. https://doi.org/10.1002/9780470958346.ch36

[9] Bjorck, I., Liljeberg, H., Ostman, E. (2000). Low glycaemic-index foods. *British Journal of Nutrition, 83*(S1), 149–155. https://doi.org/10.1017/S0007114500001094

[10] Goni, I., Valentín-Gamazo, C. (2003). Chickpea flour ingredient slows glycemic response to pasta in healthy volunteers. *Food Chemistry, 81*(4), 511–515, https://doi.org/1016/ S0308-8146(02)00480-6.

[11] Hossain, M.M., Rahim, M.A., Moutosi, H.N., Das, L. (2022). Evaluation of the growth, storage root yield, proximate composition, and mineral content of colored sweet potato genotypes. *Journal of Agriculture and Food Research, 8*, 100289. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100289

[12] Abegunde, O.K., Mu, T.H., Chen, J.W., Deng, F.M. (2013). Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. *Food Hydrocolloids, 33*, 169–177. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.03.005

[13] Tang, Y., Cai, W., Xu, B. (2015). Profiles of phenolics, carotenoids and antioxidative capacities of thermal processed white, yellow, orange and purple sweet potatoes grown in Guilin, China. *Food Science and Human Wellness, 4*(3), 123–132. https://doi.org/10.1016/j.fshw.2015.07.003

[14] Golovko, N., Golovko, T., Gelikh, A. (2015). Investigation of amino acid structure of proteins of freshwater bivalve mussels from the genus anodonta of the northern Ukraine. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5* (11), 10–16. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51072

[15] Bresciani, A., Marti, A. (2019). Using Pulses in Baked Products: Lights, Shadows, and Potential Solutions. *Foods, 139*, 113–126. https://doi.org/10. 3724/ SP.J. 1005. 2014. 1211

[16] Estell, M., Hughes, J., Grafenauer, S. (2021). Plant protein and plant-based meat alternatives: Consumer and nutrition professional attitudes and perceptions. *Sustainability (Switzerland), 13*(3), 1–18. https://doi.org/10.3390/ su130 31478

[17] Małecki, J., Muszyński, S., Sołowiej, B. G. (2021). Proteins in food systems-bionanomaterials, conventional and unconventional sources, functional properties, and development opportunities. *Polymers, 13*(15), 2506. https://doi.org/10.3390/polym13152506

[18] Nychas, G.-J., Sims, E., Tsakanikas, P., Mohareb, F. (2021). Data Science in the Food Industry. *Annual Review of Biomedical Data Science, 4*(1), 341–367. https://doi.org/10.1146/annurev-biodatasci-020221-123602

[19] Holovko, M., Holovko, T., Gelikh, A., Zherebkin, M. (2018). Optimization of the recipes of forcemeat products on the basis of processed freshwater mussels. *Food Science and Technology, 12*(4), 86–93. https://doi.org/10.15673/fst.v12i4.1206

[20] Bowman, S. A. (2020). A Vegetarian-Style Dietary Pattern is Associated with Lower Energy, Saturated Fat, and Sodium Intakes; and Higher Whole Grains, Legumes, Nuts, and Soy Intakes by Adults: National Health and Nutrition Examination Surveys 2013–2016. *Nutrients, 12*(9), 2668. https://doi.org/10.3390/nu12092668

[21] Kahleova, H., Levin, S., Barnard, N. (2017). Cardio-metabolic benefits of plant-based diets. *Nutrients, 9*(8), 848. https://doi.org/10.3390/nu9080848

[22] Kim, H., Caulfield, L. E., Garcia-Larsen, V., Steffen, L. M., Coresh, J., Rebholz, C. M. (2019). Plant-Based Diets Are Associated With a Lower Risk of Incident Cardiovascular Disease, Cardiovascular Disease Mortality, and All-Cause Mortality in a General Population of Middle-Aged Adults. *Journal of the American Heart Association, 8*(16), e012865 https://doi.org/10.1161/JAHA.119.012865

[23] Jafari, S., Hezaveh, E., Jalilpiran, Y., Jayedi, A., Wong, A., Safaiyan, A., Barzegar, A. (2022). Plant-based diets and risk of disease mortality: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 62*(28), 7760–7772. https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1918628

[24] Oussalah, A., Levy, J., Berthezene, C., Alpers, D. H., Gueant, J.L. (2020). Health outcomes associated with vegetarian diets: an umbrella review of systematic reviews and meta-analyses, *Clinical Nutrition, 39*(11), 3283–3307. https://doi.org/10.1016/j.clnu.2020.02.037

[25] Qian, F., Liu, G., Hu, F. B., Bhupathiraju, S. N., Sun, Q. (2019). Association between plant-based dietary patterns and risk of Type 2 diabetes: a systematic review and meta-analysis. *JAMA Internal Medicine, 179*(10), 1335–1344. https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2019.2195

[26] Dinu, M., Abbate, R., Gensini, G. F., Casini, A., Sofi, F. (2017). Vegetarian, vegan diets and multiple health outcomes: a systematic review with meta-analysis of observational studies, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57*(17), 3640–3649. https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1138447.

[27] Polumbryk, M., Kravchenko, V., Pasichnyi, V., Omelchenko, C., Pachitskaya, I. (2019). The effect of intake of sausages fortified with β-CD-I2 complex on iodine status and thyroid function: A preliminary study. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 51*, 159–163. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.10.014

[28] Dereje, B., Girma, A., Mamo, D., Chalchisa, T. (2020). Functional properties of sweet potato flour and its role in product development: A review. I*nternational Journal of Food Properties, 23*(1), 1639–1662. https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1818776

[29] Tian, J., Chen, J., Lv, F., Chen, S., Chen, J., Liu, D., Ye, X. (2016). Domestic cooking methods affect the phytochemical composition and antioxidant activity of purple-fleshed potatoes. *Food Chemistry, 197*, 1264–1270. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.049

[30] Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F., Ilicali, C. (2009). Convection and radiation combined surface heat transfer coefficient in baking ovens. *Journal of Food Engineering, 94*(3-4), 344–349. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.027

[31] Oloniyo, R. O., Omoba, O. S., Awolu, O. O., Olagunju, A. I. (2021). Orange-fleshed sweet potatoes composite bread: A good carrier of beta (β)-carotene and antioxidant properties. *Journal of Food Biochemistry, 45*(3), e13423. https://doi.org/10.1111/jfbc.13423

[32] Holovko, T., Helikh, A., Holovko, M., Prymenko, V., Zherebkin, M. (2020). Scientific rationale of the technology of pastes based on freshwater hydrobionts and enriched with selenium. *Food Science and Technology, 14*(1), 109–116. https://doi.org/10.15673/fst.v14i1.1644

[33] Dereje, B., Girma, A., Mamo, D., Chalchisa, T. (2020). Functional properties of sweet potato flour and its role in product development: a review. *International Journal of Food Properties, 23*(1), 1639–1662. https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1818776

[34] Johnson, R., Padmaja, G., Moorthy, S.N. (2009). Comparative production of glucose and high fructose syrup from cassava and sweet potato roots by direct conversion techniques. *Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10*(4), 616–620. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.04.001

[35] Arianti, Y. S., Harinta, Y. W. (2021). Sweet Potatoes: Development and potential as alternative food ingredients in Karanganyar Regency, Indonesia. *E3S Web of Conferences, 226*, 00050. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122600050

[36] Liu, Y., Sabadash, S., Duan, Z. (2021). Effect of microwave-assisted drying methods on the physicochemical properties of beetroots. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 792*(1), 012012. https://doi.org/10.1088/1755-1315/792/1/012012

[37] Zhu, R., Sun, X., Zhang, Y., Yang, T., Wang, C., Zhang, J., Duan, Z., Shang, F., Fan, J., Liu, Y., Peng, X., Wang, N., Chen, G. (2022). Effect of pectin oligosaccharides supplementation on infant formulas: The storage stability, formation and intestinal absorption of advanced glycation end products. *Food Chemistry, 373*, 131571. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131571

[38] Koh, W. Y., Lim, X. X., Tan, T. C., Mamat, H., Kobun, R., Rasti, B. (2023). Utilising Spent Tea Leaves Powder as Functional Ingredient to Enhance the Quality of Non-Gluten Shortbread Cookies. *Foods, 12*(7), 1557. https://doi.org/10.3390/foods12071557

[39] Gao, D., Helikh, A., Duan, Z., Liu, Y., Shang, F. (2022). Development of pumpkin seed meal biscuits. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2*(11), 36–42. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.254940

[40] Sileoni, V., Alfeo, V., Bravi, E., Belardi, I., Marconi, O. (2022). Upcycling of a by-product of the brewing production chain as an ingredient in the formulation of functional shortbreads. *Journal of Functional Foods, 98*, 105292. https://doi.org/10.1016/j.jff.2022.105292

[41] Yatsenko, O., Yushchenko, N., Kuzmyk, U., Pasichnyi, V., Kochubei-Lytvynenko, O., Frolova, N., Korablova, O., Mykoliv, I., Voitsekhivskyi, V. (2020). Research of milk fat oxidation processes during storage of butter pastes. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences, 14*, 443–450. https://doi.org/10.5219/1283

[42] Horwitz, W., Latimer, G. W., (2006). *Association of Official Analytical Chemists International. Official Methods of Analysis of AOAC International*. Gaithersburg, Maryland, USA: AOAC International.

[43] Amerine, M., Pangborn, R., Roessler, E. (2013). *Principles of sensory evaluation of food*. New York: Academic Press.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 334-343

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 628.16

USING FILTER LOADING FOR IRON REMOVAL FROM WATER

Inna M. Trus*, Mariia M. Tverdokhlib, Mukola D. Gomelya, Arsenii S. Taranenko

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Beresteiskyi Avenu 37/4, Kyiv, 03056, Ukraine

Received 20 April 2023; accepted 4 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

To purify water from iron compounds, were used granulated zeolite and zeolite modified with potassium permanganate. The experimental results showed that when filtering water, the modified zeolite removes iron from the aqueous environment better. The filtration cycle time depends on the initial concentrations of iron compounds in the water and continue until the critical level of resistance in the filtering unit is reached, due to the accumulation of sediment in the filter column. The calculation of the sedimentation rate on the surface of modified and unmodified zeolite has been carried out. The rate of formation of such a layer affects the efficiency of iron compound oxidation during water filtration. The rate of film formation on the loading surface in the case of filtration through the modified zeolite is greater, which indicates a more complete extraction of iron ions. After washing the filter, the modified zeolite did not lose its oxidizing power.

Keywords: iron, zeolite; filter; dirt capacity; adsorption film; water purification.

ВИКОРИСТАННЯ ФІЛЬТРУВАЛЬНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ ДЛЯ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ

Інна М.Трус, Марія М. Твердохліб, Микола Д. Гомеля, Арсеній С. Тараненко

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», проспект Берестейський 37/4, Київ, 03056, Україна

Анотація

Для очищення води від сполук феруму використовували гранульований цеоліт та цеоліт, модифікований калію перманганатом. Результати експериментів показали, що за фільтрування води модифікований цеоліт краще видаляє сполуки феруму з водного середовища. Час фільтроциклу залежить від початкових концентрацій сполук феруму у воді та триває допоки не відбувається підвищення критичного рівня опору в фільтрувальній установці в зв'язку з накопиченням осаду в товщі фільтру. Проведено розрахунок швидкості формування шару осаду на поверхні модифікованого та не модифікованого цеоліту. Швидкість формування такого шару впливає на ефективність окиснення сполук ферума (II) в процесі фільтруванні води. Показник швидкості утворення плівки на поверхні завантаження у випадку фільтрування крізь модифікований цеоліт більший, що вказує на повніше вилучення іонів заліза. Після промивки фільтру модифікований цеоліт не втрачає своєї окиснювальної здатності.

Ключові слова: Ферум; цеоліт; фільтр; брудомісткість; адсорбційна плівка; очищення води.

**Corresponding author: e-mail address: inna.trus.m@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.277434

Introduction

Nowadays, the rational use of water resources in conditions of water scarcity, also the significant deterioration of its quality, is a complex scientific and technical problem [1–3]. Therefore, an important issue is the purification of natural waters through the improvement of water treatment technologies and the development of new effective resource-saving methods [4–7].

Iron (Fe^{2+}) is a typical inorganic water pollutant. Iron occurs in both surface and groundwater [8–10]. Among various water sources, groundwater due to the leaching of Fe^{2+} rocks and minerals have a greater amount of them.

Although iron is necessary for human life, it causes problems in high concentrations [12; 13]. At high concentrations of iron, various diseases occur – hemochromatosis, which damages various organs of the body, eye problems such as conjunctivitis, and heart disease, affects the gastrointestinal tract and the central nervous system.

Iron also affects the color, taste and smell of water, giving the water a metallic taste and red color [14; 15].

For water purification, physicochemical and biological methods are used to remove heavy metals from water [16–18].

Chemical redox reaction, coagulation, ion exchange, electrodialysis, chemical and physical precipitation, evaporation, adsorption, solvent extraction, membrane filtration and electrochemical processes are the most common methods of cleaning water sources containing heavy metals. Although most of these methods have certain advantages, they have some limitations that prevent their application.

Chemical precipitation is a simple and economical method, but requires alkaline conditions that lead to the formation of sediment, which leads to secondary pollution [19]. Methods of aeration oxidation of iron do not always achieve the required efficiency [20; 21].

Electrochemical [22–24], ion-exchange, membrane [25; 26] methods can selectively remove heavy metals, but they are not often used due to high capital or operating costs and limitations in low metal concentration.

Recently, biological methods of water deironing have been widely used, but they are quite complex [27–30]. The use of materials with capillary properties is difficult when using significant volumes of water [31–33].

Therefore, adsorption has become the most promising method due to its simplicity, wide adaptability and high efficiency. Adsorbents play a more significant role in the adsorption method. Recently, numerous adsorbents have been tested to remove heavy metal ions, including mesoporous silica, organometallic scaffolds (MOF) [34], carbon nanotubes [35; 36], activated carbon, clays [37], hydrogel [38], biosorbents (e.g., seaweed, chitosan and chitin) [39–41], biochar from banana peels and agricultural waste [42; 43], sorption on manganese sand [44] and magnetite [45–47], zeolite [48–53].

Natural zeolites are used as inexpensive and effective adsorbents to purify water from various pollutants [54]. However, the adsorption capacity of natural zeolites to certain elements may be limited. To increase the sorption capacity of zeolites, mechanical, thermal or chemical treatment is used to improve the physicochemical properties and adsorption capacity for removing pollutants [48–53].

The objective of our work was to evaluate the effectiveness of using a zeolite filter medium for removing iron from water.

This paper was focused on tasks that include:

1. Determine a method of zeolite modification to increase the efficiency of iron removal from water.
2. Determine the main parameters of the water filtration process through such a filter loading.
3. Investigate the possibility of multiple use of a zeolite-based filter load.

Materials and methods

A granular zeolite and a modified zeolite were used as the filter charge. The modified zeolite was obtained by treating a certain volume of the filter charge with a modifying reagent in a predetermined sequence. Potassium permanganate $KMnO_4$ was used as a modifying reagent. To do this, 20 cm^3 of CPS zeolite with a fractional composition of 3-5 mm, under statistical conditions, was treated with a 5 % $KMnO_4$ solution, thawed during the day. Then it was washed with distilled water until complete removal of permanganate residues. The installation diagram is shown in Fig. 1.

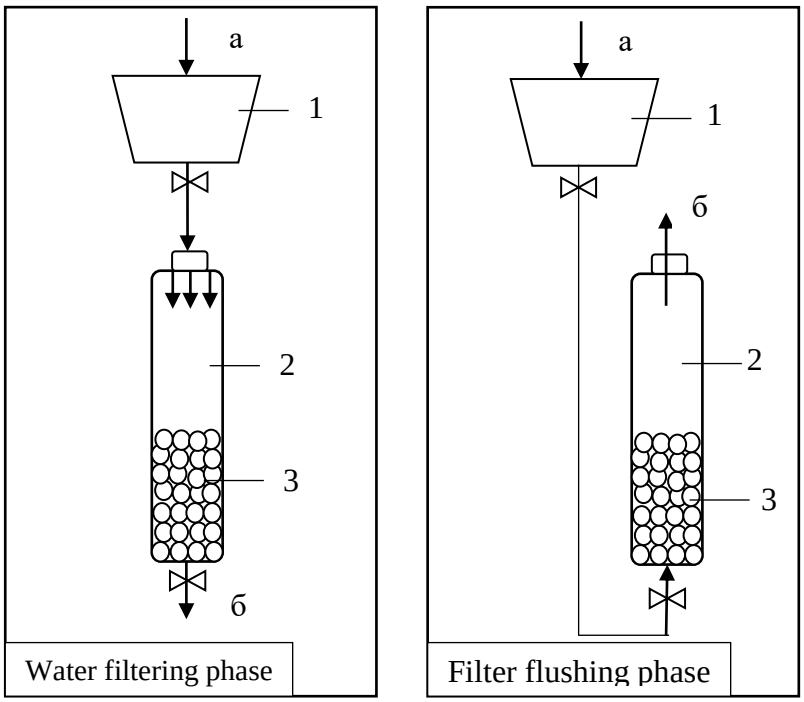


Fig. 1. Scheme of the laboratory installation
1 – water supply tank; 2 – filter; 3 – filter media;
а – source water / flushing water; б – purified water / water after flushing

To determine the efficiency of extracting iron compounds from water under dynamic conditions, an iron sulfate solution prepared on tap water was passed through a layer of filter load with a volume of 20 cm^3. Samples were taken in a volume of 1 dm^3, with a solution flow rate of 10–15 cm^3/min. The concentration of iron ions at the inlet and outlet of the filter unit was controlled. After accumulation of the precipitate in the volume of the filter charge, the filter was washed by reverse water supply.

Mass of oxidized iron m_{Fe} (mg) determined by the formula:

$$m_i^{Fe} = (C_{in} - C_i) \cdot V_s, \qquad (1)$$

where C_{in} – initial concentration of ions in solution, mg/dm^3;

$C_{i.}$ – ion concentration in sample i, mg/dm^3;

V_s – sample volume, dm^3;

The total weight of oxidized iron was determined as the sum of oxidized iron from all samples taken:

$$m_{tot}^{Fe} = \sum_{i=1}^{n} m_i^{Fe}. \qquad (2)$$

The recovery of Z ions (%) of iron was determined by the formula:

$$A = \frac{(C_{in} - C_i)}{C_{in}} \cdot 100\%. \qquad (3)$$

Specific dirt content of the filter during the filter cycle was determined by the formula:

$$G_к = К_n U_f \sum_0^{T_f} (C_o - C_f)\, T, \frac{mg}{m^2}, \qquad (4)$$

where C_o i C_f – average iron content in the source and filtered water, respectively, over the time interval between adjacent measurements, mg/m^3; U_f – speed of water filtration, m/h; T_f – duration of water filtration, h; $К_n$ – conversion factor considering the ratio of molecular weight of iron hydroxide $Fe(OH)_3$ to the atomic mass of ferrous iron:

$$К_n = \frac{M[Fe(OH)_3]}{AFe^{2+}} = \frac{107}{56} = 1.91. \qquad (5)$$

Based on experimental data obtained during water filtration, the rate of formation of a catalytic (chemisorption) layer on the surface of the filter bed was calculated. The specific rate of formation of the filter layer was determined by the formula:

$$V_{form.layer} = \frac{m_{ret.ions}}{t_i \cdot S_f}, \frac{mg}{min \cdot m^2}, \qquad (6)$$

where $m_{ret.ions}$ – mass of retained iron ions; t_i – filtration time; S_f – filter area.

Weight of adsorption film ($m_{ads.film}$), water formed during the filtration period was determined by mass balance using the concentration of iron ions in the initial solution

and in the filtrate, as well as the volume of the filtrate (V_f):

$$m_{ads.film} = K \cdot (C_0 \cdot V_f - C_f \cdot V_f), \quad (7)$$

where K – coefficient taking into account the ratio of the molecular weight of iron hydroxide $Fe(OH)_3$ to the atomic weight of ferrous iron, K=1.91.

Results and Discussion

In groundwater, which are sources of water supply, the concentration of iron can reach 1-10 mg/dm³. In the process of water treatment, oxidation of iron compounds occurs due to free oxygen or additional aeration of water, as a result of which insoluble suspended forms are formed with gradual precipitation and a decrease in the total concentration of metal in water.

$$4Fe(HCO_3)_2 + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2, \quad (8)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + H_2SO_4. \quad (9)$$

Thus, it can be said that all Fe^{2+} ions in different states participate in the reaction with oxygen, which is the sum of independent, simultaneously occurring oxidation reactions of iron ions.

At the same time, intermediates such as $Fe(OH)^{2+}$ and $Fe(OH)^{2+}$ and slightly water-soluble $Fe(OH)_3$ will be present. The formation of iron (III) hydroxide depends on many parameters, such as temperature, pH of the medium, the concentration of iron ions and oxidizing agent, as well as the presence of other compounds.

Such iron hydrolysis intermediates may act as a catalyst for the oxidation reaction of iron in water. Given that the simplest method of extracting iron is the oxidation of Fe^{2+} ions to Fe^{3+}, followed by hydrolysis and precipitation of the resulting iron hydroxide ($Fe(OH)_3$), studies have been conducted on the use of various filter feeders for water deironing. Oxidized iron in the form of $Fe(OH)_3$ hydroxide creates an autocatalytic film on the surface of the charge grains. The simplest filter material can be quartz sand. Natural sorbents such as glauconite, dolomite, zeolite, mordenite, etc. are also used.

To evaluate the effectiveness of this process, water was decontaminated by filtering it through a layer of granulated zeolite. At iron concentration in water at 10–15 mg/dm³ (Fig. 2) aeration occurs due to contact with solution air for 10 - 60 min before filtration. As can be seen from the graph, the efficiency of cleaning water from iron in this case was not high. Iron recovery gradually decreased from 52.0 % to 42.5 % and 48.7 to 37.3 for initial concentrations 10.0 and 15.0 mg/dm³ according. In the case of using potassium permanganate-modified zeolite, the recovery at the initial stage was higher than 96.7 % and gradually decreased to 81.0–83.0 % (Fig. 3).

In the process of treating the zeolite with potassium permanganate, manganese oxide was formed on its surface, which in the presence of oxygen dissolved in water provided catalytic oxidation of iron. At the same time, iron passed into an insoluble state and iron hydroxide was retained on the zeolite, worsening the contact of water with the surface of the filter material.

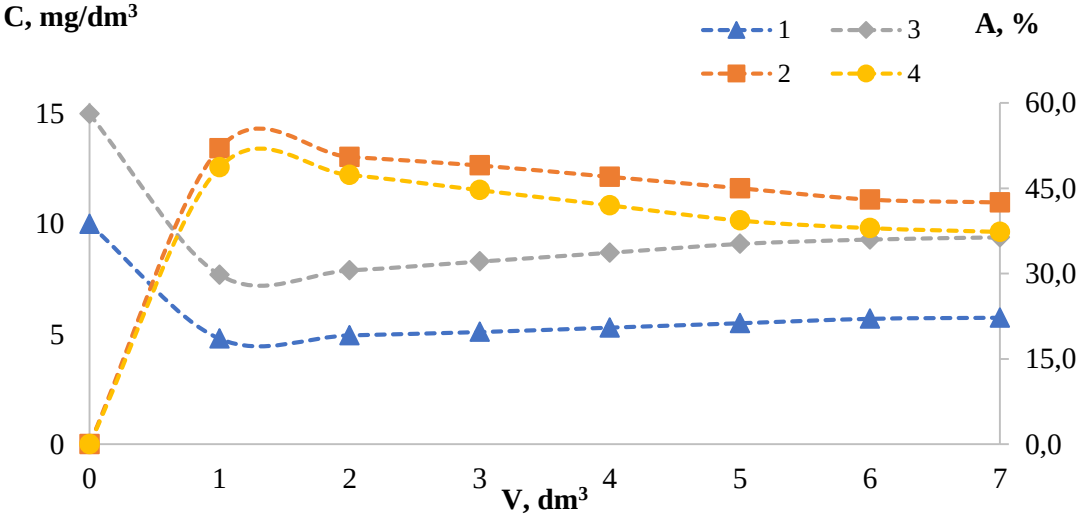


Fig. 2. Change in iron concentrations (1; 2) in water and degree of iron extraction from water (3; 4) from the solution volume passed through the granular zeolite (V_i= 20 cm³) (1; 4), at baseline concentration of 10.0 (1; 3) (pH = 7.67) and 15.0 mg/dm³ (2; 4) (pH = 7.73)

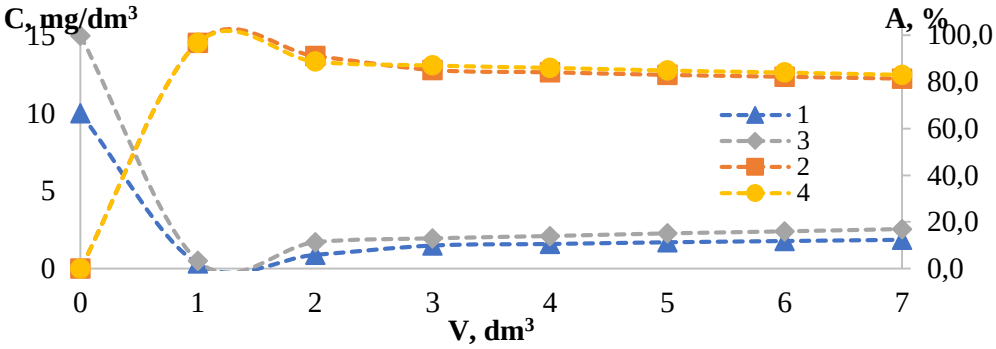


Fig. 3. Change in iron concentrations (1; 2) in water and degree of iron extraction from water (3; 4) of the solution volume passed through the zeolite modified with potassium permanganate (V_i = 20cm³) (1; 4), at baseline concentration 10.0 (1; 3) (pH = 7.67) and 15.0 mg/dm³ (2; 4) (pH = 7.73)

The filter cycle continues until the critical resistance level in the filter unit increases, due to the accumulation of sediment in the filter column [55, 56]. The loading volume, grain size, filtration rate and iron content of the source water also affect the process speed. To assess the effect of iron hydroxide precipitate, the specific dirt content of the filter was calculated, showing the amount of precipitate $Fe(OH)_3$ per 1 m² of its area. Also, on the basis of experimental data obtained during water deironing by filtering through a load of zeolite and modified zeolite with potassium permanganate, the rate of formation of a catalytic (chemisorption) layer on the surface of the sorbent was calculated. The rate of formation of such a layer affects both the oxidation efficiency of iron compounds in the thickness of the filter, and actually depends on the rate of water filtration (Fig. 4).

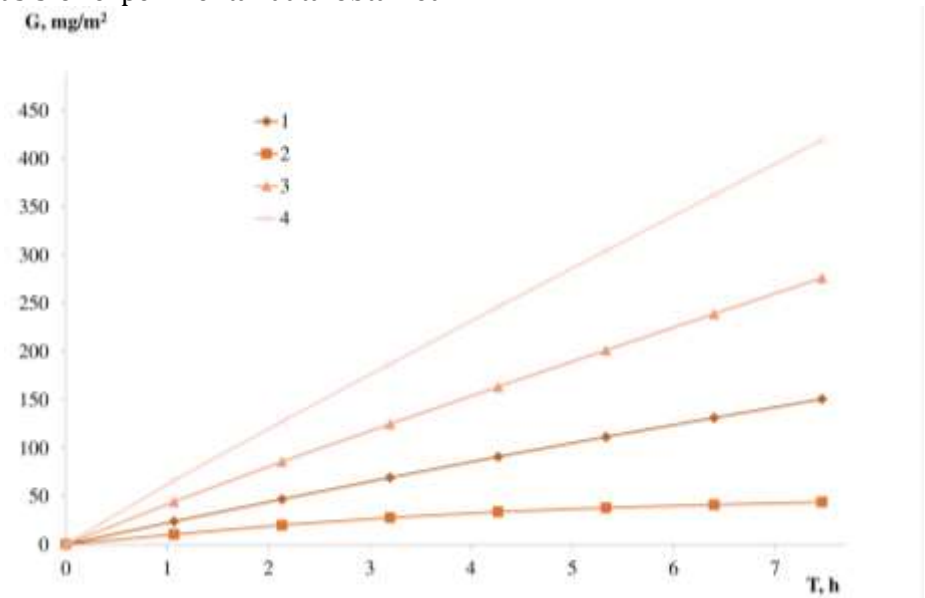


Fig. 4. Dependence of filter specific dirt content on filtration time through granular zeolite (1; 2) and a modified zeolite (3; 4) at an initial concentration of 10.0 (1; 3) and 15.0 mg/dm³ (2; 4)

When filtering water through the modified zeolite, the dirt content index is greater than in the case of filtering through the granulated zeolite. That is, the formation and accumulation of precipitates in the filter bed of the modified zeolite is faster. The initial concentration of iron in water also plays a large role in the rate of sediment formation. The higher the concentration, the greater the mass of retained iron hydroxide formed during the oxidation process.

To clarify the rate of oxidation of iron compounds and, accordingly, the rate of formation of the precipitate, the rate of formation of the filter layer and the weight of the adsorption film were calculated (Fig. 5, Tables 1, 2).

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 334-343

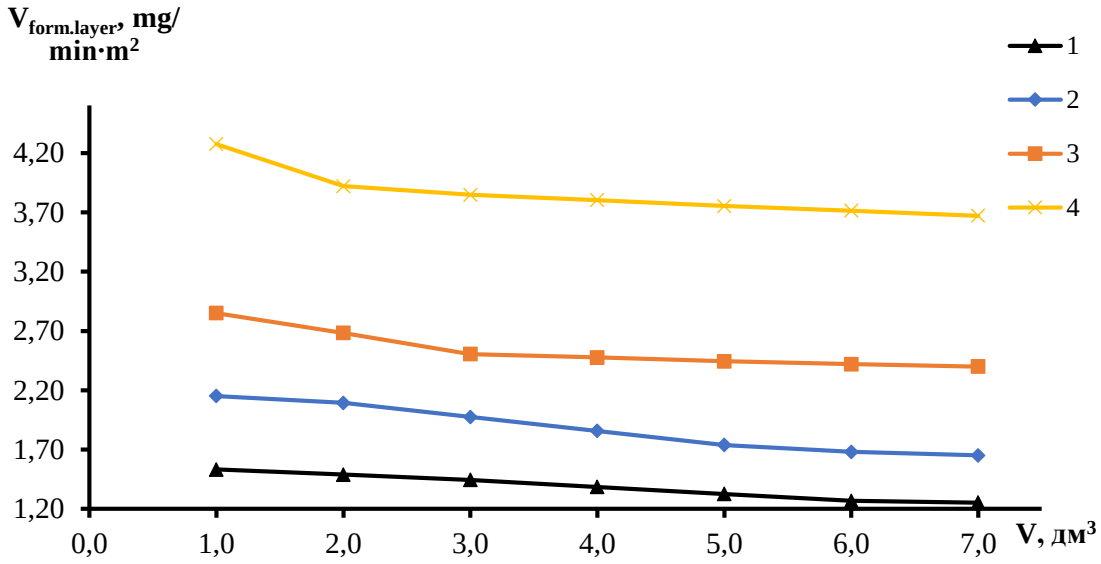


Fig. 5. Dependence of the sediment layer formation rate on the volume of solution passed through the granular zeolite (1; 2), modified zeolite (3; 4) at an initial concentration of 10.0 (1; 3) and 15.0 mg/dm³ (2; 4)

Based on the obtained dependencies, we can say that in the case of filtering through a modified zeolite, the film formation rate on the loading surface is higher. However, in all cases, this figure decreases with an increase in the amount of water passed. Thus, even when a catalytic film is formed, iron ions are not completely oxidized and hydrolyzed, which over time leads to a decrease in the efficiency of water deironing and an increase in residual concentrations.

In the case of filtering water through the modified zeolite, the mass of the adsorption film formed on the loading surface is twice as large as that formed on the surface of the granular zeolite, which leads to faster contamination of the filter and increased resistance.

The formation of a chemisorption layer on the surface of the modified zeolite is more intense, since at the beginning of filtration, oxidation of iron compounds occurs almost completely due to contact with the formed catalytic film of manganese oxide. When accumulating a layer of iron hydroxide precipitate, the area of free contact of water with manganese oxide overlaps. The formed layer of iron hydroxide, which also has catalytic properties, does not have time to completely oxidize the iron ions present in the solution. Obviously, this is due to kinetic factors when the rate of oxidation of iron is lower than the rate of its presence on the surface of the filter load. It is this that causes a decrease in the degree of water purification during filtration. To avoid this effect, the loose precipitate of iron hydroxide must be periodically removed by backwashing the filter with water.

Table 1

Calculation of filter bed formation rate (initial iron concentration C_{Fe} = 10.0 mg/dm³)

V_l, solution, dm³	Filtration medium								
	Granular zeolite			Granular zeolite			Granular zeolite		
	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²
1	4.80	9.93	1.53	0.33	18.46	2.85	0.40	18.33	2.83
2	4.95	9.64	1.48	0.90	17.38	2.68	1.00	17.19	2.65
3	5.10	9.35	1.44	1.50	16.23	2.50	1.60	16.04	2.47
4	5.30	8.97	1.38	1.60	16.04	2.47	1.70	15.85	2.44
5	5.50	8.59	1.32	1.71	15.83	2.44	1.75	15.75	2.43
6	5.70	8.21	1.26	1.79	15.68	2.42	1.80	15.66	2.41
7	5.75	8.11	1.25	1.86	15.54	2.39	1.90	15.47	2.38
		∑= 62.839			∑=115.19			∑=114.31	

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 334-343

Table 2

Calculation of filter bed formation rate (initial concentration of iron C_{Fe} = 15.0 mg/dm³)

V_i, solution, dm³	Filtration medium: Granular zeolite			Granular zeolite			Granular zeolite		
	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²	C_{Fe} filtrate, mg/dm³	$m_{adsorb.film}$	$V_{form\ layer}$ mg/min·m²
1	7.70	13.94	2.15	0.50	27.69	4.27	0.60	27.50	4.24
2	7.90	13.56	2.09	1.70	25.40	3.92	1.80	25.21	3.89
3	8.30	12.79	1.97	1.90	24.92	3.84	2.00	24.83	3.83
4	8.70	12.03	1.80	2.10	24.63	3.80	2.20	24.44	3.77
5	9.10	11.26	1.73	2.20	24.31	3.75	2.30	24.25	3.74
6	9.30	10.88	1.68	2.40	24.06	3.71	2.50	23.87	3.68
7	9.40	10.69	1.65	2.50	23.77	3.67	2.60	23.68	3.65
		∑=85.18			∑=174.82			∑=173.81	

After achieving a critical filtration resistance and a sharp decrease in the concentration of iron ions in filtered water, the filtration process was completed. The filter was washed by water return. After that, the water filtration process was repeated using the modified zeolite as a catalytic charge for water deironing. In this case, it was important to investigate the oxidative loading capacity after the first filter cycle.

When filtered through modified zeolite after washing from sediment $Fe(OH)_3$ concentrations were reduced from 10.0 and 15.0 mg/dm³ to 0.34 and 0.51 mg/dm³ according (Fig. 6).

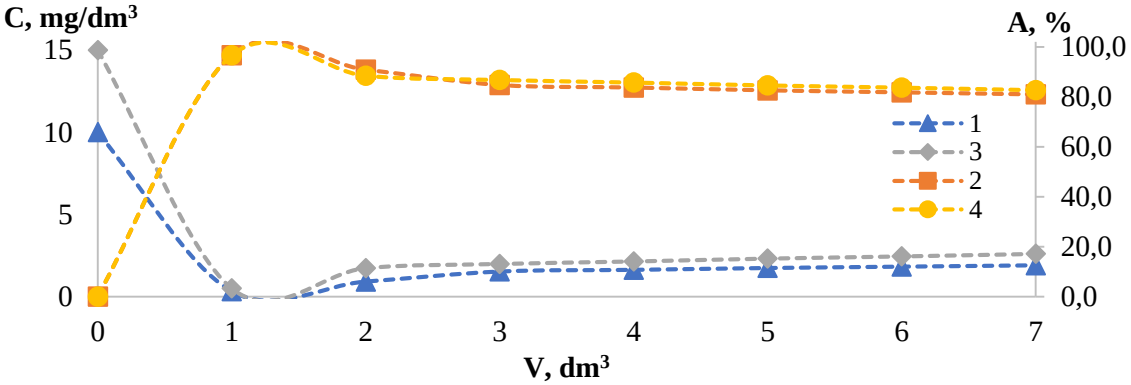


Fig. 6. Change in iron concentrations (1; 3) in water and degree of iron extraction from water (2; 4) from the volume of solution passed through the reused modified zeolite with potassium permanganate after washing from the Fe $(OH)_3$ precipitate (Vi = 20cm³) (1; 4), at a starting concentration of 10.0 (1; 2) (pH = 7.67) and 15.0 mg/dm³ (3; 4) (pH = 7.73)

The calculated weight of the adsorption film and the rate of film formation on the loading surface (Table 1, Table 2) are almost the same as during the first filter cycle. Graphical relationships reflect similar patterns of iron ion oxidation and sediment formation during water filtration (Fig. 7, Fig. 8).

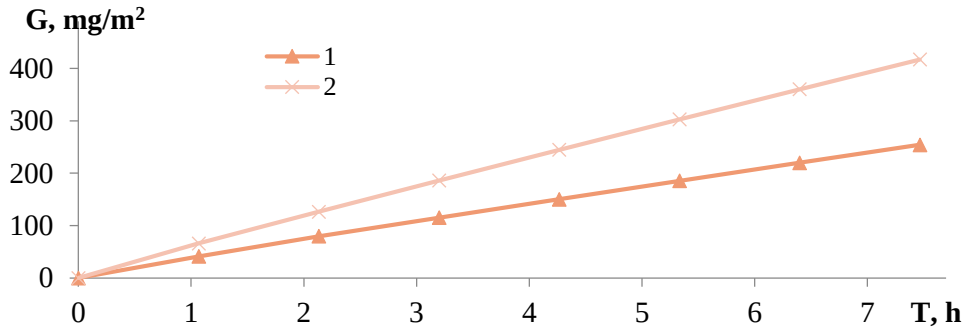


Fig. 7. Dependence of filter specific dirt content on filtration time due to reused modified zeolite at initial concentration of 10.0 (1) and 15.0 mg/dm³ (2)

During the second filter cycle, as in the first case, it is noted that as the sediment layer increases, the rate of its formation decreases. Repeated studies confirm the fact that iron hydroxide, which is retained on the loading surface in this case, acts as a weak catalyst for the oxidation of iron ions. There is not complete oxidation and hydrolysis of iron ions entering with an increase in the volume of the passed solution.

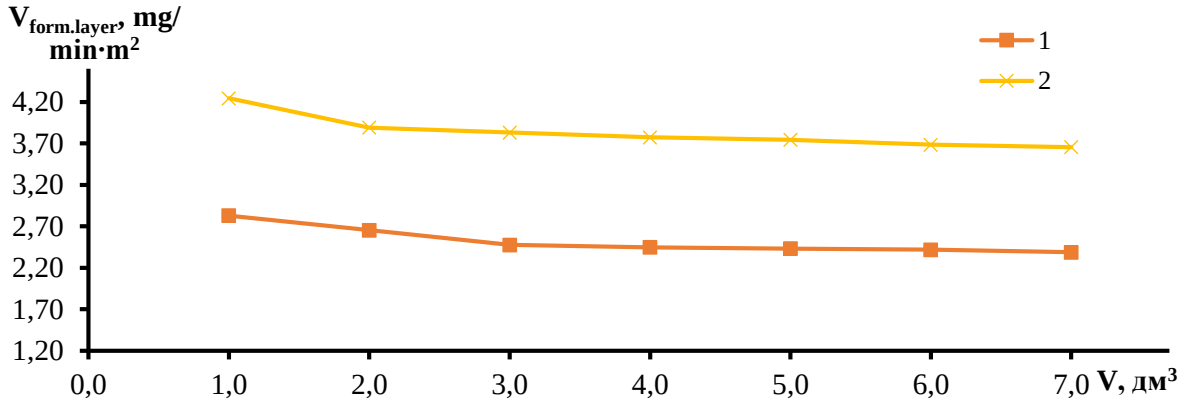


Fig. 8. Dependence of the sediment layer formation rate on the volume of the solution passed through the reused modified zeolite at the initial concentration of 10.0 (1) and 15.0 mg/dm³ (2)

The use of the modified zeolite as a filter bed for water decontamination is effective until excessive accumulation of precipitate as iron hydroxide occurs in the background of the bed. After washing, the modified charge does not lose its oxidizing power.

Conclusions

1. To remove iron from water, zeolite modified with potassium permanganate was used as a filter load. In the process of treating the zeolite with potassium permanganate, manganese oxide was formed on its surface, which in the presence of oxygen dissolved in water provided more complete oxidation of iron.

2. The rate of formation of a catalytic layer on the surface of the filter load of zeolite and zeolite modified with potassium permanganate and Specific dirt content of the filter during the filter cycle were calculated. The rate of formation of such a layer affects the efficiency of oxidation of iron compounds in the filter layer. The dirt capacity indicator shows that the formation and accumulation of precipitation in the filter layer of modified zeolite occurs faster.

3. It is possible to use modified zeolite as a filter charge for water purification from iron. It is shown that this load can be used repeatedly, since after washing it does not lose its oxidizing properties.

References

[1] Remeshevska, I., Trokhymenko, G., Gurets, N., Stepova, O., Trus, I., Akhmedova, V. (2021). Study of the ways and methods of searching water leaks in water supply networks of the settlements of Ukraine. *Ecological Engineering and Environmental Technology, 22*(4), 14–21. https://doi.org/10.12912/27197050/137874

[2] Trus, I., Radovenchyk, I., Halysh, V., Skiba, M., Vasylenko, I., Vorobyova, V., Sirenko, L. (2019). Innovative approach in creation of integrated technology of desalination of mineralized water. *Journal of Ecological Engineering, 20*(8), 107–113. doi:10.12911/22998993/110767

[3] Trus, I., Gomelya, N., Halysh, V., Radovenchyk, I., Stepova, O., Levytska, O. (2020). Technology of the comprehensive desalination of wastewater from mines. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3*(6-105), 21–27. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206443

[4] Trus, I., Gomelya, M., Levytska, O., Pylypenko, T. (2022). Development of scaling reagent for waters of different mineralization. *Ecological Engineering and Environmental Technology, 23*(4), 81-87. doi:10.12912/27197050/150201

[5] Trus, I., Gomelya M. (2021). Desalination of mineralized waters using reagent methods. *Journal of Chemistry and Technologies, 29(*3), 417–424. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i3.214939

[6] Trus, I., Gomelya, M. (2023). Applications of antiscalants in circulating water supply systems. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 58*(2), 360–366.

[7] Trus, I., Gomelya, M., Skiba, M., Pylypenko, T., Krysenko, T. (2022). Development of resource-saving technologies in the use of sedimentation inhibitors for reverse osmosis installations. *Journal of Ecological Engineering, 23*(1), 206–215. doi:10.12911/22998993/144075

[8] Kalvani, N., Mesdaghinia, A., Yaghmaeian, K., Abolli, S., Saadi, S., Alimohammadi, M., Rashidi Mehrabadi, A. (2021). Evaluation of iron and manganese removal effectiveness by treatment plant modules based on water pollution index; a comprehensive approach. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19, 1005–1013. https://doi.org/10.1007/s40201-021-00665-2

[9] Valentini, M. H. K., dos Santos, G. B., Franz, H. S., da Silva, L. A., da Silva Fraga, G., de Mello, N. P., ... &

Romani, R. F. (2022). Analysis of the Influence of Climatic Factors on the Concentration of Iron and Manganese in Raw Water Intended for a Water Treatment System. *Revista Brasileira de Geografia Física*, *15*(05), 2486–2499. https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/viewFile/253965/41893

[10] Usman, U. A., Yusoff, I., Raoov, M., Alias, Y., Hodgkinson, J., Abdullah, N., Hussin, N. H. (2021). Natural sources of iron and manganese in groundwater of the lower Kelantan River Basin, North-eastern coast of Peninsula Malaysia: water quality assessment and an adsorption-based method for remediation. *Environmental Earth Sciences*, *80*(12), 425. https://doi.org/10.1007/s12665-021-09717-0

[11] Martynov, S., Fylypchuk, V., Zoshchuk, V., Kunytskyi, S., Safonyk, A., Pinchuk, O. (2018). Technological model of water contact iron removal. *Journal of Water and Land Development*, (39), 93–99. doi: 10.2478/jwld-2018-0063

[12] Martynov, S. Y., Poliakov, V. L. (2022). Experimental studies of iron transformations kinetics and autocatalysis during its physicochemical removal from underground water. *Water Supply*, *22*(3), 2883–2895. https://doi.org/10.2166/ws.2021.428

[13] Trus, I., Halysh, V., Gomelya, M., & Radovenchyk, V. (2021). Low-waste technology for water purification from iron ion. *Ecological Engineering and Environmental Technology, 22*(4), 116–123. doi: https://doi.org/10.12912/27197050/137860

[14] Khatri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291-304. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015

[15] Serrano, L. Z., Lara, N. O., Vera, R. R., Cholico-González, D. (2021). Removal of Fe (III), Cd (II), and Zn (II) as hydroxides by precipitation–flotation system. *Sustainability*, *13*(21), 11913. https://doi.org/10.3390/su132111913

[16] Trus, I., Gomelya, N., Trokhymenko, G., Magas, N., & Hlushko, O. (2019). Determining the influence of the medium reaction and the technique of magnetite modification on the effectiveness of heavy metals sorption. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6*(10-102), 49–54. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.188295

[17] Trus, I., Gomelya, M., Chuprinov, E., Pylypenko, T. (2021). Optimization of dose calculation of modified magnetite during sorption purification of water from copper ions to create environmentally friendly technology, *E3S Web of Conferences*, 280, 10001. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128010001

[18] Gomelya, M., Tverdokhlib, M., Shabliy, T., Linyucheva, O. (2021). Usage of sorbent-catalyst to accelerate the oxidation of manganese. *Journal of Ecological Engineering, 22*(4), 232–239. https://doi.org/10.12911/22998993/133350

[19] Krupińska, I. (2019). Removal of iron and organic substances from groundwater in an alkaline medium. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 27(1), 12–21. https://doi.org/10.3846/jeelm.2019.7726

[20] Thinojah, T., Ketheesan, B., & Herath, G. B. B. (2020). Design of up-flow aerated filters for the removal of iron from groundwater. *Water Supply, 20*(8), 3233–3241. https://doi.org/10.2166/ws.2020.229

[21] Yang, H., Tang, X., Luo, X., Li, G., Liang, H., Snyder, S. (2021). Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: formation of active MnOx and involved mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125707. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125707

[22] Das, D., Nandi, B. K. (2019). Removal of Fe (II) ions from drinking water using Electrocoagulation (EC) process: Parametric optimization and kinetic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(3), 103116. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103116

[23] Trus, I., Halysh, V., Radovenchyk, Y., & Fleisher, H. (2020). Conditioning of iron-containing solutions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 55*(2), 486–491.

[24] Das, D., Nandi, B. K. (2020). Simultaneous removal of fluoride and Fe (II) ions from drinking water by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(1), 103643. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103643

[25] Tang, X., Wang, J., Zhang, H., Yu, M., Guo, Y., Li, G., Liang, H. (2021). Respective role of iron and manganese in direct ultrafiltration: from membrane fouling to flux improvements. *Separation and Purification Technology*, 259, 118174. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118174

[26] Tang, X., Qiao, J., Wang, J., Huang, K., Guo, Y., Xu, D., Liang, H. (2021). Bio-cake layer based ultrafiltration in treating iron-and manganese-containing groundwater: Fast ripening and shock loading. *Chemosphere*, 268, 128842. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128842

[27] Marsidi, N., Hasan, H. A., Abdullah, S. R. S. (2018). A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.010

[28] Marín-Rivera, J. V., Martínez-Girón, J., Quintero-Angel, M., Salcedo-Reyes, J. C. (2019). Effectiveness of vertical subsurface wetlands for iron and manganese removal from wastewater in drinking water treatment plants. *Universitas Scientiarum*, *24*(1), 135–163. https://doi.org/10.11144/javeriana.sc24-1.eovs

[29] Zeng, H., Yin, C., Zhang, J., Li, D. (2019). Start-up of a biofilter in a full-scale groundwater treatment plant for iron and manganese removal. *International journal of environmental research and public health*, *16*(5), 698. https://doi.org/10.3390/ijerph16050698

[30] Diaz-Alarcón, J. A., Alfonso-Pérez, M. P., Vergara-Gómez, I., Díaz-Lagos, M., Martínez-Ovalle, S. A. (2019). Removal of iron and manganese in groundwater through magnetotactic bacteria. *Journal of environmental management*, 249, 109381. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109381

[31] Trus, I., Radovenchyk, I., Halysh, V., Chuprinov, E., Benatov, D., Olena, H., Sirenko, L. (2022). Innovative method for water deiron ions using capillary material. *Journal of Ecological Engineering, 23*(3), 174–182. doi:10.12911/22998993/145467

[32] Radovenchyk, I., Trus, I., Halysh, V., & Krysenko, T. (2022). Methods of processing liquid waste concentrates using materials with capillary properties. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 57*(5), 946–952.

[33] Trus, I., Radovenchyk, I., Halysh, V., Chuprinov, E., Benatov, D., Olena, H., Sirenko, L. (2022). Innovative method for water deiron ions using capillary material. *Journal of Ecological Engineering, 23*(3), 174–182. doi:10.12911/22998993/145467

[34] Haldar, D., Duarah, P., Purkait, M. K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. *Chemosphere*, 251, 126388. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388

[35] Pandey, G., Tharmavaram, M., Phadke, G., Rawtani, D., Ranjan, M., Sooraj, K. P. (2022). Silanized halloysite nanotubes as 'nano-platform'for the complexation and removal of Fe (II) and Fe (III) ions from aqueous environment. *Separation and Purification Technology*, 293, 121141. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121141

[36] Pandey, G., Tharmavaram, M., Phadke, G., Rawtani, D., Ranjan, M., Sooraj, K. P. (2022). Silanized halloysite nanotubes as 'nano-platform'for the complexation and removal of Fe (II) and Fe (III) ions from aqueous environment. *Separation and Purification Technology*, 293, 121141. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121141

[37] Lazaratou, C. V., Panagiotaras, D., Panagopoulos, G., Pospíšil, M., Papoulis, D. (2020). Ca treated Palygorskite and Halloysite clay minerals for Ferrous Iron (Fe^{+2}) removal from water systems. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100961. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100961

[38] Tang, C., Ramírez-Hernández, M., Thomas, B., Asefa, T. (2022). Selective and efficient extraction of iron from water systems with a recyclable phytate-polyaniline hydrogel. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135006. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135006

[39] Zareh, M. M., El-Sayed, A. S., El-Hady, D. M. (2022). Biosorption removal of iron from water by Aspergillus niger. *Npj Clean Water*, *5*(1), 58. https://doi.org/10.1038/s41545-022-00201-1

[40] Musah, B. I., Xu, Y., Liang, C., Peng, L. (2022). Biosorption of chromium (VI), iron (II), copper (II), and nickel (II) ions onto alkaline modified Chlorella vulgaris and Spirulina platensis in binary systems. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(41), 62514–62536. https://doi.org/10.1007/s11356-022-19725-7

[41] Hassouna, M. E. M., Marzouk, M. A., Elbably, M. A., El Maghrabi, A. H. (2018). Biosorption of iron by amended Aspergillus versicolor from polluted water sources. Biom. *Biostat. Int. J*, *7*(6), 502–513. doi: 10.15406/bbij.2018.07.00253

[42] Kim, H., Ko, R. A., Lee, S., Chon, K. (2020). Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels. *Water*, *12*(4), 1173. https://doi.org/10.3390/w12041173

[43] Nilavazhagi, A., Felixkala, T. (2021). Adsorptive removal of Fe (II) ions from water using carbon derived from thermal/chemical treatment of agricultural waste biomass: Application in groundwater contamination. *Chemosphere*, 282, 131060. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131060

[44] Kang, H., Liu, Y., Li, D., Xu, L. (2022). Study on the Removal of Iron and Manganese from Groundwater Using Modified Manganese Sand Based on Response Surface Methodology. *Applied Sciences*, *12*(22), 11798. https://doi.org/10.3390/app122211798

[45] Bandar, S., Anbia, M., Salehi, S. (2021). Comparison of MnO2 modified and unmodified magnetic Fe3O4 nanoparticle adsorbents and their potential to remove iron and manganese from aqueous media. *Journal of Alloys and Compounds*, 851, 156822. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156822

[46] Trus, I., Gomelya, M., Chuprinov, E., Pylypenko, T. (2021). Optimization of dose calculation of modified magnetite during sorption purification of water from copper ions to create environmentally friendly technology. Paper presented at the *E3S Web of Conferences, 280*. doi:10.1051/e3sconf/202128010001

[47] Trus, I., Gomelya, N., Trokhymenko, G., Magas, N., & Hlushko, O. (2019). Determining the influence of the medium reaction and the technique of magnetite modification on the effectiveness of heavy metals sorption. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6*(10-102), 49–54. doi:10.15587/1729-4061.2019.188295

[48] Chmielewská, E. (2019). Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. In *Modified clay and zeolite nanocomposite materials*, 87–112. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00012-8

[49] Limaa, L. A., Silvab, Y. F., Limac, P. L. T. (2021). Iron removal efficiency in irrigation water by a zeolite added to sand media filters. *Desalination and Water Treatment*, 220, 241–245. doi: 10.5004/dwt.2021.27024

[50] Krstić, V. (2021). Role of zeolite adsorbent in water treatment. In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, 417–481. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6

[51] De Souza, V.C.; Villarroel-Rocha, J.; De Araújo, M.J.G.; Sapag, K.; Pergher, S.B.C. (2018). Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physicochemical Properties. *Minerals, 8*, 595. https://doi.org/10.3390/min8120595

[52] Huang, T., Yan, M., He, K., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., Chen, G. (2019). Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of colloid and interface science*, *543*, 43–51. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.030

[53] Rad, L. R., Anbia, M. (2021). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5), 106088. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088

[54] Chmielewská, E. (2019). Chapter 4 – Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. In *Micro and Nano Technologies, Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*; Mercurio, M., Sarkar, B., Langella, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 87–112.

[55] Poliakov, V., Martynov, S. (2021). Mathematical modeling of physicochemical iron removal from groundwater at rapid filters. *Chemical Engineering Science*, 231, 116318. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116318

[56] Martynov, S. Y., Poliakov, V. L. (2022). Experimental studies on the hydrodynamic properties of a deposit in rapid filters during physicochemical removal of iron from groundwater. *Water Supply*, *22*(10), 7603–7617. https://doi.org/10.2166/ws.2022.305

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 344-352

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC: 628.161.3:66.081

REMOVAL IONS OF FERRUM(III) AND ZINC FROM AQUEOUS ENVIRONMENTS BY CHEMICALLY ACTIVATED SORBENTS FROM NATURAL RAW MATERIALS

Anna V. Ivanchenko, Oleksandr D. Sokol, Olga V. Soroka*

Dniprovsky State Technical University, Dniprobudivska Street 2, Kamyanske, Ukraine

Received 4 December 2022; accepted 2 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The process of purifying model solutions from heavy metal iron(III) and zinc ions with sorbents of natural origin from secondary raw materials was studied. In the work, a number of experiments on the activation of natural sorbents were carried out. To activate zeolite, mineral acids HNO_3, HCl, and H_3PO_4 were used, and lignocellulosic sorbent from walnut shells was activated with HNO_3 and treated with an acid-salt solution containing 20 % H_3PO_4, 40 % $CO(NH_2)_2$, and 40 % H_2O. The activation of the sorbents was carried out by technological operations of impregnation, washing with distilled water to pH = 7–8, and drying at a temperature of 130 °C. The finished sorbents were tested for effectiveness by extracting heavy metal Fe(III) and Zn from water systems. Comparative characteristics of cellulose-containing sorbent with mineral zeolite are given. It was established that the use of chemically activated lignocellulosic sorbent is more effective for the extraction of heavy metals in comparison with acid-activated zeolite. The optimal duration of of the lignocellulosic sorbent with the adsorb ate is 3 hours, while the cleaning efficiency for Fe(III) is 82.5 %, and Zn is 84.65 %. The optimal dose of lignocellulosic sorbent was established, which was 1 g/dm³. A mathematical description of the kinetics of the iron (III) sorption process on a lignocellulosic sorbent in the 283 – 293 K temperature range was performed. It was established that the process of extracting heavy metals takes place in the diffusion region, the activation energy for Fe(III) is 41.22 kJ/mol, Zn – 34.36 kJ/mol. The advantages of the lignocellulosic sorbent are characterized by its cheapness, selectivity, cation exchange properties for removing heavy metals, and its use in the sorption purification of water systems at industrial enterprises given.

Keywords: zeolite; walnut shell; lignocellulosic sorbent; chemical activation; mineral acids; heavy metals; ferrum (III); zinc.

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ(III) ТА ЦИНКУ ІЗ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ХІМІЧНО АКТИВОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ ІЗ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

Анна В. Іванченко, Олександр Д. Сокол, Ольга В. Сорока

Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська 2, м. Кам'янське, Україна

Анотація

Досліджено процес очищення модельних розчинів від іонів важких металів феруму(III) та цинку сорбентами природного походження із вторинної сировини. У роботі проведено ряд експериментів з активації природних сорбентів. Для активації цеоліту використано мінеральні кислоти HNO_3, HCl, H_3PO_4, лігноцелюлозний сорбент із шкарлупи волоського горіху активовано HNO_3 та оброблено кислотно-сольовим розчином, який містив 20 % H_3PO_4, 40 % $CO(NH_2)_2$, і 40 % H_2O. Активацію сорбентів здійснено шляхом технологічних операцій просочування, промивання дистильованою водою до pH = 7–8, та сушки при температурі 130 °C. Готові сорбенти перевірено на ефективність вилучення іонів важких металів Fe(III) та Zn із водних систем. Наведено порівняльну характеристику целюлозовмісного сорбенту з мінеральним цеолітом. Встановлено, що використання хімічно активованого лігноцелюлозного сорбенту є ефективнішим для вилучення важких металів у порівнянні із кислотно активованим цеолітом. Оптимальною тривалістю контактування лігноцелюлозного сорбенту з адсорбатом є 3 год, за якої досягається ефективність очищення для Fe(III) – 82.5 %, Zn – 84.65 %. Встановлено оптимальну дозу лігноцелюлозного сорбенту, що складає 1 г/дм³. Виконано математичне описання кінетики процесу сорбції феруму(III) та цинку на лігноцелюлозному сорбенті в інтервалі температур 283–293 К. Встановлено, що процес вилучення важких металів протікає у дифузійній області, енергія активації становить для Fe(III) – 41.22 кДж/моль, Zn – 34.36 кДж/моль. Наведено переваги сорбенту із лігноцелюлози, що характеризуються його дешевизною, селективністю, катіонообмінними властивостями для видалення важких металів та дозволяє застосовувати в технології сорбційного очищення водних систем на промислових підприємствах.

Ключові слова: цеоліт; шкарлупа волоського горіха; сорбент лігноцелюлозний; хімічна активація; мінеральні кислоти; важкі метали; ферум(III); цинк

**Corresponding author: e-mail address: sorokaola828@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.268276

Introduction

Formulation of the problem. In connection with the intensive growth and development of industry, the influx of heavy metals of man-made origin into the environment has increased significantly in recent years, including Fe(III) and Zn [1].

Harmful pollutants enter water bodies together with sewage, worsening their sanitary condition and causing the need for special deep water purification before using it for household needs.

Wastewater, entering reservoirs, changes the composition of natural water and negatively affects the ecological system. In order for the composition of wastewater not to destroy the ecosystem, it is necessary to carry out effective cleaning [2].

Anthropogenic pollution of the environment with heavy metals poses a great danger to the biosphere. In addition to the direct toxic effect on living and plant organisms, heavy metals accumulate in food chains, increasing their danger to humans. When they get into water bodies, they are in the most dangerous form for a long time, and even when they change to a bound state (colloidal form) or other poorly soluble compounds, they continue to represent a potential threat [3].

Industrial liquid waste from chemical in dustries, contaminated with heavy metal ions, can cause great, irreparable damage to the environment even at small concentrations. The discharge of wastewater into reservoirs sharply worsens their overall sanitary condition, having a negative impact on living organisms not only with its high toxicity but also with a significant change in the mode of consumption of biogenic elements and dissolved gases. Removing heavy metals is a difficult task because they often have a low concentration. Heavy metals have the ability to have various chemical, physical and chemical reactions, move, redistribute, and migrate.

Minimizing the negative anthropogenic impact on water bodies is possible by improving existing and developing new methods and technologies for extracting pollutants from liquid waste, including heavy metals.

To clean sewage from heavy metals, adsorption methods are used, which are based on the sorption of pollution molecules under the influence of a force field in the pores of the adsorbent. Non-carbon sorbents of natural origin are increasingly used.

The use of these sorbents is due to their sufficiently high adsorption capacity, selectivity, cation exchange properties, relatively low cost, and availability. The most important representatives of natural mineral sorbents are clay materials [4; 5].

They are quite common and differ in a variety of properties and areas of application. Natural sorbents are extracted directly near the place of use, which constantly expands the limits of their application for wastewater treatment [6–8].

Clay aluminosilicate minerals are promising sorbents for wastewater treatment from heavy metal ions. Natural clay minerals are inferior in adsorption characteristics to zeolite. The disadvantage of natural clay minerals is their small capacity, which is for metal cations within the following limits, MML/l: 0.163 (Fe^{3+}); 0.11–0.16 (Zn^{2+}). Sorption methods are widely used for cleaning industrial wastewater, but there are several problems in this field, the most significant of which include: insufficient sorption capacity of materials, low selectivity of sorbents, and utilization of heavy metals from waste. One of the approaches is the synthesis and use of composite sorbents based on natural minerals and polymers, as well as synthetic polymer materials, selective for heavy metal ions and insensitive to other ions, such as hardness salts. Extraction of residual amounts of organic pollutants can be intensified by combining oxidation with the water sorption method [9; 10].

Montmorillonite and aqueous calcium and sodium aluminosilicates arepromising sorbents for water purification. They have a porous three-dimensional structure of tetrahedral. Zeolites are crystalline, porous aluminosilicates with a framework. The three-dimensional classical frame of zeolite is built from the main building blocks – tetrahedral [SiO_4] and [AlO_4], the vertices of which relate to the help of oxygen elements. The negative charge of the tetrahedral compensates for the cations of alkaline and alkaline earth cations located in the zeolite. The composition of zeolite can be described by the formula:

$$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O,$$

where n is the valence of the alkali metal cation, x is the SiO_2/Al_2O_3 molar ratio, and y is the number of moles of water.

The growing interest in sorbents from natural raw materials is also due to the need to replace traditional methods of cleaning water environments with ecologically harmless ones. The peculiarity of the purification of the water

environment is the introduction of the stage of sorption purification into the complex technological scheme of water treatment. As a rule, this stage is the final stage in the technological process of cleaning water systems. Carbon and mineral sorbents of natural origin are increasingly used for water purification by adsorption. One type of biomass is a walnut shell [12].

In recent years, numerous publications have appeared focusing on the evaluation of walnut shells. A significant part of them focuses on their use for obtaining sorbents in water purification technology. The use of shell-based sorbents is due to their sufficiently high adsorption capacity, selectivity, cation exchange properties, and low cost and availability.

Analysis of recent research and publications. The latest technologies are intensively developing, and the secondary processing of industrial waste is more often used all over the world. Ukraine is one of the top 5 walnut producers in the world. The production volume of which in 2022 was at the level of 133 thousand tons. Therefore, there is a problem with the storage and disposal of the shell formed after processing this nut [13].

The shell is difficult to decompose and pollutes the environment. Therefore, a promising direction is the use of this biomaterial as a carbon sorbent. The chemical composition of walnut shells consists of lignin (35.0 %), cellulose (30.4 %), polysaccharides (12 %), and hemicellulose (12.6 %). The most characteristic functional groups of lignocellulosic materials - OCH_3 (up to 22 %), carboxyl -COOH (up to 16 %), carbonyl =CO (up to 7 %), hydroxyl (alcohol and phenolic) -OH (up to 11 %). Lignin is a ball-shaped, thermoplastic polymer with a mesh structure [14].

Low molecular weight lignin is insoluble, and it is extremely difficult to isolate it from the polymeric structures of plants in its pure form without low molecular weight and polymeric impurities. The organic component is 78–97 % of dry matter. The average molecular weight of lignin depends on the type of raw material and the method of its extraction, and is in the range of 800–11,000 a.o.m. The sorption activity of lignin and cellulose can be increased by appropriate chemical modification with acids, alkalis, oxides, etc. As a result of such processing, materials acquire high reactivity, easily enter into addition and substitution reactions, and can perform the functions of selective sorbents or ion exchangers [15]. When carbon sorbents are obtained from walnut shells, their carbonization or pyrolysis is carried out. Carbonization is the thermal destruction of the source material without access to oxygen in the temperature range of 500 and 1000 °C. During carbonization, the carbon content increases to 95 % by weight. The purpose of carbonization is to create primary porous structures that will further develop during the activation process. After the carbonization stage, the material becomes porous. In order to expand its porous structure and make its surface more reactive, it must undergo a second stage of heat treatment, called activation. Activation allows the creation of porous microstructures and increases the accessibility of the internal structure, as well as creating new pores and expanding the diameter of those already created in the carbonization process [16; 17].

There are three types of activation. Steam-gas (physical) activation consists of the oxidation of coal at high temperatures with the help of an oxidizer for 24 to 72 hours. For this, gaseous reagents are used: water vapor (H_2O), carbon dioxide (CO_2), or oxygen (O_2). All these gases can be used separately or in a mixture. When using water vapor, the activation process proceeds with a reaction rate at a temperature of about 800 °C, and when using carbon dioxide, the temperature is raised to 900 °C. With the mixed method of coal activation, after chemical activation, it is additionally subjected to physical activation (at a high temperature). Chemical activation is carried out in the presence of hydrochloric, phosphoric, sulfuric, nitric acids, sodium, and potassium hydroxides, while the raw materials are impregnated with these chemical agents [18].

In previous studies [19], we carried out acid activation of zeolite HNO_3, HCl, H_3PO_4 and checked its effectiveness in extracting methyl blue dye. The efficiency of using an acid-activated sorbent for the extraction of dyes from wastewater was verified. The kinetic regularities of the process of adsorption of dyes in the contact with natural and activated zeolite were established, in the time interval every 6 hours for 24 hours. It is recommended to use natural adsorbent zeolite - activated by hydrochloric acid with a concentration of 4 g/dm^3 with a contact time of 24 hours, under these technological parameters, the dye content decreases from 117 mg/dm^3 to 41 mg/dm^3. Based on the high sorption indicators of activated zeolite, it is advisable to check its efficiency in relation to the extraction of metals [20]. Researches of experimental comparison of chemically activated

zeolite and lignocellulosic sorbent from a walnut shell on its effectiveness in purifying model solutions from heavy metal ions (Fe(III) and Zn) are interesting.

Formulation of the purpose of the research. The purpose of this work is to study the process of adsorption extraction of Fe(III) and Zn metals from model solutions by lignocellulosic sorbent from walnut shell and acid-activated zeolite.

It is recommended to use natural adsorbent zeolite – activated by hydrochloric acid with a concentration of 4 g/dm^3 with a contact time of 24 hours, under these technological parameters, the dye content decreases from 117 mg/dm^3 to 41 mg/dm^3. Based on the high sorption indicators of activated zeolite, it is advisable to check its efficiency in relation to the extraction of metals.

Materials and methods of the research

Lignocellulosic sorbent (LCS) from natural raw materials (walnut shells) was prepared as follows: the material was first crushed, classified and fractions of 0.6–1.6 mm size were selected. Then the sorbent was treated with a 57 % HNO_3 solution for 4 hours with constant stirring. Next, the solid phase was washed with distilled tap water to pH = 7–8 and dried at a temperature of 130 °C for 3 hours. Further, the mixture was treated with an acid-salt solution containing 20 % H_3PO_4, 40% $CO(NH_2)_2$, and 40 % H_2O, with constant stirring for 4 hours (this ratio of the components of the working solution is the most effective and enables the activation of raw materials at room temperature temperature – 15–25 °C).

After activation, the mixture was filtered again, separating the filtrate into a separate container, and the sorbent was conditioned by soaking in water for 6 days. Then the water was returned to wash the sorbent. After activation, cellulose and lignin cease to be bound into biopolymer complexes characterized by high sorption and ion exchange properties. Since cellulose contains hydroxyl groups in each elementary chain, they can react with heavy metals.

To compare the sorption properties of lignocellulosic sorbent, previously activated mineral sorbent – zeolite was used. As an activator, 7 % solutions of mineral acids HNO_3, HCl, H3PO4 were used. Acid activation was carried out according to the following method. Three heat-resistant flasks were loaded with zeolite, which was treated with a 7 % solution of HNO_3, HCl, H_3PO_4 acids in a ratio of 1 : 2. The activation time lasted 4 days with periodic stirring. Immediately after activation with an acid solution, three samples of the activated sorbent were washed with distilled water until the pH was neutral. Next, the sorbent was dried first in a water bath until air-dry, and then in a drying cabinet at a temperature of 130 °C for 3 hours.

Activation by acids allows you to release and clean the micro- and mesopores of the main zeolite matrix. Cleaning the pores leads to an increase in the porosity of the zeolite and improves its sorption properties. Acid activation is the most beneficial procedure, which removes accompanying elements (Al, K, Na, Ca, Mg) and cleans micropores and does not lead to destruction of the zeolite structure.

In order to identify the most effective sorbent and optimal technological parameters for its industrial implementation, the obtained chemically activated sorbents were used for the purification of liquid media from heavy metals, namely Fe(III) and Zn.

Experimental part

For the extraction of heavy metals (Fe(III) and Zn) from model solutions, lignocellulosic sorbent and three samples of zeolite activated with 7% nitric, chloride, and orthophosphoric acids were tested. Table 1 presents the chemical composition of the lignocellulosic sorbent.

Table 1

Chemical composition of lignocellulosic sorbent

№	Component	Formula	Concentration, % wt.
1	Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	42.8
2	Lignin	$(C_{10}H_{12}O_3)_n$	29.5
3	Hemicellulose (pentosans and hexosans)	$(C_5H_8O_4)_n$	18.7
4	Silicon oxide	SiO_2	9.0

Table 2 shows the chemical composition of a sample of zeolite that was activated by acids. The chemical composition of the zeolite sample activated by acids is shown in Table 2.

The porosity of the zeolite is 45 %, the pore diameter is 1 nm, and the cation exchange capacity is 1.18 mg·eq/g.

Table 2

Chemical composition of zeolite

Oxide	Content, wt.%	Oxide	Content, wt.%
Al_2O_3	13.1	CaO	2.1
SiO_2	69.7	Fe_2O_3	0.9
Na_2O	4.38	MnO_2	1.07
K_2O	1.37	TiO_2	0.2

For experimental studies, 8 heat-resistant flasks, 8 magnetic stirrers, 4 types of sorbents (lignocellulosic, zeolite activated by chloride, orthophosphate, and nitric acids) were used. The initial concentration of Fe(III) and Zn in the model solutions was 200 mg/dm³.

The concentration of the heavy metal working solution of 200 mg/dm³ was chosen for the following reasons. The average indicator of heavy metals in wastewater is for cyanide wastewater: 5–80 mg/dm³; chromic – 50–100 mg/dm³; acidic and basic – 100–200 mg/dm³ [21]. The goal of the work is to achieve the extraction rate of Fe(III) and Zn ions of ≈ 80 % at a high concentration (200 mg/dm³).

Working solution was taken in 1–4 heat-resistant flasks, and 200 ml of Zn working solution was taken in 5–8 flasks, and activated sorbents were added at the rate of 1 g/dm³ (0.2 g per 200 ml of aqueous solution). Water purification from heavy metal ions lasted 4 hours with constant stirring on magnetic stirrers. Samples were taken every hour to analyze the residual concentration of metals in the water. To determine heavy metals, 50 ml of the tested water was taken from a flask with a capacity of 200 ml with a measuring cylinder and an indicator was added, sulfalicylic acid was used for Fe^{3+} ions and 2 dm³ of ammonium acetate was added. It was also titrated with a standard solution of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$) until the color changes from red to transparent at pH 5–6.

In the presence of an indicator for Zn^{2+} ions, 1 g of xylene orange was used, which was triturated with 99 g of KNO_3 and 2 dm³ of ammonium acetate was added. It was then titrated with a standard EDTA solution (ethylenediaminetetraacetic acid $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$) until the color changes from purple to yellow at pH 2.5. Based on the obtained data, graphs of the dependence of the residual concentration of Fe(III) and Zn on the adsorption time were constructed (Figs. 1, 2).

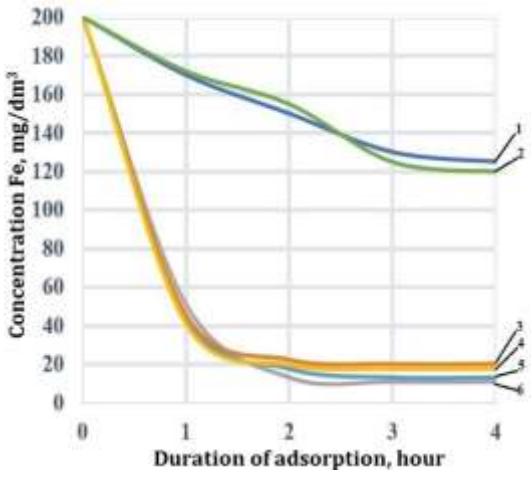


Fig. 1. Dependence of the residual Fe(III) concentration on the adsorption time at a sorbent consumption of 1 g/dm³: 1 – zeolite is not activated; 2 – lignocellulosic sorbent is not activated; 3 – zeolite activated by H_3PO_4; 4 – zeolite activated by HNO_3; 5 – zeolite activated by HCl; 6 – lignocellulosic sorbent

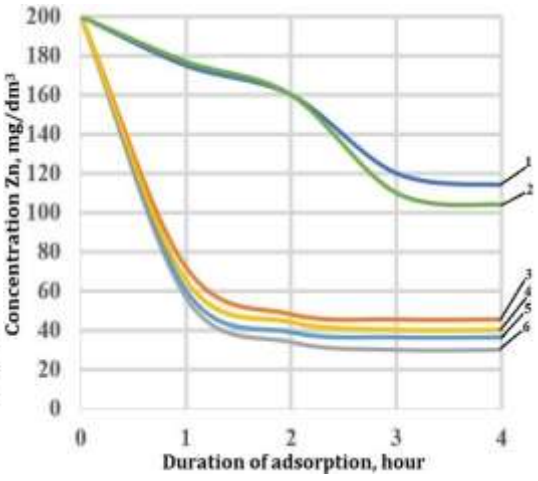


Fig. 2. Dependence of the residual concentration of Zn ions on the adsorption time at a sorbent consumption of 1 g/dm³: 1 – zeolite is not activated; 2 – lignocellulosic sorbent is not activated; 3 – zeolite activated by H_3PO_4; 4 – zeolite activated by HNO_3; 5 – zeolite activated by HCl; 6 – lignocellulosic sorbent

It was established that with a sorbent consumption of 1 g/dm³, after 1 hour of contact when using a lignocellulosic sorbent, the content of Fe(III) decreases from 200 to 31.27 mg/dm³, Zn – from 200 to 36.6 mg/dm³; the content of Fe(III) in zeolite activated by hydrochloric acid decreases to 24.56 and Zn to 40.52 mg/dm³; activated by nitric acid – Fe(III) up to 21.21 and Zn up to 45.75 mg/dm³; activated by orthophosphate acid - Fe(III) up to 25.68 mg/dm³ and Zn up to 52.29 mg/dm³.

With an increase in the contact time to 3 hours, the residual concentration of Fe(III) and Zn is as follows: when using a lignocellulosic sorbent for Fe(III) – 11.16 mg/dm³; Zn – 30.7 mg/dm³; zeolite activated by hydrochloric acid – Fe(III) – 13.4 mg/dm³; Zn – 36.6 mg/dm³; zeolite activated by nitric acid – Fe(III) – 17.86 mg/dm³; Zn – 40.52 mg/dm³; zeolite Fe(III) activated by phosphoric acid – 20.1 mg/dm³; Zn – 45.75 mg/dm³. On the basis of the conducted experimental research, it was established that the chemically activated lignocellulosic sorbent turned out to be the most effective in relation to the extraction of Fe(III) and Zn ions. The optimal contact time of sorbents with aqueous solutions of heavy metal salts is 3 hours, after 4 hours of the experiment the residual concentration of Fe(III) and Zn ions did not change. Therefore, there is no technological need to keep the solution for more than 3 hours.

Cellulose is considered a weakly acidic ignite (pKa(RCOOH) ≈ 4.0 and pKa(ROH) ≈ 9.2, but there is no consensus on the mechanism of metal sorption by it. The swelling and sorption activity of cellulose samples depends on the ratio of the regions of the amorphous and crystalline structure in them, which, in turn, it is determined by the raw materials that went into their production. We assume that the sorption of heavy metals by modified lignocellulosic sorbents is determined by the nature of the sorption centers of hydroxyl and carboxyl groups of the lignocellulosic material and electron-donating N-, S-, and P-containing groups grafted as a result of chemical modification

Activation by acids allows removing elements from the zeolite structure, freeing and cleaning the micro- and mesomorphs of the main zeolite matrix. Cleaning the pores leads to an increase in the porosity of the zeolite and improves its sorption properties. Acid activation does not destroy the zeolite structure.

At the next stage, the influence of LCS consumption on the residual concentration of metals was investigated and graphs of the dependence of the concentration of Fe(III) and Zn on the influence of LCS in the range of 0.5–1.5 g/dm³ were drawn (Figs. 3, 4).

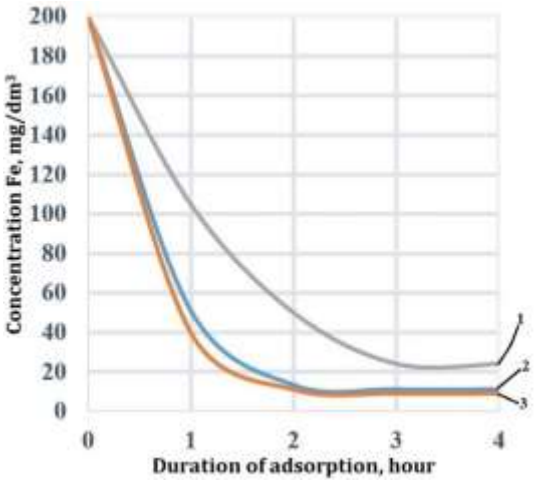


Fig. 3. Graph of dependence of Fe(III) concentration on LCS dose: 1 – 0.5 g/dm³; 2 – 1 g/dm³; 3 – 1.5 g/dm³

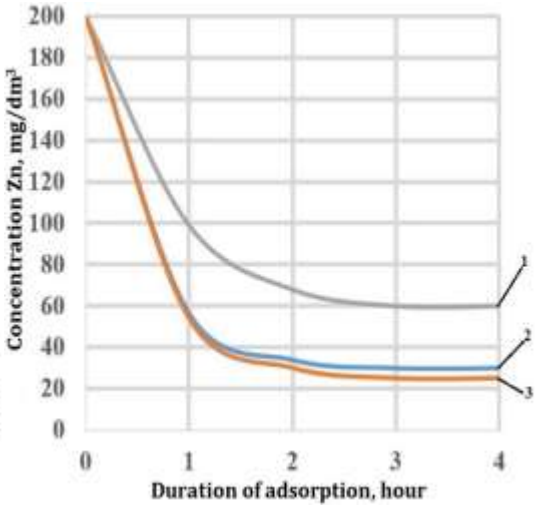


Fig. 4. Graph of the dependence of the concentration of Zn ions on the dose of LCS: 1 – 0.5 g/dm³; 2 – 1 g/dm³; 3 – 1.5 g/dm³

It was established that with a sorbent consumption of 0.5 g/dm³ after 4 hours of contact when using LCS the content of Fe(III) decreases from 200 to 24 mg/dm³; Zn – from 200 to 60 mg/dm³. When the sorbent consumption is increased by 2 times (1 g/dm³), the content of Fe(III) decreases from 200 to 11.6 mg/dm³, Zn – from 200 to 30.7 mg/dm³. Much better results were obtained when using a sorbent with a dose of 1.5 g/dm³, the content of Fe(III) decreased from 200 to 9 mg/dm³, Zn from 200 to 25 mg/dm³.

From Fig. 3, it can be observed that after the first hour, the efficiency of cleaning liquid media from Fe(III) ions at a sorbent consumption of 0.5 g/dm³ is 50.5 %; 1 g/dm³ –71.7 %; 1.5 g/dm³ – 87.5 %. The extraction rate of Zn ions (Fig. 4) at a sorbent consumption of 0.5 g/dm³ is 47.5%; 1 g/dm³ – 74.36 %; 1.5 g/dm³ – 80 %.

Therefore, increasing the concentration of the sorbent affects the efficiency of metal extraction. The sorbent consumption of 0.5 g/dm³ is more economically beneficial, but the cleaning performance is insufficient. It was established that the degree of removal of heavy metals at the

consumption of SLC of 1 g/dm³ and 1.5 g/dm³ is close in terms of indicators, therefore, from an economic point of view, it is recommended to use LCS with a concentration of 1 g/dm³.

In order to identify the kinetic parameters of adsorption, namely the rate constants and activation energy, the effect of temperature on the efficiency of Fe(III) and Zn extraction from SCL was investigated in the range 283–293 K at a sorbent consumption of 1 g/dm³ (Figs. 5, 6). The adsorption activation energy depends on the interatomic distances in the adsorbed molecules and on the surface; according to their favorable ratio, Ea can be minimal.

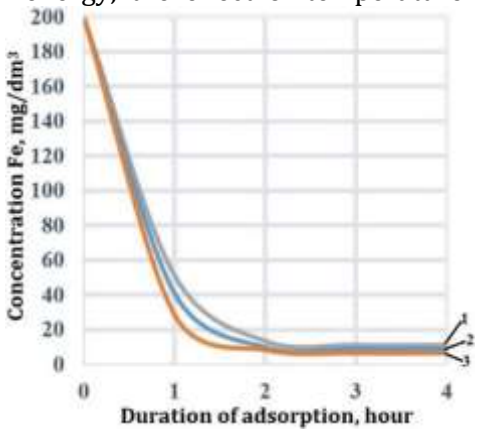


Fig. 5. Effect of temperature on the efficiency of Fe(III) extraction at a sorbent consumption of 1 g/dm³: 1 – 291 K; 2 – 297 K; 3 – 303 K

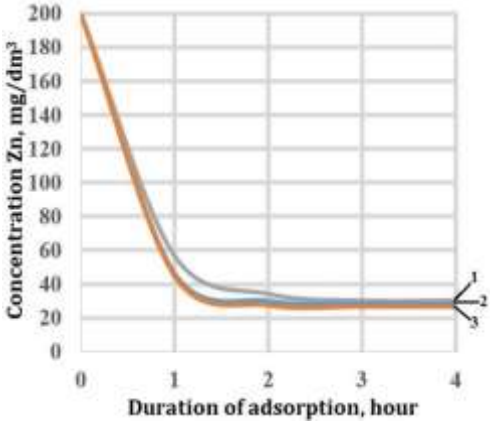


Fig. 6. Effect of temperature on the extraction efficiency of Zn ions at a sorbent consumption of 1 g/dm³: 1 – 291 K; 2 – 297 K; 3 – 303 K

From fig. 5, 6 it can be seen that when the temperature increases from 283–293 K, the sorption rate increases already after the 1st hour of contact. The concentration of Fe(III) decreased from 51.27–28.52 mg/dm³, which is 22.75 mg/dm³ lower, and Zn from 56.6–44.8 mg/dm³ – by 11.8 mg/dm³, respectively.

As the temperature rises, the rate of sorption increases, because the share of active collisions increases.

The values of the kinetic parameters of the Fe(III) and Zn sorption process on LCS with a flow rate of 1 g/dm³ are shown in Table 3.

Table 3

The value of the kinetic parameters of the Fe(III) and Zn sorption process on LCS with a flow rate of 1 g/dm³

Temperature of the aqueous solution , K	Sorption rate constant k		Process order n L		Sorption constants ln k	
	Zn	Fe(III)	Zn	Fe(III)	Zn	Fe(III)
283	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$3.59 \cdot 10^{-3}$	1.4	1.4	–8.5	–7.9
288	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$	1.5	1.4	–8.9	–8.1
293	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	1.5	1.5	–9.0	–8.5

In fig. 7, 8 shows the dependence of the logarithm of the rate constant of the Fe(III) and Zn sorption process (k) on 1/T in the temperature range of 283–298 K. The activation energy was found analytically and graphically using the Arrhenius equation in a linear form.

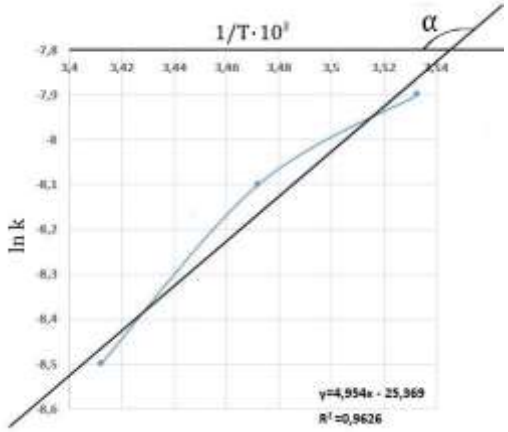


Fig. 7. Dependence of the logarithm of the rate constant of the Fe(III) sorption process (k) on LCS on 1/T in the temperature range 283–298 K

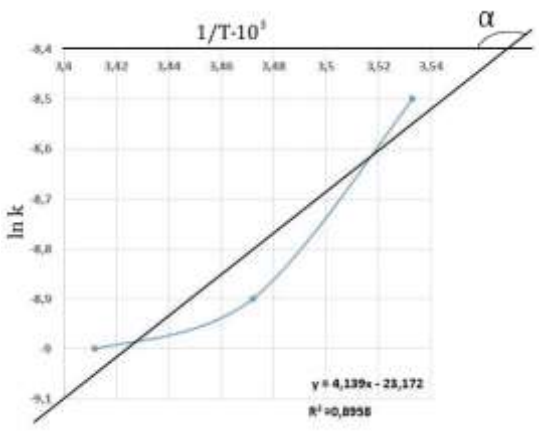


Fig. 8. Dependence of the logarithm of the rate constant of the Zn(k) ion sorption process on LCS on 1/T in the temperature range 283–298 K

The dependence of the rate constant of the Fe(III) sorption process on LCS (Fig. 7) on the temperature in the range of 283–298 K is described by the equation of a straight line: ln k = 4.954·1/T – 25.369.

The activation energy is determined using the formula:

$$E_a = -\frac{ln_{k2} - ln_{k1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} * R$$

From fig. 7 the activation energy is 41/22 kJ/mol.

The dependence of the rate constant of the process of removal of Zn ions on LCS (Fig. 8) on the temperature in the range of 283–298 K is described by the equation of a straight line:
ln k = 4.139·1/T – 23.172.

From fig. 8 the activation energy is 34.36 kJ/mol.

The experimental value of the activation energy of Zn and Fe(III) sorption on LCS was 34.36–41.22 kJ/mol, which indicates a diffusion-limited process. Thus, the absorption of pollutants by the surface of a solid adsorbent is carried out due to the interaction of pollutant molecules with the surface of the adsorbent and subsequent diffusion of molecules of substances through the film surrounding the particles of the adsorbent to its surface, the speed of which is determined by the structure of the adsorbent, the presence of pores and the size of the molecules of the adsorbed substance.

Conclusions

Chemically activated sorbents based on zeolite and walnut shell were obtained. Walnut activation was carried out with the participation of chemical agents (57 % HNO_3 solution, acid-salt solution containing 20 % H_3PO_4, 40 % $CO(NH_2)_2$, and 40 % H_2O) and drying at a temperature of 130 °C. As a zeolite activator, 7 % solutions of mineral acids HNO_3, HCl, H_3PO_4 were used. Acid activation of sorbents was carried out by the infiltration method. The concentration of heavy metals in model solutions was determined by the titrimetric method.

Samples of chemically activated zeolite and lignocellulosic sorbent were compared for their effectiveness in cleaning model solutions from heavy metals (Fe(III) and Zn). It was established that the use of chemically activated lignocellulosic sorbent is more effective for the extraction of heavy metals than acid-activated zeolite.

The optimal technological parameters for the sorption of Fe(III) and Zn metals on a lignocellulosic sorbent were found, namely, a contact time of 3 hours. The residual concentration of Fe(III) from 200 mg/dm^3 to 11.16 mg/dm^3 (cleaning efficiency was 82.5 %) and Zn from 200 mg/dm^3 to 30.7 mg/dm^3 (cleaning efficiency was 84.65 %) was achieved), with a sorbent consumption of 1 g/dm^3.

A mathematical description of the kinetics of the sorption process of Fe(III) and Zn ions by a lignocellulosic sorbent with a flow rate of 1 g/dm^3 in the temperature range of 283–293 K was performed, and it was established that the process of extraction of heavy metals takes place in the diffusion region, the activation energy for Fe(III) is 41.22 kJ/mol, Zn – 34.36 kJ/mol, which indicates the absorption of iron(III) and zinc by the modified sorbent due to the interaction of pollutant molecules with its surface and subsequent diffusion of substance molecules through the film surrounding the adsorbent particles to its surface, the speed of which is determined by the structure of the adsorbent, the presence of pores and the size of the molecules of the sobbed substance. Based on the values of the activation energy for this natural sorbent, it can be assumed that the limiting stage of the adsorption process of heavy metal ions is chemical interaction.

Thus, for the removal of Fe(III) and Zn metals from aqueous solutions, lignocellulosic sorbent showed greater efficiency compared to acid-activated zeolite. The advantage of the lignocellulosic sorbent is also due to its cheapness, because biomass, including walnut shells, is a production waste. The activated sorbent is characterized by selectivity, and cation exchange properties for the removal of heavy metals, which allows it to be used in the technology of sorption purification of water systems at enterprises. The perspective of further research is the experimental determination of optimal conditions for the sorption of other heavy metals by lignocellulosic sorbent and production tests.

The work was carried out thanks to the named scholarship of the Verkhovna Rada of Ukraine for young scientists-doctors of sciences for the year 2022.

References

[1] Ghrynjova, Ja. i Kryshtop, Je. (2021). [Problems of environmental pollution with heavy metals and ways to overcome them]. *Nature management engineering*, *1*(19), 111–119. doi: 10.5281/zenodo.6904034. (in Ukrainian).

[2] Vasenko, O. Gh. (1999). [*The influence of the food industry enterprise on the ecological state of the river basin Ukrainian Institute of Environmental Problems*], Kharkiv. (in Ukrainian).

[3] Khokhotva, O.P. (2019) [*Scientific basis of development of modified sorbents of inorganic and organic pollutants in water treatment processes*]. (Doctoral dissertation). (in Ukrainian).

[4] Ivanchenko, A., Khavikova, K., Yelatontsev, D., Panasenko, V. (2021). Research of coke wastewater treatment process with glauconite clay. *Journal of Chemistry and Technologies, 29*(4), 353–362. doi: 10.15421/jchemtech.v29i4.238046

[5] Ivanchenko, A., Khavikova, K., Trukilo, A. (2020) Mathematical modeling of the processes of wastewater purification from phenols and rhodanides using glauconite. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 4, 111–116. https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-4/111

[6] Setianto, W.B., Yoshikawa, S., Smith, Jr. R. L., Inomata, H., Florusse L.J, Peters C.J. (2009). Pressure profile separation of phenol c liquid compounds from cashew (Anacardium occidentale) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria *Journal of Supercritical Fluids*, *48*, 203–210. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.018

[7] Qian, L., Lang, L., Rui, X., Zhenguo, W., Zhe, Y., Yuqi, H., Yan, Zh., Yongbin, Y., Tao, J. (2023). In situ preparation of a multifunctional adsorbent by optimizing the $Fe^{2+}/Fe^{3+}/Mn^{2+}$/HA ratio for simultaneous and efficient removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), As(III), Sb(III), As(V) and Sb(V) from aqueous environment: Behaviors and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 44415, 130389. 10.1016/j.jhazmat.2022.130389

[8] Hrachovcova, K. (2020). Modified alkali activated zeolite foams with improved textural and mechanical properties. *Minerals*, *10*(5), 483–490.

[9] Ivanchenko, A.V., Soroka, O.V., Yelatoncev, D.O., Tkachenko, E.E., Chuprynov, Je.V., Jacen, T.Gh., Revak, O.A. (2021). Doslidzhennja tekhnologhiji vyluchennja cynku ta ferumu iz vodnykh seredovyshh sorbentamy na osnovi pryrodnoji syrovyny. *Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadsjkogho. (tekhnichni nauky)*, *32*(71), 6, 167–171. https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.6/27

[10] Ivanchenko, A.V., Karlash, V. I., Yelatoncev, D.O., Daneljsjka, A.S. (2018). [Application of acid-activated zeolite in the technology of wastewater treatment from nitrates]. *Visnyk Vinnycjkogho politekhnichnogho instytutu*, 5, 1–6. (in Ukrainian). https://doi.org/10.31649/1997-9266-2018-140-5-13-17

[11] Alnasrawi, F. A. Mohammed, A. A., Al-Musawi, Tariq, J. (2023). Synthesis, characterization and adsorptive performance of CuMgAl-layered double hydroxides/montmorillonite nanocomposite for the removal of Zn(II) ions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, *19*, 100771. doi 10.1016/j.enmm.2022.

[12] Yelatoncev, D. O., Mukhachev, A.P., Suprunchuk, V. I. (2019). Lignocellulosic sorbent from walnut shell. *Scientific bulletin of NLTU of Ukraine*, 29, 110–115. https://doi.org/10.15421/40290124

[13] National report on the state of the environment in Ukraine in 2021 (2021). Kyiv: Ministry of environment protection and natural resources ukraine. https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf

[14] Halysh, V., Pasalskyi, B., Sevastianova, O. (2017). Highly effective sorbents from products after processing agriculture raw materials. *Tovary i rynky*, 1, 80–89.

[15] Tagutchou, J.-P., Naquin, P. (2012) Caractérisation ettraitement thermochimique descoques d'anacarde en vue de leur valorization énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou Déchets Sciences et Techniques, *2012*(62), 28–35 doi:10.4267/dechets-sciences-techniques.2722

[16] Kovalchuk, A., Pochechun, T., Halysh, V., Trus, I. (2018). Phosphorylation of walnut shells to increase the efficiency of cleaning aqueous solutions. *Technical sciences and technologies, 2*, 236–244. https://doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244

[17] Pavlenko, V.V. (2014) [*Synthesis and application of multifunctional carbon nanostructured materials based on plant fiber*]. (Doctoral dissertation). (in Ukrainian).

[18] Matijuk, S. M., Ghrubinko, V. V. (2019). Use of natural and absorbent substances for the purification of natural and wastewater. *Scientific Issue Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University*. *4*(78), 69–85. doi:10.25128/2078-2357.19.4.10 (in Ukrainian).

[19] Ivanchenko, A., Sokol, O., Jelatoncev, D., Ljapka, K., Revak, O. (2021). [The use of acid-activated zeolite in the technology of wastewater treatment from dyes]. *Technical sciences and technologies, 4*(26), 106–112. doi: 10.25140/2411-5363-2021-4(26)-106-112

[20] Alnasrawi, F. A., Mohammed, A. A., Al-Musawi, T. J. (2023). Synthesis, characterization and adsorptive performance of CuMgAl-layered double hydroxides/montmorillonite nanocomposite for the removal of Zn(II) ions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 19*, 100771. doi 10.1016/j.enmm.2022.

[21] Dolyna, L.F. (2008). [*Modern equipment and technologies for wastewater treatment from heavy metal salts*]. Dnipropetrovsk: Continent.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 353-367

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 621.565:621.59

CONCEPTUALLY NEW MODEL OF PRESSURE SWING ADSORPTION

Mykhailo B. Kravchenko

Odesa National University of Technology, Kanatnaya Street, 112, Odesa, 65039, Ukraine

Received 9 April 2023; accepted 5 May; available online 25 July 2023

Abstract

The paper describes a new mathematical model of pressure swing adsorption (PSA) in terms of a set of concentration waves passing through an adsorbent bed. The analytical solution for the passage of the concentration eigenwaves through the arbitrary adsorbent bed is derived. This allows analytical solutions to be found for any shaped concentration signal passing through the adsorbent bed. To do this, it is necessary to decompose the input concentration signal into a set of adsorbed layer eigenwaves and obtain a solution for each of the concentration eigenwaves at the exit of that adsorbed layer. Then, all the concentration eigenwave solutions are combined. This is the solution to the problem of passing an arbitrary concentration signal through the adsorbent bed. This approach is suitable for any periodic adsorption process and allows us to take into account the variable concentration of the components at the entrance of the adsorption layer and the non-stationary diffusion in the adsorbent grain. The wave approach to the analysis of periodic adsorption processes explains the effective operation of PSA units. The analysis of the obtained solutions for PSA units designed for the production of oxygen from the air is provided. The conditions necessary for the highly efficient operation of PSA units are formulated. The results are given for different brands of zeolite, allowing the choice of zeolite to be optimized for the given operating conditions.

Key worlds**:** Pressure swing adsorption; PSA; Adsorption; Oxygen; Nitrogen**.**

КОНЦЕПТУАЛЬНО НОВА МОДЕЛЬ КОРОТКОЦИКЛОВОЇ АДСОРБЦІЇ

Михайло Б. Кравченко

Одеський національний технологічний університет, Вулиця Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

Анотація

У статті описано нову математичну модель короткоциклової безнагрівної адсорбції (КБА) у вигляді набору концентраційних хвиль, що проходять через шар адсорбенту. Отримано аналітичне рішення для проходження власних концентраційних хвиль через довільний шар адсорбенту. Це дозволяє знаходити аналітичні рішення для концентраційного сигналу довільної форми, який проходить через адсорбуючий шар. Для цього необхідно розкласти вхідний концентраційний сигнал в набір власних хвиль даного адсорбційного шару та отримати рішення для кожної з власних концентраційних хвиль на виході з цього шару адсорбенту. Далі всі рішення для власних концентраційних хвиль об'єднуються. Це і є рішенням проблеми проходження концентраційного сигналу довільної форми через шар адсорбенту. Такий підхід придатний для розрахунку будь-яких періодичних адсорбційних процесів і дає змогу врахувати змінну концентрацію компонентів на вході в адсорбційний шар і нестаціонарну дифузію всередині зерен адсорбенту. Хвильовий підхід до аналізу періодичних адсорбційних процесів дає пояснення ефективності роботи сучасних установок КБА. В статті наведено аналіз отриманих рішень для установок КБА, призначених для виробництва кисню з повітря. Сформульовано умови, необхідні для високоефективної роботи установок КБА. Наведені результати розрахунків для різних марок цеолітів, що дозволяють оптимізувати вибір цеоліту для заданих умов роботи установки КБА.

Ключові слова: короткоциклова безнагрівна адсорбція; кисень; азот; цеоліт.

**Corresponding author: e-mail address: kravtchenko@i.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.274991

Introduction

Today there are many plants on the market that operate on the principle of Pressure Swing Adsorption (PSA). These units allow the purification and enrichment of various industrial gases such as oxygen, nitrogen, hydrogen and others.

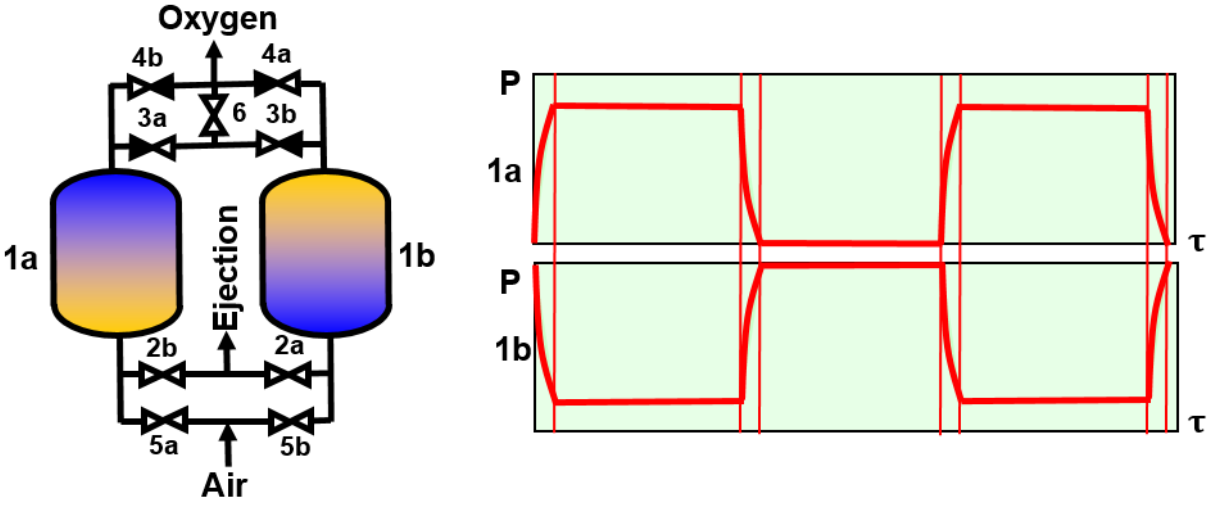


**Fig. 1. Scheme and the cycle of the plant for oxygen concentration according to Skarstrom [1].
1 – adsorber; 2,5 – electromagnetic valves; 3,4 – check valves; 6 – throttle;
P – pressure; τ is time**

The working principle of all modern PSA units is similar to the working principle of the unit for separation of gas mixtures patented by the American inventor Skarstrom in 1960 [1]. Figure 1 shows the scheme and cycle of the Skarstrom plant.

The main idea of Skarstrom is that part of the production gas is expanded to near atmospheric pressure and used to regenerate the adsorbent. After expansion, the volume of regeneration gas is greater than the volume of compressed gas entering the unit. As a result, the partial pressure of the contaminant being removed from the compressed gas is much lower in the expanded gas. This results in almost complete regeneration of the adsorbent.

Modern plants operating on the PSA principle allow them to obtain high-purity products. For example, in plants for the production of oxygen from the air, it is possible to produce oxygen with a purity of more than 90 % with an extraction ratio of about 40 % [3–6].

It is generally accepted that the operation of PSA units for oxygen production is based only on the difference in the adsorption value of various air components [2–5]. For example, synthetic zeolite 5a, which can be used in plants for oxygen production by the PSA method [3; 7; 8], is about three to five times more active in absorbing nitrogen than oxygen. Strictly speaking, this does not mean that PSA operation is based on this difference. This hypothesis has never been questioned because it is considered quite obvious.

We will perform a simple thought experiment to understand the nature of the problem considered in this paper.

Let's take 1 m^3 of air at an absolute pressure of 6 bar and let it pass through a layer of ideally regenerated zeolite 5a, which is about five times more active at absorbing nitrogen than it is at absorbing oxygen. The equations for the oxygen and nitrogen adsorption isotherms for this zeolite are taken from the reference book [4]. Plots of the changes in the partial pressures of oxygen and nitrogen as a function of the air promotion in the adsorber are shown in Figure 2. It can be seen that the partial pressure of nitrogen decreases faster than that of oxygen. However, nitrogen is approximately four times more abundant in air than oxygen. Therefore, the intersection of the oxygen and nitrogen partial pressure curves, corresponding to a 50 % oxygen concentration, is only reached at an absolute air pressure of approximately 1.75 bar. In other words, to achieve a 50 % oxygen concentration, the adsorbent must absorb approximately 75 % of the initial air. The maximum oxygen concentration that can be obtained at the outlet of such an adsorber at a pressure of 1 bar is about 60 %. In this case, however, the oxygen extraction ratio will be close to zero.

Considering that it will never be possible to completely regenerate the adsorbent by using gas

with a nitrogen concentration close to 50 % to regenerate the adsorbent, the partial pressure of nitrogen at the outlet of the adsorber will be even higher in the next cycle. Therefore, it is very problematic to obtain oxygen with a concentration of more than 50 % just because of the difference in adsorption value of oxygen and nitrogen by zeolite 5a.

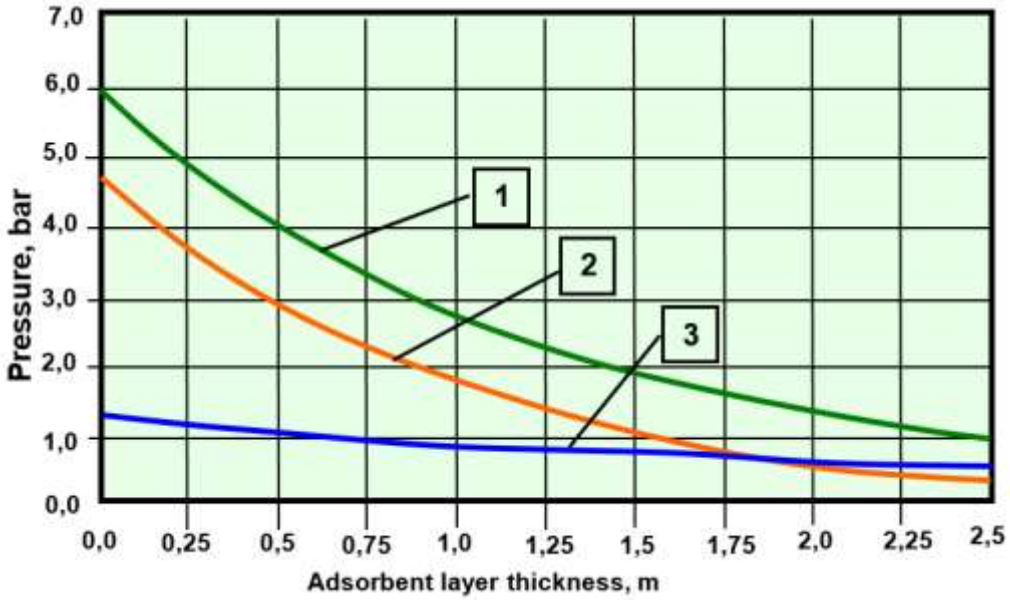


Fig. 2. Absorption of nitrogen and oxygen in a layer of zeolite 5a.
1 is the total pressure of the mixture; 2 – partial pressure of nitrogen;
3 – partial pressure of oxygen

This simple example clearly shows that a difference in oxygen and nitrogen adsorption values is not enough to obtain 90 % oxygen with an extraction ratio of about 40 %.

Companies that produce equipment with such high technical characteristics are not in a hurry to share their calculation methods and experience in developing such equipment with potential competitors. Therefore, they only publish promotional materials that contain a minimum of technical details about the operation of their equipment.

On the other hand, there are dozens of open access scientific publications describing the mathematical model of PSA, which is based on the equations of diffusion of a component in a moving gas [9–12].

Effects that contribute to the high technical performance of the best examples of industrial plants are not mentioned in any of these publications. However, this does not prevent the authors of such publications from declaring a good agreement between the results of the calculations and the available experimental data.

In this work, an attempt has been made to construct a mathematical model of the PSA for the production of oxygen from air, based on the theory of wave adsorption. Such an approach allows to explain the effects responsible for such high technical indicators as modern PSA plants have. In addition, the proposed mathematical model allows the clarification of the adsorbent requirements necessary for the efficient operation of PSA plants.

Wave Mathematical model of a Periodic Adsorption Process

For the analytical description of the sorption kinetics and dynamics we use the wave adsorption model presented in [13–16]. This model allows the calculation of transient adsorption processes with variable gas composition at the inlet of the adsorption apparatus.

In the mathematical description of the adsorption of a gas mixture, as in [13; 14], the following pattern of propagation of a component in a porous adsorbent layer was assumed.

The component of interest is assumed to be dissolved in a non-adsorbable carrier gas. The carrier gas is filtered through the adsorbent layer at a constant rate. The assumption that there is no longitudinal gas mixing in the adsorber is equivalent to the use of a carrier gas in the considered model. Moreover, the carrier gas moving at a constant velocity plays the role of a moving reference system, relative to which the phase shift of the component concentration fluctuations is determined. Thus, the carrier gas is an abstract element in the considered mathematical model and is not necessary for the implementation of the model.

Near the contact points of the adsorbent grains, stagnant zones are formed where the gas is practically immobile. The main flow of the carrier gas with the dissolved component passes through a chain of cavities and voids in the space between the grains of the adsorbent. Therefore, the entire space in which the adsorbent is located is divided into two parts: a fixed frame of adsorbent grains with adjacent stagnation zones, and a system of interconnected voids and channels in which the carrier gas moves.

In the fixed frame, molecular diffusion in the carrier gas is the main mode of transport for the component of interest.

In the system of channels between the grains of the adsorbent, the transport of the component of interest is mainly by convection.

The proposed formulation of the problem considers the removal of the component from the stationary frame to the moving carrier gas as the sink of the component. A separate equation of the component material balance describes the convection of a component in channels with a moving carrier gas.

Considering the above, the first equation of molecular diffusion in a fixed frame can be written as:

$$D_E \frac{\partial^2 C(x,y,\tau)}{\partial x^2} + D_E \frac{\partial^2 C(x,y,\tau)}{\partial y^2} - \beta \cdot F\left[C(x,y,\tau) - Cg(x,\tau)\right] = K_G \frac{\partial C(x,y,\tau)}{\partial \tau}, \quad (1)$$

where $C(x,y,\tau)$ is the actual volume concentration of the component in the fixed frame, [m³/m³]; $Cg(x,\tau)$ is the actual volume concentration of the component in the carrier gas, [m³/m³]; β is the mass transfer coefficient between the gas in the fixed frame and the gas moving in the cavities between the adsorbent grains, [m³/(s·m²)]; F is the specific surface area of the fixed frame, [m²/m³]. D_E is the equivalent value of the sorbate diffusion coefficient in the adsorbent grain, taking into account: the relative pore volume, the variable pore cross section, the presence of dead-end pores, etc. [m²/s].

$$K_G = \left(\frac{da}{dC}\right)_{T=const}$$

is the dimensionless Henry constant for the adsorption of the component, where a is an adsorption of that component, expressed in cubic meters of sorbate per 1 m³ of bulk volume of adsorbent.

Henry's constant is present in the reported differential equation for the diffusion of a component in a fixed framework. This means that the proposed mathematical model assumes a linear model of gas adsorption on the adsorbent. The adsorption isotherm corresponding to this model is called Henry's isotherm. If any other dependence is chosen to describe the adsorption of the component, we obtain a non-linear equation for the diffusion of the component in the fixed framework. This equation is either not analytically solvable or its solution is too complicated.

The material balance of the component in the carrier gas elementary volume moving in the system of pores and cavities between the adsorbent grains can be written in the form of a one-dimensional differential equation:

$$\beta \cdot F\left[C(x,\delta,\tau) - Cg(x,\tau)\right] - G \cdot \frac{dCg(x,\tau)}{dx} = 0; \quad (2)$$

where G is the volumetric flow rate of the carrier gas and component assigned to the unit area of the adsorbent bed, [m³/s]; δ is the characteristic particle size in the adsorbent bed, [m].

By combining these two equations, we can determine the distribution of the concentration of the component in the moving carrier gas and in the fixed frame.

It solves the problem of diffusion and adsorption of the component in a layer of the adsorbent through which a carrier gas flows.

Since this mathematical model takes into account a specific surface of the fixed frame F, together with the characteristic grain size δ, it allows us to take into account accurately the shape and dimensions of the grains of the adsorbent used.

The solution of the resulting system is analogous to the solution of the system described in [13–16].

Equation (1), after the transition to the operator form with respect to time, takes the form:

$$\frac{\partial^2 C(x,y,s)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,s)}{\partial y^2} = \frac{K_G}{D_E} \cdot \left[s \cdot C(x,y,s) - Co(x,y)\right] + \frac{\beta \cdot F}{D_E}\left(C(x,y,s) - Cg(x,s)\right), \quad (3)$$

where s is the time differentiation operator [17]; $Co(x,y)$ is the initial distribution of the component concentration in the adsorbing layer. For simplicity, we will also have the assumption that the initial distribution of the component concentration is zero.

We apply the finite Fourier integral transformation to the coordinate x, choosing the

cosine function as the kernel of the transformation [18–20]:

$$\overline{\overline{C}}_k(y,s)=\int_0^h C(x,y,s)\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)dx \quad ; \quad k=0,1,2\ldots \tag{4}$$

Selecting this form of the finite Fourier integral kernel automatically provides second-order zero boundary conditions at the ends of the fixed frame (adsorbent layer).

After performing the finite Fourier transform with respect to coordinate *x*, equation (1) becomes:

$$-\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2}\overline{\overline{C}}_k(y,s)+\frac{\partial^2\overline{\overline{C}}_k(y,s)}{\partial y^2}=\left(\frac{K_G}{D_E}\cdot s\right)\cdot\overline{\overline{C}}_k(y,s)+\frac{\beta\cdot F}{D_E}\left[\overline{\overline{C}}_k(y,s)-\overline{\overline{Cg}}_k(s)\right]. \tag{5}$$

We perform the finite Fourier integral transformation with respect to the *y*-coordinate. We use the transformation kernel, which has the form:

$$\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)=\int_0^\delta\overline{\overline{C}}_k(y,s)\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)dy; \quad n=0,1,2\ldots \tag{6}$$

We find the eigenvalues of the finite Fourier transform μ_n to ensure that the third order boundary condition is satisfied at the free surface of the grains and the second order zero boundary condition is satisfied at the grain symmetry axis.

$$\left(\frac{\mu_n}{\delta}\right)\cdot\tan(\mu_n)=\frac{\beta\cdot F}{D_E}. \tag{7}$$

To find the eigenvalues of the finite Fourier transform, we use the transcendental equation:

The diffusion equation in the fixed frame after the cosine Fourier integral transformation along the coordinate *y* becomes:

$$-\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2}\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)-\frac{\mu_n{}^2}{\delta^2}\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)=\left(\frac{K_G}{D_E}\cdot s\right)\cdot\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)+\frac{\beta\cdot F}{D_E}\left[\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)-\overline{\overline{Cg}}_k(s)\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\right]. \tag{8}$$

From this, we get the image of a function that describes the concentration of the component in the fixed frame:

$$\overline{\overline{C}}_{k,n}(s)=\frac{\overline{\overline{Cg}}_k(s)\frac{\beta\cdot F}{D_E}\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)}{\left(\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2}+\frac{\mu_n{}^2}{\delta^2}+\frac{\beta\cdot F}{D_E}\right)+\frac{K_G}{D_E}\cdot s\right)}. \tag{9}$$

This equation allows us to solve the fixed frame diffusion equation in the form of a double Fourier series:

$$C(x,y,s)=\frac{2}{h}\frac{\beta\cdot F}{D_E}\sum_n\left\{\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\frac{2}{\delta}\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right)\sum_k\frac{\overline{\overline{Cg}}_k(s)\cdot\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)}{\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2}+\frac{\mu_n{}^2}{\delta^2}+\frac{K_G}{D_E}\cdot s+\frac{\beta\cdot F}{D_E}\right)}\right\}. \tag{10}$$

Where the coefficients $\overline{\overline{Cg}}_k(s)$ are independent of coordinates and are defined by the formula:

$$\overline{\overline{Cg}}_k(s)=\int_0^h Cg(x,s)\cdot\cos\left(2\pi\cdot k\frac{x}{h}\right)dx. \tag{11}$$

Until now, the method of finite integral transformations described in the scientific literature [19] was used to solve the diffusion equation of a component in a fixed frame.

Let us determine the wave nature of the oscillations of the component concentration in the carrier gas. Moreover, we choose not arbitrary concentration oscillation frequencies, but eigenfrequencies of the given adsorption process.

Eigenfrequencies are frequencies at which an integer number of concentration waves propagate along the thickness of the adsorption layer:

$$Cg(x,\tau) = A_k \cos\left(2\pi \cdot k\left(\frac{x}{h} + \frac{\tau}{T}\right)\right) = A_k\left[\cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi \cdot k\frac{\tau}{T}\right) - \sin\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi \cdot k\frac{\tau}{T}\right)\right]. \quad (12)$$

where T is the period of eigen oscillations of the component concentration, [s]; A_k is the amplitude of the concentration oscillations of the component in the carrier gas moving inside the adsorbent [m³/m³].

We will construct a finite integral cosine transform with respect to the coordinate x:

$$\overline{\overline{Cg}}_m(\tau) = \int_0^h Cg(x,\tau)\cos\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx = A_k \cos\left(2\pi \cdot k\frac{\tau}{T}\right)\int_0^h \cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx -$$

$$- A_k \sin\left(\pi \cdot k\frac{\tau}{T}\right)\int_0^h \cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi \cdot m\frac{x}{h}\right)dx \quad (13)$$

To find the integrals, we use the mutual orthogonality of concentration eigenwaves, given by the equation:

$$\int_0^h \cos\left(2\pi k\frac{x}{h}\right)\cos\left(2\pi m\frac{x}{h}\right)dx = \frac{h}{2}, _ if\{m = k\}$$

$$\int_0^h \cos\left(2\pi k\frac{x}{h}\right)\sin\left(2\pi m\frac{x}{h}\right)dx = 0, _ if\{m \neq k\} \quad (14)$$

With this in mind:

$$Cg_k(\tau) = A_k \cos\left(2\pi k\frac{\tau}{T}\right)\frac{h}{2}. \quad (15)$$

We move to the time differentiation operator form:

$$\overline{\overline{Cg}}_k(s) = \frac{A_k h}{2}\frac{s}{\left(s^2 + \left(\frac{\pi k}{T}\right)^2\right)}. \quad (16)$$

The meaning of the last transformation is that all but one of the coefficients of the Fourier series will be zero if a concentration signal is applied in the form of a harmonic wave whose frequency matches one of the eigen frequencies of the adsorption layer to which this concentration signal is applied. The solution of the diffusion equation in this case can be represented as a relatively simple finite expression instead of a general infinite Fourier series.

As is well known from the theory of oscillations, when a system is forced to oscillate, the frequency of these oscillations will always coincide with the frequency of the external action that caused the oscillations. Therefore, the frequency of the concentration oscillations inside the adsorbent grain will be the same as the frequency of the concentration oscillations penetrating the adsorbent bed from the outside. In our case, this will be one of the eigen frequencies of the adsorbing layer.

In this case, the length of the concentration wave propagating in the adsorbent grain is generally different from the length of the concentration wave propagating in the adsorbent layer under consideration.

Let us consider a concrete example of adsorption of nitrogen from air using zeolite. For the calculation of pressure swing adsorption plants designed for the production of oxygen, it is necessary to solve such problems.

In this case, the equivalent diffusion coefficient of nitrogen in the zeolite granules is of the order of $D_E \approx 10^{-5}$ m²/s, and the product of the mass transfer coefficient and the adsorbent grain surface area $\beta F \approx 10$ m³/s. Therefore, the parameter $\beta F/D_E$, when the nitrogen is absorbed by the zeolite, has values in the order of 10^6 m. The corresponding values μ_n found by formula (7) are very close to $(\pi + n\pi/2)$, where n is an integer.

This means that an integer number of concentration waves can almost fit into the grain of the adsorbent. Therefore, we can use the selection rule (14) to simplify the solution for the coordinate y. However, it must be noted that in this case the selection rule is only an

approximation. Therefore, the sum of the infinite Fourier series may deviate significantly from the approximation obtained in this way, even if the Fourier series term deviation is relatively small.

In this case, the sum of the Fourier series with respect to the *y*-coordinate is approximately equal to the *n*-th term of this series, which corresponds to the *n*-th eigenwave of the adsorption layer. The approximate value of the Fourier series sum for the *y*-coordinate can be found using the norm of the *n*-th harmonic, whose square is equal to:

$$\left\|\psi_y\right\|_n^2 = \int_0^{\delta} \cos^2\left(\mu_n \frac{y}{\delta}\right) dy . \quad (17)$$

Calculation results show that for zeolite grains whose diameter does not exceed 3–4 mm, such simplification does not cause a significant error. This means that for engineering calculations, this equality is valid with sufficient accuracy in most cases of practical importance.

As a result, using the frequency selection rule (14), we have only one term left from the double Fourier series, for which *n*=*k*. Therefore, we obtain a relatively simple expression for the image of the concentration wave in the stationary frame when the *k*-th eigenmode of the concentration wave arrives at the entrance of the adsorption layer in the steady state regime:

$$\overline{\overline{C}}_{k,n}(s) = \frac{\frac{A_k h}{2}\frac{\beta F}{D_E}}{\left(\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right) + \frac{K_G}{D_E}\cdot s\right)} \times \frac{\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\cdot\left\|\psi_y\right\|_n^2 \cdot s}{\left(s^2 + \left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)^2\right)}. \quad (18)$$

We decompose this expression into simple fractions, and the result is an expression with two terms. The first term is of the form:

$$-\frac{\frac{A_k h}{2}\frac{\beta F}{D_E}}{\left(\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right)\cdot\frac{D_E}{K_G} + s\right)} \times \frac{\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\cdot\left\|\psi_y\right\|_n^2 \cdot \left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_э}\right)}{\left(\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right)^2 + \left(\frac{K_G}{D_E}\right)^2\cdot\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)^2\right)}. \quad (19)$$

An inverse exponential function of time is the original of this expression. At steady state, this term tends to zero. Therefore, this term is omitted in the following, since the problem is one of steady-state adsorption.

The second term can be rewritten as:

$$\overline{\overline{C}}_{k,n}(s) = \frac{\frac{A_k h}{2}\frac{\beta F}{D_E}\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)\cdot\left\|\psi_y\right\|_n^2}{\left(\left(\frac{(2\pi k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right)^2 + \left(\frac{K_G}{D_E}\right)^2\left(\frac{2\pi k}{T}\right)^2\right)}\left\{\frac{\left(\frac{K_G}{D_E}\right)\left(\frac{2\pi k}{T_k}\right)^2}{\left(s^2 + \left(\frac{2\pi k}{T}\right)^2\right)} + \frac{\left(\frac{(2\pi k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right)s}{\left(s^2 + \left(\frac{2\pi k}{T}\right)^2\right)}\right\}. \quad (20)$$

We go to the original of this expression at time. To make it easier to write, let us introduce the following multi-indexed notation:

$$Ba_{k,n} = \frac{\frac{A_k h}{2}\frac{\beta F}{D_E}\frac{\mu_n}{\delta}\sin(\mu_n)}{\left[\left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta F}{D_E}\right)^2 + \left(\frac{K_G}{D_E}\right)^2\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right)^2\right]}; \quad (21)$$

$$Bc_{k,n} = \left(\frac{(2\pi\cdot k)^2}{h^2} + \frac{\mu_n{}^2}{\delta^2} + \frac{\beta\cdot F}{D_E}\right); \quad (22)$$

$$Bs_k = \left(\frac{K_G}{D_E}\right)\cdot\left(\frac{2\pi\cdot k}{T}\right). \quad (23)$$

Then

$$\overline{\overline{C}}_{k,n}(\tau) = Ba_{k,n}\sqrt{\left(Bc_{k,n}\right)^2 + \left(Bs_{k,n}\right)^2}\cdot\left\|\psi_y\right\|_n^2 \cdot \cos\left(\left(\frac{2\pi k}{T}\right)\tau - \varphi_{k,n}\right)\cos\left(\mu_n\frac{y}{\delta}\right), \quad (24)$$

Were

$$\varphi_{k,n} = \arccos\left(\frac{Bc_{k,n}}{\sqrt{\left(Bc_{k,n}\right)^2 + \left(Bs_k\right)^2}}\right) = \arcsin\left(\frac{Bs_k}{\sqrt{\left(Bc_{k,n}\right)^2 + \left(Bs_k\right)^2}}\right) = \arctan\left(\frac{Bs_{k,n}}{Bc_{k,n}}\right). \quad (25)$$

The physical meaning of this formula is clear: the amplitude of the concentration fluctuations in the stationary frame is proportional to the amplitude of the concentration fluctuations in the carrier gas (at the entrance to the adsorbent bed) multiplied by a specific coefficient depending on the gas velocity and the adsorbent properties.

The phase of the concentration oscillations in the stationary frame lags behind the phase of the concentration oscillations in the carrier gas entering the adsorbent bed.

Unlike sound or electromagnetic waves, concentration waves are not reflected from the edges of the adsorbent bed. With this in mind, the expression that describes the change in the concentration of the component in the fixed frame is as follows:

$$C_k(x,y,\tau) = \frac{2}{h} Ba_{k,n} \sqrt{\left(Bc_{k,n}\right)^2 + \left(Bs_k\right)^2} \cdot \left\|\psi_y\right\|_n^2 \cdot \cos\left(2\pi k\left(\frac{\tau}{T} + \frac{x}{h}\right) - \varphi_k - \mu_k \frac{y}{\delta}\right). \quad (26)$$

When a whole number of waves are placed in the adsorbent grain, the scaling factor value is equal to the following equation:

$$\left\|\psi_y\right\|_n^2 = \frac{\delta}{2}.$$

With this in mind, we have:

$$C_k(x,y,\tau) = \frac{2}{h} Ba_{k,n} \sqrt{\left(Bc_{k,n}\right)^2 + \left(Bs_k\right)^2}\, \frac{\delta}{2} \cos\left(2\pi \cdot k\left(\frac{\tau}{T} + \frac{x}{h}\right) - \varphi_k - \mu_k \frac{y}{\delta}\right). \quad (27)$$

The finite particle size of the adsorbing material is reflected in an additional phase shift of the concentration wave in the adsorbing particles and the adsorbing layer.

The material balance of the component under consideration, in the elementary volume of the carrier gas moving within the fixed frame, can be written in the form of the differential equation (2). The physical meaning of this equation is that only the mass exchange with the gas inside the adsorbent grains causes the concentration change of the gas moving along the chain of cavities between the adsorbent grains.

Taking into account the fact that the accepted mathematical model considers only such oscillations of the component concentration where the phases at the input and output are equal, we construct the cosine Fourier transform for the coordinate *x*:

$$\overline{\overline{Cg}}_k(\tau) = \int_0^h Cg(x,\tau)\cos\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)dx = Cg(h,\tau) - Cg(o,\tau) +$$

$$+\frac{2\pi \cdot k}{h}\int_0^h Cg(x,\tau)\sin\left(2\pi \cdot k\frac{x}{h}\right)dx = Cg(h,\tau) - Cg(o,\tau) + \frac{2\pi \cdot k}{h}\overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau); \; k = 0,1,2\ldots \quad (28)$$

With this in mind, equation (28) can be rewritten after the cosine transformation as:

$$Cg(h,\tau) - Cg(o,\tau) + \frac{2\pi \cdot k}{h}\overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau) = \frac{\beta \cdot F}{G}\overline{\overline{C}}_k(\delta,\tau) - \frac{\beta \cdot F}{G}\overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau). \quad (29)$$

As in the work of the author [14], it is assumed that in the steady state regime the mass of the adsorbed component in the concentration wave passing through the adsorbent layer remains unchanged. This is possible only if the length of an integral number of concentration waves in the adsorbed layer is equal to the thickness of this layer. Therefore, for the eigenwaves at the entrance and exit of this adsorbed layer, the difference between the instantaneous concentrations of the component in the carrier gas is zero:

$$Cg(h,\tau) - Cg(o,\tau) = 0.$$

From this:

$$\frac{2\pi \cdot k}{h}\overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau) = \frac{\beta \cdot F}{G}\left[\overline{\overline{C}}_k(\delta,\tau) - \overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau)\right]. \quad (30)$$

It follows from this equation that if a cosine concentration wave is propagating in the fixed frame, it will produce a sine concentration wave of a certain amplitude in the carrier gas. This can be regarded as the spatial delay of the concentration wave in the carrier gas with respect to the concentration wave in the fixed frame.

During the stationary motion of a concentration wave, multiple exchanges of components take place between the carrier gas and the adsorbent. As a result, the amplitudes of the mass oscillations of the components in the carrier gas and in the adsorbent are identical.

The angle of spatial phase shift between the concentration waves in the fixed frame and in the carrier gas is defined as the ratio of the amplitudes of the sinusoidal and cosinusoidal components of these waves:

$$\omega_k = \arctan\left\{\frac{\overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau)}{\overline{\overline{C_k}}(\delta,\tau) - \overline{\overline{Cg_k^S}}(\tau)}\right\} = \arctan\left\{\frac{\beta \cdot F \cdot h}{2\pi \cdot k \cdot G}\right\}. \quad (31)$$

The amplitudes of concentration waves cannot be added during interference, unlike the amplitudes of sound or electromagnetic waves. This is because increasing the concentration of a component without expending energy violates the second law of thermodynamics.

When two streams are mixed, the resulting concentration of the component is found as the weighted average of the concentrations of the component in the mixed streams. Similarly, in the case of superposition of concentration waves, the amplitude of the resulting wave is the average of the amplitudes of the interfering concentration waves. To implementation of this condition in the case of interference of concentration waves, it is sufficient to assume that the amplitude of the concentration wave at the exit from the adsorption layer is equal to half of the amplitude of the concentration wave at the entrance to this adsorption layer.

It follows that the amplitude of the eigenoscillations of the component concentration at the exit from the adsorbent bed will be equal to half of the oscillation amplitude at the entrance to this adsorbent bed:

$$\overline{A} = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{A_1}{2} + \frac{A_2}{2}. \quad (32)$$

Given this, we obtain a relatively simple solution for the concentration eigenwaves at the outlet of the adsorptive layer:

$$Cg_k(x,\tau) = \frac{A_k}{2}\cos\left[2\pi k\left(\frac{x}{h} + \frac{\tau}{T}\right) - \varphi_k - \mu_k - \omega_k\right]. \quad (33)$$

The physical sense of this formula is obvious: for eigenwaves propagating through the adsorbent bed, the frequency remains the same and the wave phase is delayed in time by the angle $\varphi_k+\mu_n$ and in space by the angle ω_k. Different concentration waves also have different phase angles.

Equations (30) and (32) are derived in a different way in the work of the author [16]. The derivation of these equations in different ways confirms their correctness.

Since any periodic concentration signal can be represented as a sum of harmonic oscillations, we can easily obtain a solution for any process of periodic operation of the adsorption apparatus in an unsteady but stationary regime by means of a relatively simple solution for the eigenwaves of the adsorption layer.

Using the Wave Adsorption Method to Calculate a Periodic Adsorption Process

We demonstrate the potential of the obtained solutions for the calculation of a pressure swing adsorption process.

Consider the periodic process of nitrogen adsorption in a layer of zeolite grains of predetermined size. Such a process is crucial for plants designed to produce oxygen using the pressure swing adsorption method.

As an example, let us consider the case where air is periodically supplied to the inlet of the adsorption apparatus in the form of a trapezoidal pulse at an overpressure of 0.8 bar. The adsorbent is regenerated under vacuum. The operating time of the apparatus in nitrogen uptake mode and the regeneration time of the adsorbent are assumed to be the same. The volumetric flow rate of the air supplied to the adsorber and the pumping speed

(volumetric flow rate) of the vacuum pump is assumed to be equal. The low pressure limit of the vacuum pump should be less than 0.2 bar.

Calculations are performed for an adsorption layer of 1 m height. The operating time of the adsorption apparatus in the absorption regime is assumed to be 100 s.

The air velocity in the adsorbent bed is assumed to be constant and equal to 0.1 m/s. The grain size of the adsorbent is assumed to be 2 mm. The dimensionless Henry constant for the absorption of nitrogen by zeolite 5a is assumed to be K_G=11.7, and the equivalent diffusion coefficient is assumed to be $2.4 \cdot 10^{-6}$ m^2/s.

The coefficient of mass transfer from the grains of the adsorbent to the carrier gas has been determined from the formulas given in the literature [4].

The flexibility of the proposed method can be illustrated by the example of the assumption of a linear change of the pressure during the entry and the exit of the gas from the adsorber. The duration of the inlet and outlet processes is assumed to be equal to 15 % of the operating time of the adsorber.

We decompose the trapezoidal impulse of nitrogen partial pressure into Fourier series. To determine the Fourier coefficients, we use well-known formulas from mathematical analysis:

$$a_k = \int_0^T f(\tau)\sin\left(2\pi k\frac{\tau}{T}\right)d\tau; \qquad b_k = \int_0^T f(\tau)\cos\left(2\pi k\frac{\tau}{T}\right)d\tau; \tag{37}$$

where $f(\tau)$ is a function expanded in the Fourier series.

Then, using formulas (27) and (33), we find Fourier series terms for the concentration of nitrogen in the fixed frame and for the concentration of nitrogen in the carrier gas exiting the adsorber.

In this example, calculations were performed on the first hundred terms of a Fourier series. This eliminates the oscillations that are usually present in the calculation plots when a Fourier series is finite.

Figure 3 shows the calculated curves for the nitrogen partial pressure at the inlet of the adsorber 1, the nitrogen partial pressure in the gas leaving the adsorber 2, and the nitrogen partial pressure on the surface of the adsorbent grains 3 in the outlet section of the apparatus.

The shape of the obtained graphs corresponds to the ideas about the physical processes taking place in the adsorber. At the stage of nitrogen adsorption, its partial pressure at the outlet of the adsorber increases due to saturation of the adsorbent. At this stage, the nitrogen partial pressure is slightly higher than the nitrogen partial pressure at the surface of the adsorbent grains. During regeneration of the adsorbent, the picture is reversed, the nitrogen partial pressure at the outlet of the adsorber decreases, and throughout the regeneration period, the nitrogen pressure in the carrier gas remains lower than the pressure at the surface of the adsorbent.

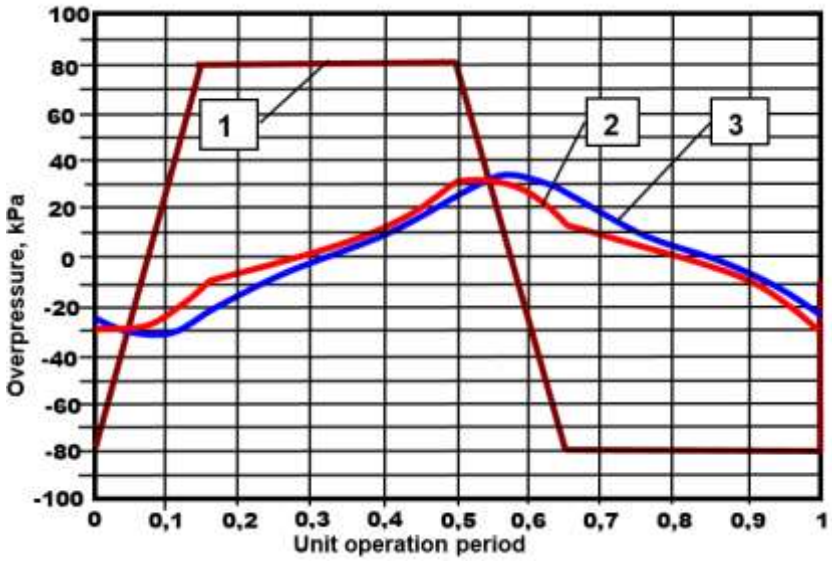


Fig. 3. Calculated dependences of the excess partial pressure of nitrogen.
1 - at the inlet to the adsorber, taking into account the periods of gas inlet and outlet;
2 - on the surface of adsorbent grains; 3 in the carrier gas exiting the adsorber

The fact that there are two points where all three curves intersect is an interesting feature of this graph. This feature reflects the physics of the processes taking place in the apparatus.

When the desorption of nitrogen ends and the adsorption process begins, the direction of movement of the nitrogen changes. The partial pressure of nitrogen entering the adsorber will be higher than the pressure of nitrogen on the surface of the adsorbent grains. As a result, the partial pressure of nitrogen in the gas leaving the adsorber will also be higher than the pressure on the surface of the adsorbent grains. Conversely, in the transition from adsorption to desorption, the nitrogen partial pressure in the gas leaving the adsorber becomes lower than its partial pressure on the surface of the granules. It follows that all three curves must intersect at these two points if they are to correctly reflect the physics of the processes occurring.

The intersection of the three curves at the same point can be used as a marker to estimate the accuracy of the calculations, since all three curves are calculated according to completely different relationships.

Wave Adsorption Model of pressure swing adsorption

In this paper, we consider a steady-state periodic adsorption process. Therefore, the gas flow at the inlet of each adsorber of the PSA unit can be represented as a concentration signal with an infinite number of periodic repetitions. It is well known from mathematical analysis that any periodic process can be represented as the sum of an infinite series of harmonic oscillations. Therefore, it is possible to expand the concentration signal entering the adsorber into a Fourier series in terms of the eigenfrequencies of the given adsorption apparatus, if the shape of the concentration signal is known. The eigenfrequencies of the adsorption apparatus are those concentration wave frequencies at which an integer number of waves fit along the length of the adsorber.

An analytical solution to the problem of passing a periodic concentration signal of any shape through the adsorber is obtained by summing the analytical solutions obtained for individual concentration waves at the exit of the adsorber.

However, this is not sufficient to construct a mathematical model of the PSA unit because the gas flow in the adsorber of the PSA unit moves alternately in one direction and then in the other. This problem can be solved by using the linearity of the system of equations (1) and (2).

As you know, if there are two particular solutions to a system of linear homogeneous differential equations, then the sum or difference of these solutions will also solve the system of differential equations. Therefore, to construct a mathematical model of the PSA unit, it is possible to combine the solution for the direct flow of the mixture to be separated with the solution for the regenerating gas flow moving in the opposite direction.

Since the sum and the difference of the solutions of the problem for the direct flow of the mixture to be separated and the problem for the flow of the regenerating gas are equal from a mathematical point of view, this means that the system of differential equations (1) and (2) with the alternating forward and reverse gas flow has two solutions. Which of these solutions is implemented in practice depends on the initial conditions.

The PSA unit is a complex self-oscillating system with non-stationary processes and flows. Therefore, modeling and calculations of such units should be performed on the basis of the conceptual apparatus and methods of the theory of dynamical systems.

In terms of the theory of dynamical systems, the steady-state operation of the PSA unit with repeated fluctuations of the concentrations and pressures of the components is commonly called the limit cycle. Different starting modes of the PSA unit, in which the concentrations and pressures of the components of the gas mixture are not equal, but in the limit, lead to the same steady-state operation of the unit, its limit cycle.

In the theory of dynamical systems, objects are also known to have multiple limit cycles. The initial conditions under which the system can enter multiple limit cycles are called bifurcation points.

Consequently, the adsorber of the PSA unit, through which the gas mixture with the adsorbed component and the countercurrent flow of the regenerating gas pass alternately, has two stationary operating modes or two limit cycles in the terminology of the theory of dynamical systems.

The first limit cycle is reached when, at the start of the PSA unit, the adsorbent is regenerated according to the absorbed component. In this case, as the gas mixture passes through the adsorber, the dissolved component is actively adsorbed and almost pure carrier gas comes out of the adsorber. The regenerating gas will carry the component absorbed by the adsorbent out of the adsorber, thereby regenerating the adsorbent. As a result,

the absorbed component will virtually not pass through the PSA unit.

The second stable operating mode of the PSA unit is realized when the adsorbent is saturated with the absorbed component at the time of start-up. In this case, when the carrier gas with the dissolved component passes through the adsorber, the component will practically not be absorbed by the adsorber because it is already saturated with the component. Therefore, the carrier gas will leave the PSA unit with virtually the same amount of absorbed component as when it entered the unit. If such a gas is used to regenerate the adsorber, the content of the component in the adsorber will also remain virtually unchanged. As a result, in this mode, the absorbed component will easily pass through the structure of the PSA unit.

It should be noted that both operating modes described can be implemented on the same unit with the same adsorbent. The transition from one stable state to the other will occur when a certain degree of saturation of the adsorbent is reached at the time of the start-up of the unit. This degree of saturation of the adsorbent with the absorbed component, in terms of dynamic systems theory, will be the bifurcation point from which, as a result of insignificant deviations, one of the two stable system states can be reached.

If the atmospheric air is considered as a mixture of two components: nitrogen and oxygen, then to simulate, for example, a PSA plant designed to produce oxygen, it is necessary to consider separately the processes of absorption of oxygen and nitrogen by the adsorbent. In this case, there are not two, but four variants of initial conditions.

The first mode is the simplest from the analytical point of view if at the beginning of the plant operation, the adsorbent is completely regenerated in terms of both oxygen and nitrogen. This case is discussed in detail above, in the introduction to the article. In this mode, the oxygen concentration at the outlet of the unit is determined by the difference in the adsorption value of the components of the mixture fed to the inlet of the adsorber. For example, if nitrogen is absorbed several times more actively than oxygen, the outlet of the unit will be air enriched with oxygen to a concentration of 50-60%.

This, but not the low selectivity of the adsorbents used, seems to explain the low efficiency of the first PSA units for oxygen production [1, 3].

The second possible mode of operation of the PSA plant for oxygen production is when the plant starts working with an adsorber fully saturated with nitrogen and oxygen. In this case, as in the previous case, the oxygen concentration at the outlet of the adsorber is determined by the difference in adsorption of the components of the mixture to be separated. It is easy to see that if the isotherms of nitrogen and oxygen adsorption are linear or close to linear, the same low oxygen concentration will be obtained in the first and in the second mode of operation of the PSA units. Therefore, both cases are of no practical interest.

The third mode of operation of the PSA unit is obtained when the adsorbent is saturated with oxygen and regenerated with nitrogen at start-up. In this case, nitrogen is actively absorbed from the air entering the adsorber and almost all of the oxygen passes through the adsorber. As a result, almost pure oxygen will come out of the adsorber. If some of this gas is used to regenerate the adsorber, even after expansion to near atmospheric pressure, the partial pressure of oxygen in the regenerating gas will also be quite high. For example, if the pressure of the air entering the separation unit is 5 bar, then the partial pressure of oxygen in this air will be about 1 bar, so the degree of saturation of the adsorber will not change much during the operation of the unit. Therefore, a necessary condition for achieving high values of the oxygen recovery factor is almost complete saturation of the adsorbent with oxygen during operation of the PSA unit.

The situation is different for nitrogen. Since the regeneration gas contains little nitrogen, the adsorbed nitrogen is effectively removed from the adsorbent.

It is obvious that in this mode of operation of the PSA unit it is possible to obtain practically pure oxygen in a relatively large amount.

If the adsorbers are filled with oxygen during the installation, then such a unit will very quickly enter the mode of obtaining almost pure oxygen after the start-up.

And finally, the fourth case, when the PSA unit starts working with an adsorbent saturated with nitrogen and regenerated with oxygen. As shown in the previous case, it can be concluded that the output of such a plant will be practically pure nitrogen. Moreover, it is not at all necessary that the adsorption of oxygen by the adsorbent used in the plant be greater than the adsorption of nitrogen.

The question remains why in PSA air separation almost all argon is found together with oxygen, although the adsorbent is not specifically enriched and regenerated with argon.

This is explained by the fact that argon adsorbs on the same active sites of the adsorbent surface as oxygen and therefore competes with oxygen for these active sites. As a result, as the adsorbent becomes saturated with oxygen, the adsorption of argon by that adsorbent will decrease. In other words, saturating the adsorber with oxygen is equivalent to saturating it with argon. Therefore, if oxygen can pass through the adsorber almost unhindered, then argon will easily pass through the same adsorber. Conversely, if the adsorber absorbs oxygen, it will actively absorb argon.

It follows that the necessary condition for the efficient operation of the PSA device is the adsorption of the components of the mixture to be separated at different active centers of the adsorber surface.

An external manifestation of this is the independence of the adsorption of a component from the degree of saturation with other components of the mixture. In fact, the separation of the gas mixture in PSA units takes place in the process of adsorption of the molecules of the gases to be separated on different active sites on the surface of the adsorbent.

On the other hand, as shown in the example discussed in the introduction, even a significant difference in the binding energy of the molecules of the adsorbed gases to the surface of the adsorbent, which appears externally as a difference in the absolute value of adsorption of gases to this adsorbent, does not ensure effective separation of the gas.

Results of PSA unit calculations using the Wave Adsorption Model

Calculations of the PSA plant for oxygen production were performed. The adsorbents 5a, OxySiv 5 and OxySiv 7 were selected for the wave adsorption model calculation. The last two zeolites were developed at the Linde Air Products Division Laboratory specifically for use in the oxygen production adsorption unit. The adsorption isotherms for these zeolites were taken from the reference book [4] for 5a and [21–24] for Oxysiv 5 and Oxysiv 7. Figure 4 shows the adsorption isotherms of nitrogen and oxygen for the zeolites 5a, Oxysiv 5 and Oxysiv 7.

In all calculations, the length of the adsorber is assumed to be 0.5 m, the operating time of the unit is assumed to be 60 s, and the characteristic size of the adsorbent grain is assumed to be 1 mm. A mixture of nitrogen and oxygen under the absolute pressure of 7 bar and with the oxygen concentration of 21 % is supplied to the inlet of the unit. All other parameters of the plant: gas velocity in the adsorbers, bulk weight of the adsorbent, temperature of the adsorbent, etc. are assumed to be the same.

In order to simplify the analysis and interpretation of the results of the calculations in the mathematical model, the gas overflow between the adsorbers during the changeover has not been taken into account. If necessary, the gas overflow between the adsorbers can be easily taken into account by setting the time of this operation.

Figure 4 shows the calculated graphs of the dependence of the oxygen concentration at the outlet of the device on the oxygen extraction ratio.

First of all, it should be noted that the above mathematical model allows us to explain the mechanisms by which the oxygen concentration exceeds 90 % with an extraction ratio greater than 30 %. Using the 5a zeolite, an oxygen concentration of 80 % was obtained with an extraction ratio of 35 %. This significantly exceeds the result of a simple absorption of oxygen and nitrogen with a fully refined adsorbent considered in the introduction.

It should be noted once again that these indicators are obtained without taking into account the leveling pressure stage in the adsorbers when changing them. It is quite obvious that by taking into account the leveling of the gas pressure when changing the adsorbers, the oxygen extraction ratio from the air will increase. This conclusion is also confirmed experimentally.

The review [25] refers to the results of a study of PSA plants for oxygen production, according to which the pressure equalization stage allows to reduce the energy consumption for oxygen. Therefore, taking into account the pressure equalization stage in the adsorbers, the calculated indicators of the plants will be even better, i.e. they will become approximately the same as in industrial samples of PSA plants. Similar results are presented in [26–29].

Calculations also show that adsorbents with a higher nitrogen to oxygen adsorption ratio are not necessarily the best for PSA plants. In the example considered, the 5a zeolite adsorbs more nitrogen and oxygen than the OxySiv 5 zeolite, but the OxySiv 5 zeolite provides a significantly higher oxygen concentration than the 5a zeolite in the selected installation mode.

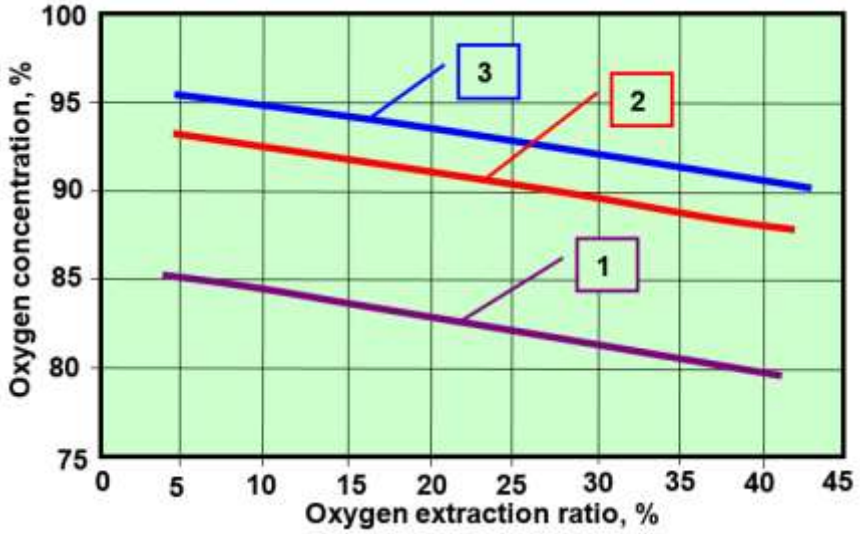


Fig. 4. Calculated dependences of the concentration of production oxygen on the oxygen extraction ratio from the air during the operation of the PSA unit on zeolites of the 5a, Oxysiv 5 and Oxysiv 7 brands.
1– zeolites CaX; 2 – zeolites Oxysiv 5; 3 – zeolites Oxysiv 7

Dynamic self-oscillating systems, which are PSA systems, are characterized by complex behavior. While for linear systems it is possible to formulate statements such as if one of the varying parameters increases, the other design parameters will also increase or vice versa. This is not the case with dynamic systems. If you change any parameter in the adsorption phase, it will lead to a change in the parameters in the regeneration phase, and the change in the parameters in the regeneration phase will in turn affect the parameters in the adsorption phase. Therefore, when modeling the operation of PSA units, it is necessary to consider the entire operating process of such a unit as a whole, rather than dividing it into separate phases that can be analyzed separately.

This is fundamentally different from the established practice of engineering calculations and design of technological processes, which is based on decomposition of complex technological schemes and processes into simpler parts that can be analyzed separately.

The Wave approach to the consideration and calculation of PSA plants is ideally suited for these purposes. All phases of plant operation are considered as a whole and the parameters of the plant limit cycles are determined directly as a result of the calculations.

The exclusion of transients from the consideration when using the Wave approach to calculate PSA plants is a major advantage of this method, as it radically simplifies plant calculations.

Conclusions

A prerequisite for the effective operation of the PSA unit is the adsorption of the components of the mixture to be separated at different active centers of the adsorbent surface. An external manifestation of this adsorbent property is the independence of adsorption of one component from the degree of saturation of other components of the mixture.

Even a significant difference in the binding energy of the adsorbed gas molecules with the adsorbent surface, which is externally manifested by the difference in the absolute value of adsorption of gases by a given adsorbent, does not provide effective separation of the gas mixture.

The Wave approach to the analysis and calculation of PSA processes allows finding an analytical solution of the system of differential equations describing the operation of the adsorption apparatus. The analysis of the obtained solution shows that this system of equations in the case of separation of a multicomponent mixture has several solutions.

Conditions have been formulated to ensure the realization of those solutions that provide the most efficient operation of PSA units.

The mathematical model developed on the basis of the wave approach for the analysis and calculation of PSA processes allows to explain the mechanisms that allow to obtain high oxygen concentrations with an extraction ratio of more than 40 % in the best industrial samples of PSA units.

References

[1] U.S. Patent 2,944,627 (1960). Scarstrom, C.W. Metod and apparatus for fractionating mixtures by adsorption.
[2] Shivaji, S. (2002). Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), 1389–1392. doi:10.1021/ie0109758.
[3] Ruthven, D. M., Farooq, S., Knaebel, K. S. (1994). *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers Inc. New York.
[4] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Absorption and Absorption Process*, Wiley-InterScience, Hoboken, NY.
[5] Hayashi, S., Kawai, M.; Kaneko, T. (1996). Dynamics of high purity oxygen PSA. *Gas Separation & Purification, 10*(1), 19-23.
[6] Jee, J.-G.; Lee, J.-S.; Lee, C.-H. (2001). Air separation by a small-scale two-bed medical O_2 Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemical Research*, (40), 3647–3658.
[7] Ruthven, D. M.; Xu, Z. (1993). Diffusion of Oxygen and Nitrogen in 5A Zeolite Crystals and Commercial 5A Pellets. *Chemical Engineering Science, 48*(18), 3307–3312.
[8] Sherman, J. D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96*(7), 3471–3478.
[9] Cruz, P., Santos, J. C., Magalhães, F. D., Mendes, A. (2003). Cyclic adsorption separation processes: Analysis strategy and optimization procedure. *Chemical Engineering Science, 58*(14), 3143–3158.
[10] Santos, J. C., Portugal, A. F., Magalhães, F. D., Mendes, A. (2004). Simulation and optimization of small oxygen pressure swing adsorption units. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 43*(26), 8328–8338.
[11] Teague, K. G., Jr., Edgar, T. F. (1999). Predictive dynamic model of a small pressure swing adsorption air separation unit. *Industrial & Engineering Chemical Research, 38*(10), 3761–3775.
[12] Farooq, S.; Ruthven, D. M.; Boniface, H. A. (1989). Numerical-Simulation of a Pressure Swing Adsorption Oxygen Unit. *Chemical Engineering Science, 44*(12), 2809–2816.
[13] Kravchenko, M. B. (2014). [*Wave adsorption. Saarbruecken*], Lap. Lambert Academic Publishing. (in Russian)
[14] Kravchenko, M. B. (2017). Wave mathematical model to describe gas chromatography. *Refrigeration Engineering and Technology, 53*(6), 28–37.
[15] Kravchenko, M. B., Lavrenchenko, G. K. (2019). Effective Use of DP-PSA Gas Separation Technology. *Chemical and Petroleum Engineering, 55*(3-4), 298–305.
[16] Kravchenko, M. B. (2018). Effect of Adsorbent Grain Size on the Pressure Swing Adsorption. *Refrigeration Engineering and Technology*, 54 (1), 24-34.
[17] Mikusiński, J. (1959). *Operational Calculus*. New York: Pergamon Press.
[18] Duhamel, P. (2004). Application of a new finite integral transform method to the wave model of conduction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(3), 573–588.
[19] Cotta, R. M., Knupp, D. C., Naveira-Cotta, C. P., Sphaier, L. A., Quaresma, J. N. N. (2013). Unified Integral Transforms Algorithm for Solving Multidimensional Nonlinear Convection-Diffusion Problems. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 63(11), 840–866.
[20] Queiroz, H., Bentes, F. M., Nóbrega, M. J, Martins, F. B. (2020). A generalized integral transformed technique: literature review and comparative results with finite volume metod. In book: *Atividades Cientificas e Tecnologicas no Campo da Engenharia Mecanica*. Publisher: Atena Editora. Paraná. Brasil.
[21] Santos, J. C. G. F. (2005). *Study of New Adsorbents and Operation Cycles for Medical PSA Units*. Dissertation presented for the degree of Doctor in Chemical Engineering by Universidade do Porto.
[22] Dreisbach, F., Lösch, H. W., Harting, P. (2002). Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent. Adsorbate-volume. *Adsorption, 8*(2), 95-109.
[23] Hutson, N. D., Zajic, S. C., Rege, S. U., Yang, R. T. (2001). *Air Separation by Pressure Swing Adsorption Using Superior Adsorbents*. University of Michigan: Ann Arbor.
[24] Hutson, N. D., Zajic, S. C., Yang, R. T. (2000). Influence of residual water on the adsorption of atmospheric gases in Li-X zeolite: Experiment and simulation. *Industrial &Engineering Chemistry Research, 39*(6), 1775–1780.
[25] D.M. Ruthven; S. Farooq (1990). Air separation by pressure swing adsorption, *Gas Separation & Purification*. 4(3), 141–148.
[26] Chou, C. T.; Huang, W. C. (1994). Incorporation of a Valve Equation into the Simulation of a Pressure Swing Adsorption Process. *Chemical Engineering Science, 49*(1), 75–84.
[27] Feinstein ,V. I., Kobets, Yu. I., Masumov, D. I., Purts, N. A., Shkadov, V. Ya. (2005). [Results of experimental studies of oxygen installations of PSA]. *Industrial gases*, 1, 23–29. (in Russian)
[28] Xu, Mai, Wu, Han-Chun, Lin, Y. S., Deng, Shuguang (2018). Simulation and optimization of pressure swing adsorption process for high-temperature air separation by perovskite sorbents. *Chemical Engineering Journal, 354*, 62–74. doi:10.1016/j.cej.2018.07.080
[29] Kamin, Z., Bahrun, M., Bono, A. (2022). A short review on pressure swing adsorption (PSA) technology for nitrogen generation from air. *AIP Conference Proceedings 2610*, 050006. https://doi.org/10.1063/5.0099702

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 368-375

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC: 621.57

A NEW APPROACH TO OPTIMIZATION OF MIXED REFRIGERANT COMPOSITION

Mykhailo B. Kravchenko, Sergey V. Kokul

Odesa National Technological University, 1/3 Dvoryanska St., Odesa, 65082, Ukraine

Received 2 May 2023; accepted 30 May 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Joule-Thomson cryo-refrigerators operating on mixed working fluids have significant advantages over chillers using pure refrigerants. When optimizing the composition of zeotropic refrigerant mixtures, it is necessary to take into account the peculiarities of the operation of volumetric compressors. It is known that the flow rate of a reciprocating compressor significantly depends on the compression ratio and the compressor suction pressure. Therefore, it is impractical to optimize the composition of zeotropic refrigerant mixtures at a fixed molar flow rate, as is done in many studies. This paper describes a method for optimizing the operation of a refrigeration machine operating on a five-component zeotropic mixture of refrigerants. The maximum cooling capacity of the unit at the temperature of 120 K, which is based on a hermetic compressor TAG 2513Z, was chosen as the objective function. The following parameters were varied during the optimization: compressor discharge and suction pressures, the composition of the five-component working mixture, as well as the temperature upstream of the throttle valve, and the temperature at the inlet to the phase separator. As a result of processing the results of the numerical experiment, an analytical expression was obtained that approximates the operation of the refrigeration unit depending on the eight varied parameters. This made it possible to find the optimal operating mode of the refrigeration machine, which achieves maximum cooling capacity. At the optimum operating mode of the refrigeration unit, the suction pressure is 2.35 bars, and the discharge pressure is 16.0 bars. With the optimal composition of the working substance, the maximum cooling capacity of 147.7 W with energy consumption by the compressor of 2.36 kW is achieved.

Keywords: Klimenko cycle; Mixed refrigerant; Compressor; Volumetric flow rate; Optimization; Cryorefrigerator.

НОВИЙ ПІДХІД ДО ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДУ СУМІШЕВОГО ХОЛОДОАГЕНТУ

Михайло Б. Кравченко, Сергій В. Кокул

Одеський національний технологічний університет, вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна

Анотація

Кріорефрижератори Джоуля-Томсона, що працюють на сумішевих робочих тілах, мають значні переваги перед холодильними машинами, які використовують чисті холодоагенти. В процесі оптимізації складу зеотропних сумішей холодоагентів необхідно враховувати особливості роботи компресорів об'ємної дії. Відомо, що подача поршневого компресора суттєво залежить від ступеня стиснення і тиску нагнітання компресора. Тому оптимізувати склад зеотропних сумішей холодоагентів за фіксованої молярної витрати, як це робиться в багатьох дослідженнях, недоцільно. У цій статті описано метод оптимізації роботи холодильної машини, що працює на п'ятикомпонентній зеотропній суміші холодоагентів. В якості цільової функції було обрано максимальну холодопродуктивність установки, побудованої на базі герметичного компресора TAG 2513Z, за температури об'єкта охолодження 120 К. Під час оптимізації варіювалися такі параметри: тиск нагнітання і всмоктування компресора, склад п'ятикомпонентної робочої суміші, а також температура перед дросельним вентилем і температура на вході в фазовий сепаратор. В результаті обробки результатів чисельного експерименту було отримано аналітичний вираз, який апроксимує роботу холодильної установки в залежності від восьми параметрів, що варіювалися. Це дозволило знайти оптимальний режим роботи холодильної машини, за якого досягається максимальна холодопродуктивність. За оптимального режиму роботи холодильної машини тиск всмоктування становить 2.35 бар, а тиск нагнітання – 16.0 бар. За оптимального складу робочої речовини досягається максимальна холодопродуктивність 147.7 Вт за витрати енергії компресором 2.36 кВт.

Ключові слова: цикл Клименка; змішаний холодоагент; компресор; об'ємна витрата; оптимізація; кріорефрижератор.

**Corresponding author: e-mail address: kravtchenko@i.ua*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 0.15421/jchemtech.v31i2.278892

Introduction

Low-capacity refrigerators (compressor flow rate under 25 m^3/h) for sample temperature control in the temperature range −90...−160 °C play an important role in many areas of science and technology.

In medicine, for example, they are used for the cryopreservation of medical and biological samples and for local cryogenic treatment of various organs and tissues. In engineering, they are used to cool critical elements in electronic and optoelectronic devices and high-temperature superconductor devices. In vacuum technology, they are used to purify gases. In metallurgy, they are used for cryogenic treatment to improve material properties, and so on.

Joule-Thomson (JT) refrigerators are the most common and simplest devices for solving the above tasks. Compared to pure refrigerants, Joule-Thomson coolers using zeotropic mixtures of refrigerants have great technical and economic advantages. Much research has been done in this area at many institutes around the world [1–9].

According to the published literature, the hydrocarbon zeotropic mixture is used to further improve the performance of coolers by temperature smoothing in the cooler heat exchanger [10–12]. These properties can be used to achieve a better temperature match between the cold and hot working fluid streams to reduce heat transfer irreversibility and improve system performance.

Up to now, most mathematical models of refrigeration cycles operating on zeotropic mixtures have been developed based on the assumption that a given molar mass of the working fluid circulates in the unit [13–18]. However, this approach does not reflect the reality of real-world conditions.

It is known that the delivery of a reciprocating compressor significantly depends on the compression ratio and the compressor discharge pressure. Therefore, it is impractical to optimize the composition of zeotropic refrigerant mixtures at a fixed molar flow rate, as is done in many studies.

When optimizing the composition of zeotropic refrigerant mixtures, it is necessary to take into account the peculiarities of the operation of volumetric compressors. Therefore, when optimizing the cycles of Joule-Thomson cryocoolers, it is advisable to choose the maximum cooling capacity at a given temperature level for a given compressor, or the minimum temperature reached at a given cooling capacity, again for a given compressor, as the objective function.

In this case, the result of the optimization is not only the composition of the multi-component mixture but also the suction and discharge pressures of the compressor and the temperatures at some key points. Therefore, in the following, we will consider not just optimizing the composition of the working mixture, but also optimizing the operation of the refrigeration unit, which, in addition to the optimal composition of the working substance, also provides optimal suction and discharge pressures of the compressor and temperatures at some key points in the cycle.

Below, we will consider the optimization of the operation of a refrigeration machine built on the basis of a hermetic compressor TAG 2513Z manufactured by Tecumseh, operating on a zeotropic mixture of refrigerants.

This facility is designed to store biological objects, so it needs to provide cooling at a temperature level of 120 K. At this temperature, all chemical reactions in the cells completely stop, which is a condition for the almost infinite storage of these cells.

As is well known, cryogenic technology is a branch of engineering that deals with obtaining and using temperatures below 120 K. Therefore, the refrigeration unit discussed in this article can be classified as a cryo-refrigerator.

The use of a refrigeration unit instead of liquid nitrogen has a number of advantages, the most important of which is that there is no need to constantly maintain the level of liquid nitrogen, which must be imported from a long distance. The second advantage of such installations is that the total energy consumption for storing biological objects when cooled by a refrigeration unit is much lower than when using liquid nitrogen. The economic consequences of replacing liquid nitrogen with a refrigeration unit are even more significant, as there is no need for transportation costs for the supply of liquid nitrogen.

Modelling the operation of the TAG 2513Z compressor

The purpose of studying the operation of the TAG 2513Z compressor manufactured by Tecumseh is to create a relatively simple mathematical model of such a compressor, which should relate the suction and discharge pressures of this compressor to the compressor's volumetric flow rate.

In the future, this mathematical model will be used to optimize the composition of the working

mixture and the operating mode of the plant designed to produce temperatures below 120 K.

In refrigeration systems operating with pure refrigerants, the boiling and condensing temperatures automatically determine the compressor suction and discharge pressures. When refrigeration systems operate with zeotropic refrigerant mixtures, the compressor suction and discharge pressures, along with the refrigerant mixture composition, are additional optimization parameters. Given that a compressor's delivery ratio is highly dependent on the suction and discharge pressures of that compressor, the task of optimizing the composition of the working mixture that ensures maximum cooling capacity when using a particular compressor becomes difficult to solve.

Therefore, in order to determine the optimal composition of the refrigerant mixture that ensures maximum cooling capacity at a given temperature level when using the TAG 2513Z compressor, it is necessary to give a mathematical description of the dependence of the flow rate of this compressor on the compression ratio and discharge pressure.

The mathematical model of the compressor was built using the passport data on the cooling capacity and power consumption of the TAG 2513Z compressor when it operates on R404a refrigerant provided by the manufacturer [19].

Knowing the condensation and boiling points of the refrigerant, you can determine the unit's volumetric cooling capacity and the compressor's volumetric flow rate at different compressor suction and discharge pressures.

The manufacturer's materials provide the volume described by each of the three pistons of the TAG 2513Z compressor per revolution of the shaft – 100.7 cm^3. This data can be used to determine the compressor's delivery ratio in each of the seven operating modes described in the manufacturer's materials.

Figure 1 shows the calculated dependence of the TAG 2513Z compressor's flow rate on the refrigerant's boiling point at different condensing temperatures.

The graphs above show that as the refrigerant condensation temperature increases, the compressor delivery ratio drops significantly. The general view of the obtained graphs indicates a complex and nonlinear nature of the dependence of the compressor delivery ratio on the boiling and condensation temperatures of the refrigerant.

Knowing the boiling and condensing temperatures of the refrigerant, you can find the inlet and outlet pressures of the compressor and the compression ratio for that compressor. Knowing this, you can plot the compressor's capacity factor against the refrigerant's compression ratio for different condensing temperatures.

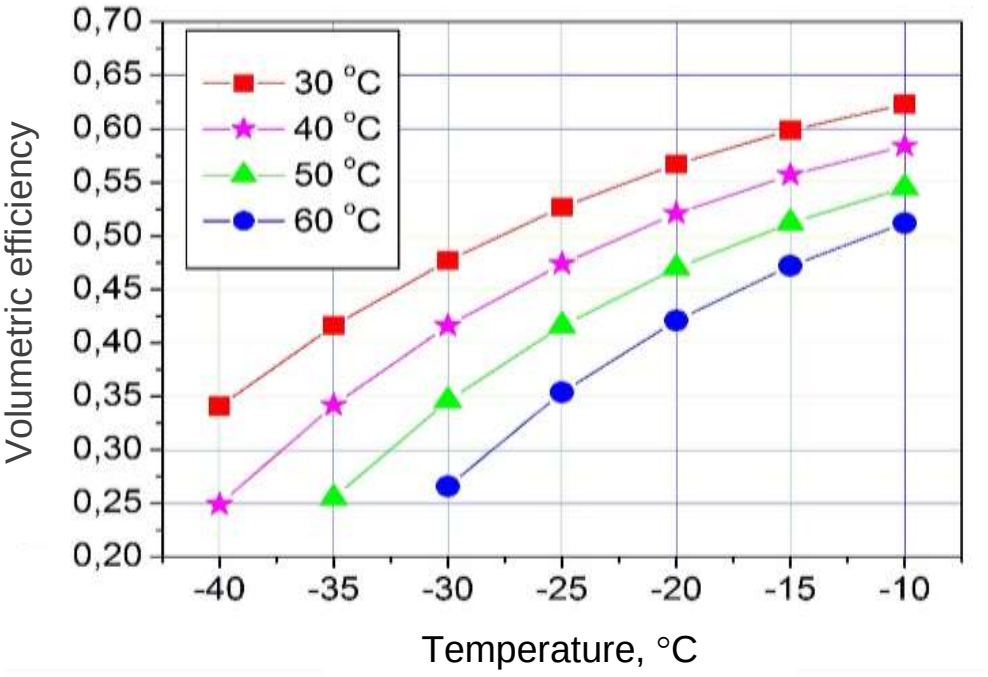


Fig. 1. Graphs of the TAG 2513Z compressor's volumetric efficiency versus refrigerant boiling point at different refrigerant condensing temperatures

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 368-375

Figure 2 shows the graphs of the TAG 2513Z compressor's volumetric efficiency versus compression ratio and refrigerant condensing temperature (discharge pressure).

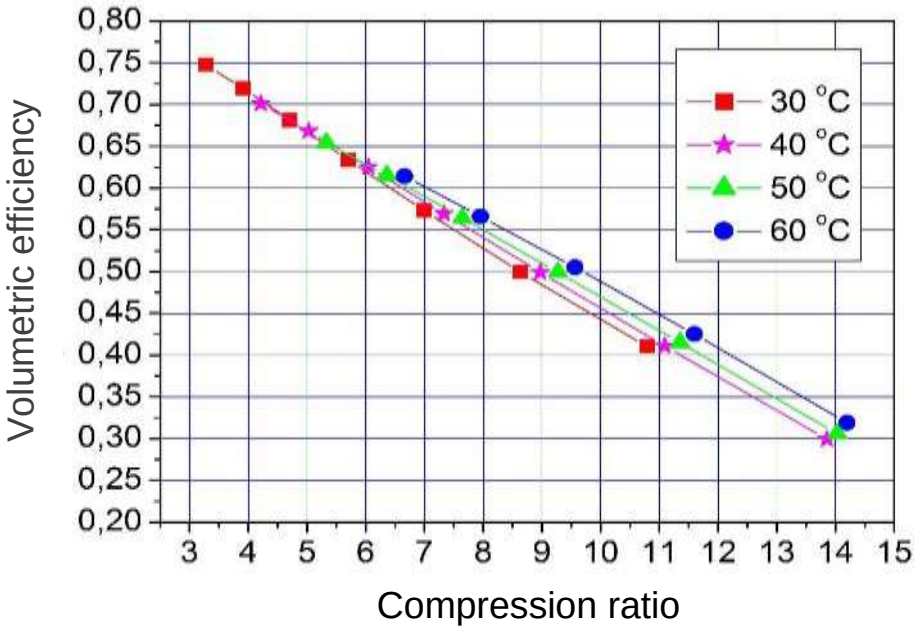


Fig. 2. Graphs of compressor volumetric efficiency versus compression ratio and refrigerant condensing temperature (discharge pressure) for the TAG 2513Z compressor

The dependence of the compressor feed ratio on the compression ratio was almost linear, and the dependence of the compressor feed ratio on the discharge pressure (condensation temperature) was relatively weak. Therefore, as a first approximation, the dependence of the delivery ratio on the discharge pressure can be neglected.

Thus, the study of the dependence of the TAG 2513Z refrigeration compressor's delivery ratio on various factors has resulted in an almost linear dependence of the compressor's delivery ratio on the gas compression ratio. This makes it possible to obtain a simple empirical dependence of the compressor's delivery ratio on the compression ratio, which is suitable for technical calculations.

As a result of approximating the data obtained by a linear relationship using the least square method, the following formula was obtained:

$$\eta = \mathrm{a} \cdot \xi + \mathrm{b}, \qquad (1)$$

where, η– is the compressor flow rate; ξ – is the compression ratio.

Based on this relationship, we obtain the following coefficients in Formula 1: a = –0.0453; b = 0.894.

Conducting and processing the results of a numerical experiment

The design scheme of the system designed to obtain temperatures below 120 K is shown in Figure 3. The system consists of a TAG 2513Z compressor (Compr_1), an air heat exchanger for overheating relief (Cooler_1), a heat recovery exchanger (Cooler_2- Heater_1), a phase separator (Flesh_4), a first throttle valve (Velve_1), a mixer (Mixer_1), a main heat exchanger (Cooler_3-Heater_13), a main throttle valve (Velve_2) and an evaporator (Heater_0).

As an objective function for optimizing the operation of the plant, the maximum cooling capacity at a temperature level of 120 K can be achieved using the TAG 2513Z compressor manufactured by Tecumseh. The following parameters were selected as the variables: concentrations of nitrogen, methane, ethane, and propane in the mixture on which the plant operates, compressor discharge pressure, compressor suction pressure, temperature at the inlet to the phase separator and temperature of the mixture before the main throttle.

The content of the fifth component of the mixture, isobutane, was determined from the material balance of the mixture.

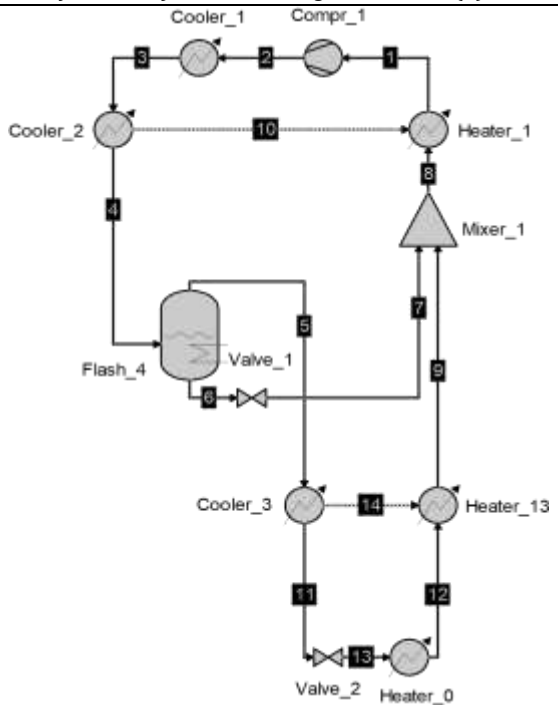


Fig. 3. Design scheme of the refrigeration unit

To optimize such a refrigeration machine, a three-level, eight-factor numerical experiment plan was drawn up [20–24]. The ultimate goal of the numerical experiment is to obtain an analytical dependence of the refrigeration capacity of the unit on eight parameters (factors). The list of natural and coded levels of the factorial experiment is given in Table 1. The coded values of the parameters to be varied are: –1, 0, 1.

Table 1

Natural and coded levels of the factorial experiment

№	Name of the factor	Natural value	Coded value
1	Compressor discharge pressure, bar	14	–1
		16	0
		18	1
2	Nitrogen content (molar fraction)	9	–1
		10	0
		11	1
3	Methane content (molar fraction)	47	–1
		48	0
		49	1
№	Name of the factor	Natural value	Coded value
4	Ethane content (molar fraction)	10	–1
		12	0
		14	1
5	Propane content (molar fraction)	3	–1
		4	0
		5	1
6	Compressor suction pressure, bar	2.0	–1
		2.2	0
		2.4	1
7	Temperature at the inlet to the separator, K	288	–1
		289	0
		290	1
8	Temperature before the main throttle, K	134	–1
		135	0
		136	1

The cooling capacity of the plant at a temperature level of 120 K was calculated in the COCO ChemSep program at the same mass flow rate of the mixture – 100 g/s.

Knowing the dependence of the TAG 2513Z compressor's volumetric flow rate on the compression ratio and the gas density at the compressor suction, it is easy to calculate the cooling capacity of the system when working with the TAG 2513Z compressor.

The plan of the multivariate numerical experiment is presented in Table 2.

Table 2

Numerical experiment planning matrix

№	Conditional level of the factor								
	1	2	3	4	5	6	7	8	R,W
1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	105.0
2	1	–1	–1	1	1	1	1	1	108.3
3	0	0	–1	1	0	0	0	–1	132.7
4	1	0	–1	–1	–1	1	1	1	145.9
5	–1	1	–1	1	0	–1	–1	1	113.1
6	0	1	–1	–1	1	0	0	1	145.1
7	0	–1	0	0	0	1	–1	–1	142.5
8	1	–1	0	1	1	–1	0	0	122.0
9	–1	0	0	0	1	0	1	1	132.1
10	0	0	0	1	–1	1	–1	1	142.8
11	–1	1	0	1	0	0	–1	–1	128.9
12	1	1	0	0	–1	–1	0	–1	115.1
13	–1	–1	1	–1	–1	1	0	0	132.5
14	0	–1	1	0	0	–1	1	0	119.1
15	–1	0	1	0	1	1	0	0	143.3
16	1	0	1	–1	0	0	–1	–1	133.8
17	0	1	1	–1	1	–1	1	0	120.2
18	1	1	1	0	–1	0	–1	0	132.3

In total, eighteen calculations of the plant layout were performed with different values of the eight factors varied. The cooling capacity of the unit recalculated taking into account the actual compressor volume flow rate, is shown in the last column of Table 2.

This is the result of the numerical experiment.

The results of the cooling capacity calculations on a mixture of 5 components were processed to obtain an analytical dependence of the cooling capacity of the unit on the eight varied factors.

We will look for this analytical function of eight independent parameters as a sum of functions, each of which depends on only one factor:

$$R = \sum_{i=1}^{8} f_i(x), \qquad (2)$$

where

$$f_i(x) = a_i x^2 + b_i x + c_i \qquad (3)$$

When processing the results of the numerical experiment, the average value of the results of the numerical experiments in which this variable took the same value was found for each factor:

$$f_i\left(x^{-1}\right) = \frac{\sum R_j^{-1}}{6}; \qquad f_i\left(x^{0}\right) = \frac{\sum R_j^{0}}{6};$$

$$f_i\left(x^{+1}\right) = \frac{\sum R_j^{+1}}{6}; \qquad (4)$$

Then, using the three points obtained for each variable, a second–degree polynomial was built. For this purpose, the Lagrange interpolation formula was used:

$$f_i(x) = \left[\frac{f_i\left(x^{-1}\right)}{2} - f_i\left(x^{0}\right) + \frac{f_i\left(x^{+1}\right)}{2}\right]x^2 + \left[\frac{f_i\left(x^{+1}\right)}{2} - \frac{f_i\left(x^{-1}\right)}{2}\right]x + f_0. \qquad (5)$$

To simplify the calculations, we introduce new variables:

$$a_i = \left[\frac{f_i\left(x^{-1}\right)}{2} - f_i\left(x^{0}\right) + \frac{f_i\left(x^{+1}\right)}{2}\right]; \qquad b_i = \left[\frac{f_i\left(x^{+1}\right)}{2} - \frac{f_i\left(x^{-1}\right)}{2}\right]. \qquad (6)$$

Thus, as a result of processing the results of the numerical experiment, an analytical expression was obtained that approximates the behavior of the refrigeration unit depending on the eight

varying parameters. This made it possible to find the optimal mode of operation of the refrigeration machine, which achieves maximum cooling capacity.

Figure 4 shows a histogram that gives a visual representation of the error of the analytical expression for estimating the cooling capacity of the unit.

As you can see from the histogram above, the agreement between the predicted values of the function and its true value is satisfactory.

The maximum cooling capacity of the system that can be achieved with the TAG 2513Z compressor is calculated using the formula:

$$R_{\max} = \sum_{8} \left\{ a_i \left(\frac{b_i}{2a_i} \right)^2 + b_i \left(\frac{b_i}{2a_i} \right) \right\}, \qquad (7)$$

where $\left(-\frac{b_i}{2a_i} \right)$ is the optimal value of the *i*–th coded parameter at which the maximum cooling capacity is achieved.

The predicted cooling capacity of the unit was 150.6 W. Substituting the optimal operating parameters of the refrigeration unit into the COCO ChemSep® program yields a cooling capacity of 147.7 W. This is higher than any of the cooling capacity values obtained in the variant calculations (see Table 2).

Table 3 shows the results of the refrigeration unit optimization.

Table 3

Optimization results of a refrigeration system based on the TAG 2513Z compressor

№	Name of the factor	Natural value	Coded value
1	Compressor discharge pressure, bar	16.03 bar	0.01
2	Nitrogen content (molar fraction)	10.1 %	0.07
3	Methane content (molar fraction)	48.5 %	0.48
4	Ethane content (molar fraction)	11.1 %	–0.45
5	Propane content (molar fraction)	4.0 %	0.00
6	Compressor suction pressure, bar	2.35 bar	0.74
7	Temperature at the inlet to the separator, K	288.9 K	–0.13
8	Temperature before the main throttle, K	136.8 K	1.85

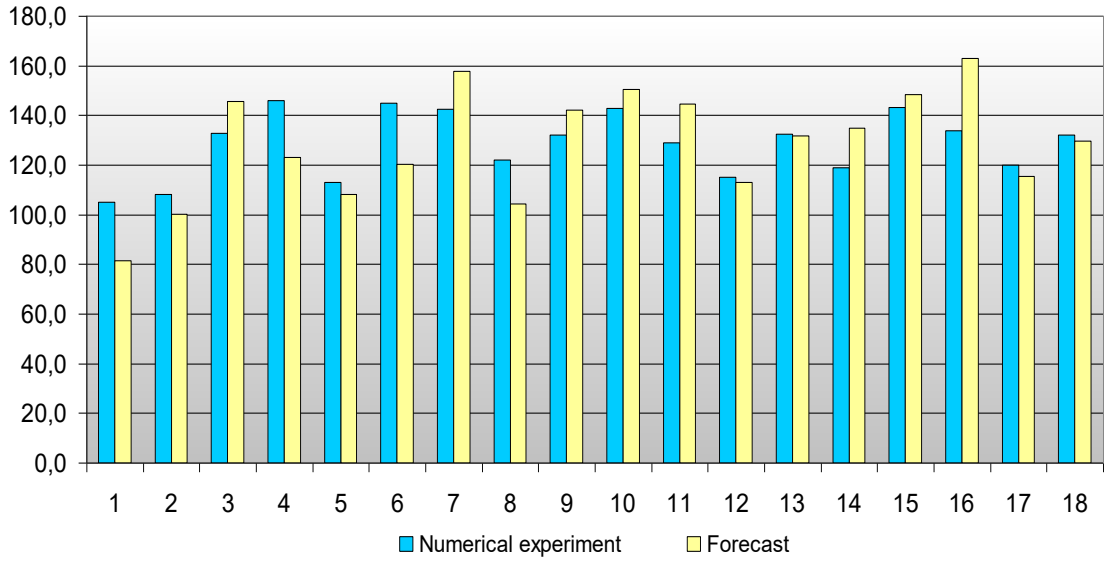


Fig. 4. Comparison of the cooling capacity of the unit calculated by the analytical expression and the results of the numerical experiment.

By processing the results of numerical experiments, the optimal operating parameters of the refrigeration unit based on the TAG 2513Z compressor were found. The optimal operating mode of the unit was as follows: suction pressure – 2.35 bar, discharge pressure – 16.03 bar, working fluid concentration: nitrogen – 10.1 %, methane – 48.5 %, ethane – 11.1 %, propane – 4.0 %, isobutene – 26.3 %; the temperature at the inlet to the phase separator – 288.9 K, temperature before the main throttle – 136.8 K. In this operating mode,

the maximum cooling capacity of the unit is achieved, which is 147.7 W.

Conclusions

During the multivariate numerical experiment, the values of the optimization parameters were selected. At the optimal operating mode of the refrigeration unit, the suction pressure is 2.35 bars and the discharge pressure is 16.03 bars. With the optimal composition of the working substance, the maximum cooling capacity of 147.7 W with energy consumption by the compressor of 2.36 kW is achieved.

References

[1] Boiarski, M., Brodianski, V., Longsworth, R. (1998). Retrospective of Mixed-Refrigerant technology and modern status of cryocoolers based on one-stage, oil-lubricated compressors. *Advances in Cryogenic Engineering.* 43, 1701–1708.

[2] Little, W. A. (1998). Kleemenko cycle coolers: Low cost refrigeration at cryogenic temperatures. *Proceedings of IECE17,* l–9.

[3] Alexeev, A., Quack, H., Haberstroh Ch. (1998). Further development of a mixed gas Joule-Thomson refrigerator. *Advances in Cryogenic Engineering,* 43B, 1667–1674.

[4] Luo, E.C., Gong ,M.Q., Zhou, Y. (2000). The research and development of cryogenic mixed-refrigerant Joule-Thomson cryocoolers in CL/CAS. *Advances in Cryogenic Engineering,* 45, 299–306.

[5] Sreenivas, B., Nayak, H.G., Venkatarathnam, G. (2017). Relationship between composition of mixture charged and that in circulation in an auto refrigerant cascade and a JT refrigerator operating in liquid refrigerant supply mode. *Cryogenics*, 81, 42–46.

[6] Bai, T., Yan, G., Yu, J. L. (2019). Experimental investigation on the concentration distributionbehaviors of mixture in an ejector enhanced auto-cascade refrigeration system. *International Journal of Refrigeration*, 99, 145–152.

[7] Chen, Q., Hwang, Y., Yan, G. (2019). Theoretical investigation on the performance of an ejector enhanced refrigeration cycle using hydrocarbon mixture R290/R600a. *Applied Thermal Engineering*, 114456.

[8] Bai. T., Li, D., Xie, H. (2020). Experimental research on a Joule-Thomson refrigerationcycle with mixture R170/R290 for -60℃ low-temperature freezer. *Applied Thermal Engineering*, *186*(02), 116–476.

[9] Chen, Q., Yan, G., Yu, J. (2021). Experimental research on the concentration distributioncharacteristics of dual-temperature refrigeration system using R290/R600a based onseparation condensation. *International Journal of Refrigeration*, 131, 244–253 https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.06.024

[10] Abas, N., Kalair, A.R., Khan, N., Haider, A., Saleem, Z., Saleem, M.S. (2018). Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 557–569.

[11] Harby, K. (2017). Hydrocarbons and their mixtures as alternatives to environmental unfriendly halogenated refrigerants: An updated overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 1247–1264.

[12] Fatouh, M., Abou-Ziyan, H. (2018). Energy and exergy analysis of a household refrigerator using a binary hydrocarbon mixture in tropical environment–Effects of refrigerant charge and capillary length. *Applied Thermal Engineering*, 145, 14–26.

[13] Gong, M.Q. (2000). Optimum composition calculation for multicomponent cryogenic mixture used in Joule-Thomson refrigerators. *Advances in Cryogenic Engineering,* 45, 283–290.

[14] Narasimhan, L. N., Venkatarathnam, G. (2011). Effect of mixture composition and hardware on the performance of a single stage JT refrigerator. *Cryogenics*, 51, 446–451.

[15] Rajapaksha, L. (2007). Influence of special attributes of zeotropic refrigerant mixtures on design and operation of vapor compression refrigeration and heat pump systems. *Energy Conversion and Management*, 48, 539–545.

[16] Reddy, R. K., Murthy, S. S., Venkatarathnam, G. (2010). Relationship between the cooldown characteristics of J–T refrigerators and mixturecomposition. *Cryogenics*, 50, 421–425.

[17] Venkatarathnam, G., Mokashi, G., Murthy, S.S. (1996). Occurrence of pinch points incondensers and evaporators for zeotropic refrigerant mixtures. *InternationalJournal of Refrigeration*, 19, 361-368.

[18] Xu, X.W., Liu, J.P., Jiang, C.S., Cao, L. (2013). The correlation between mixed refrigerant composition and ambient conditions in the PRICO LNG process. *Applied Energy*, 102, 1127–1136.

[19] Technical characteristics of the TAG 2513 Z compressor manufactured by "Tecumseh": https://www.tecumseh.com/globalassets/media/north-america/files/marketing-brochures/tecumseh-ag-compressor-information-package-14-09-01-en.pdf

[20] Montgomery, D. C. (2019). Design and analysis of experiments (10th ed.). *John Wiley& Sons*.

[21] Perez, Jose A., et. al. (2007). Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *82*(10), 929–938.

[22] Kacker R. N., Kuhn D. R., Lei Yu, SimosD. E. (2021). Factorials Experiments, Covering Arrays, and Combinatorial. *Mathematics in Computer Science*, https://doi.org/10.1007/s11786-021-00502-7

[23] Oliveira M., Lima V. M. M., Yamashita S. M. P. S., Portella A. C.F. (2018). Experimental Planning Factorial: A brief Review. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science, 5*(6), 166–177. https://dx.doi.org/10.22161/ijaers.5.6.28

[24] Ahmed, R., Mahadzir, S., Erniza Mohammad Rozali, N., Biswas, K., Matovu, F., Ahmed, K. (2021). Artificial intelligence techniques in refrigeration system modelling and optimization: A multi-disciplinary review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101488. doi:10.1016/j.seta.2021.101488

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 376-384

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 643.33:547.128

METHOD FOR CALCULATING THE DISSIPATION ENERGY DURING THE FLOW OF GENERALIZED-DISPLACED FLUID IN THE CHANNELS OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT

Eduard V. Biletsky[1], Elena V. Petrenko[*2], Dmitrij P. Semeniuk[2]

[1] National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

[2] State Biotechnological University, 44 Alchevskih str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Received 11 April 2023; accepted 17 June 2023; available online 25 July 2023

Abstract

This paper considers the problem of determining the dissipation energy during the flow of a generalized-displaced fluid in the channels of technological equipment. It is known that during the flow of highly viscous non-Newtonian fluids, the problem of heating this substance arises. This is primarily due to the fact that during the transportation of the material, the dissipation mechanism takes place, which leads to overheating of the material. In its turn, this affects the changes in the physical and chemical properties of the material and the technical and economic indicators of the corresponding equipment. We propose a method for calculating the dissipation energy during the flow of a generalized-displaced fluid in the channels of screw machines. To solve this problem, we used the superposition method to construct fields of larger dimensions from fields of smaller dimensions with different boundary conditions. A channel of flat and rectangular shape is considered. Fluid movement is carried out in the longitudinal and longitudinal-transverse directions of the channel. To calculate the amount of energy dissipation of a generalized-displaced fluid, it is necessary to first divide the channel sections into sections with different expressions for the flow rate. At the same time, each of the subareas consists of two curvilinear triangles and one rectangle. The mandatory steps of the calculations are the breakdown of the rectangle of the cross section of the straight channel, and the calculation of the integrals from the derivatives of the velocity. The proposed method allows to calculate the energy of dissipative heat generation when calculating the optimal parameters of technological equipment.

Keywords: fluid; generalized-displaced; dissipation; flow; channel; calculation.

МЕТОД ОБЧИСЛЕННЯ ЕНЕРГІЇ ДИСИПАЦІЇ ПРИ ТЕЧІЇ УЗАГАЛЬНЕНО-ЗРУШЕНОЇ РІДИНИ У КАНАЛАХ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Едуард В. Білецький[1], Олена В. Петренко[2], Дмитро П. Семенюк[3]

[1]Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна

[2] Державний біотехнологічний університет, вул. Алчевських, 44, Харків 61002, Україна

Анотація

У даній роботі розглянуто проблему визначення енергії дисипації під час течії узагальнено-зрушеної рідини у канал технологічного обладнання. Пропонується метод обчислення енергії дисипації під час течії узагальнено-зрушеної рідини в каналах шнекових машин. Для розв'язання даної задачі застосовано метод суперпозиції. Розглядається канал пласкої та прямокутної форми. Рух рідини здійснюється у поздовжньо та поздовжньо-поперечних напрямках каналу. Для обчислення величини енергії дисипації попередньо необхідно провести розбивку перетинів каналів на відповідні ділянки з різними виразами для швидкості течії. Розбивка прямокутника перетину прямого каналу та обчислення інтегралів від похідних швидкості є обов'язковими етапами розрахунків. Запропонований метод дозволяє обчислити енергію дисипативного тепловиділення в процесі розрахунку оптимальних параметрів технологічного обладнання.

Ключові слова: рідина; узагальнено-зрушена; дисипація; течія; канал; обчислення.

**Corresponding author: e-mail address: elenalion71@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.277115

Introduction

Thermal processes are the most common processes in chemical and food technologies [1–3]. Today, many scientific works describe the heat transfer of Newtonian fluids [4–5]. But there are quite a lot of chemical compounds (polymers, plastics, construction mixtures) and food products (chocolate, flour, confectionery) that belong to multicomponent systems that have a relatively high viscosity and a non-linear nature of the flow, these are the so-called non-Newtonian fluids [6–7].

To assess the structural and mechanical properties, it is necessary to know the type of structure, the dependence of stress on the displacement rate, as well as the amount of dissipation [8].

It is known that during its motion, a non-Newtonian fluid loses part of its energy, which turns into dissipative heat [9]. Knowledge of the amount of dissipation makes it possible to select technological equipment with the best power reserve, thereby reducing production costs [10].

Analysis of recent research and publications. The class of non-Newtonian fluids is very broad. It includes various media that have a certain degree of elasticity, their internal energy may depend on deformations; and the equation of state contains independent kinematic parameters [11].

An important example of non-Newtonian rheology are materials whose behavior is modeled by a non-Newtonian fluid, the viscosity of which depends on the shear rate, for example: polymers with fillers, gels, sols, macromolecular solutions [12].

From the analysis of the technical literature, it can be concluded that among the variety of non-Newtonian fluids, representatives of three classes are the most common: Bingham, generalized-displaced, and graded fluids [13]. By the term "generalized-displaced fluids" we mean fluids whose viscosity depends on the rate of displacement in an arbitrary way [14]. In practice, taking into account the rheological features of the material is often reduced to an equation that relates viscosity to velocity gradients [15].

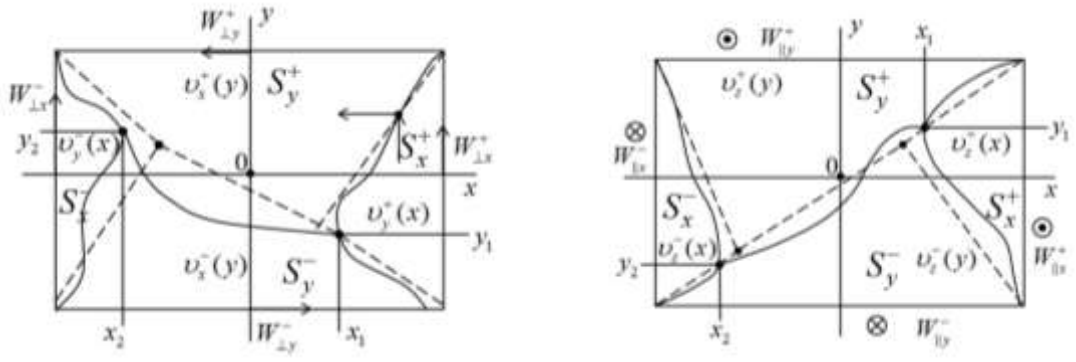
In the works of the authors [16–17] it is shown that when using various materials close in their physical properties to non-Newtonian fluids, they face a problem related to the dissipation of mechanical energy. High dynamic viscosity causes the dissipation of mechanical energy, which in turn leads to overheating of the material even at relatively low feed rates [18–20].

It is known that during the flow of non-Newtonian fluids with high viscosity in a straight channel, part of the energy is transformed into dissipative heat [21–22]. The paper [23] shows that the source of dissipative heat release is included in the heat exchange equation as a separate term. In [24–26], a method for determining the amount of dissipation during the flow of a viscoplastic fluid is proposed.

Results of the research and their discussion

In this work, we consider the flow of a generalized-displaced fluid. The movement of fluid is carried out in the longitudinal and longitudinal-transverse directions of the channel of flat and rectangular shape. To calculate the amount of energy dissipation of a generalized-displaced fluid, it is necessary to first divide the channel sections into corresponding sections with different expressions for the flow rate, this was discussed in detail in works [27–28].

The breakdown of flat and rectangular channels is presented in the figure, the breakdown elements are indicated by values $S_y^{\pm}$, $S_x^{\pm}$. To shorten the entries [29], different types of flow, which are correlated with their corresponding subareas of breakdowns, can be written in the form of equations, which will be given below.



a **b**

Fig. Split of the rectangular channel and linearization of the split
a – for cross-sectional flow; b – for longitudinal flow

The breakdown of the rectangle of the cross section of the straight channel and the calculation of the integrals from the derivatives of the velocity are mandatory stages of the calculations. For a viscoplastic fluid only the part of the cross section of the channel [24] that lies outside the solid core contributes to the dissipation, but the generalized-displaced fluid has fluidity over the entire cross section of the channel [10]. If cubic polynomials arise when performing integrations from the derivatives of the flow velocity for a viscoplastic fluid, and the integration itself is performed without difficulty, then when integrating the derivatives of the velocity of a generalized-displaced fluid, certain transformations must be performed, which are given in this paper.

These transformations are listed in sequence below. In the case of flat longitudinal flow, the amount of dissipation applied to the cross section of the channel has the following form:

$$\dot{E} = \iint ds^{+}\left(\frac{\partial \upsilon^{+}}{\partial y}\right)_{\mu}^{2} + \iint ds^{-}\left(\frac{\partial \upsilon^{-}}{\partial y}\right)^{2}\mu; \qquad \mu = \alpha + \beta\left|\frac{\partial \upsilon^{\pm}}{\partial y}\right|, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \upsilon^{\pm}}{\partial y} = \mp\frac{\alpha}{2\beta} + \left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2} \pm \frac{y-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}, \tag{2}$$

where $\dot{E}$ – dissipation on the intersection of flat channel, J/m^3.

α and β – constants, the values of which are determined either experimentally or as a result of piecewise linear approximation of the graph of the function $\mu = \mu(I_2)$, we considered this in detail in works [10; 27].

If we substitute the second expression into the first, taking into account the expression for viscosity μ, it turns out that the value $\dot{E}$ takes the following form:

$$\dot{E} = \int_{-h}^{y^*} dy\left\{\alpha\left(\frac{\partial \upsilon^{-}}{\partial y}\right)^2 + \beta\left|\frac{\partial \upsilon^{-}}{\partial y}\right|\left(\frac{\partial \upsilon^{-}}{\partial y}\right)^2\right\} + \int_{y^*}^{h} dy\left\{\alpha\left(\frac{\partial \upsilon^{+}}{\partial y}\right)^2 + \beta\left|\frac{\partial \upsilon^{+}}{\partial y}\right|\left(\frac{\partial \upsilon^{+}}{\partial y}\right)^2\right\} \tag{3}$$

It follows from the last expression that it is necessary to be able to calculate integrals of this type:

$$\int\left(\frac{\partial \upsilon^{\pm}}{\partial y}\right)^m dy = \int dy\left\{\pm\left[\frac{\alpha^2}{4\beta^2} \pm \frac{y-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right]^{1/2} \mp \frac{\alpha}{2\beta}\right\}^m, \tag{4}$$

where m – 2, 3.

The base of the exponent must always be positive, because if $y^* \le y \le h$, then the sum of values in square brackets is greater than zero everywhere, except for $y = y^*$ where it equals zero. If $h \le y \le y^*$, then the same conditions apply. To calculate a power expression, we need to make the following change of variable:

$$\mp\frac{\alpha}{2\beta} \pm \left[\frac{\alpha^2}{4\beta^2} \pm \frac{y-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right]^{1/2} = \mp\frac{\alpha}{2\beta} + \omega^{\pm}; \tag{5}$$

$$\pm\frac{1}{\beta}\frac{dP}{dz} = 2\omega^{\pm}d\omega^{\pm}. \tag{6}$$

With the help of this change of variables, the integrals of degrees of derivatives can be numerically calculated. First, the integral from the lower branch in the interval from --h to y^* is considered, while the following result has place:

$$\int_{-h}^{y^*} d\omega^{-}\frac{2\beta}{dP/dz}\omega^{-}\left(\frac{\alpha}{2\beta} - \omega^{-}\right)^m = \frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\int_{-h}^{y^*}\left(\frac{\alpha}{2\beta} - \omega^{-}\right)^{m+1} d\omega^{-} - \frac{2\beta}{dP/dz}\int_{-h}^{y^*}\left(\frac{\alpha}{2\beta} - \omega^{-}\right)^m d\omega^{-} \times \frac{\alpha}{2\beta} = \tag{7}$$

$$= \left\{\frac{2\beta}{dP/dz}\left(\frac{\alpha}{2\beta} - \omega^{-}\right)^{m+2}\frac{2}{m+2} - \frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\frac{\alpha}{2\beta}\left(\frac{\alpha}{2\beta} - \omega^{-}\right)^{m+1}\cdot\frac{1}{m+1}\right\}\Bigg|_{-h}^{y^*}.$$

After substituting the limits of integration and performing some simple transformations, we get the following final result:

$$\int_{-h}^{y^*} dy\left(\frac{\partial \upsilon^{-}}{\partial y}\right)^m = \frac{1}{m+1}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta} - \left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2} + \frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^{m+2} - \tag{8}$$

$$-\frac{1}{m+2}\cdot\frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta} - \left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2} + \frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^{m+1}.$$

A similar calculation of the integral of the velocity derivative in the interval from y^* to $+h$ leads to the following result:

$$\int_{y^*}^{h} d\omega^+ \frac{2\beta}{dP/dz}\omega^+\left(-\frac{\alpha}{2\beta}+\omega^+\right)^m = \frac{2\beta}{dP/dz}\int_{y^*}^{h}\left(-\frac{\alpha}{2\beta}+\omega^+\right)^{m+1} d\omega^+ + \frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\frac{\alpha}{2\beta}\int_{y^*}^{h}\left(-\frac{\alpha}{2\beta}+\omega^+\right)^m d\omega^+ = \tag{9}$$

$$= \left\{\frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\frac{1}{m+2}\cdot\left(\omega^+-\frac{\alpha}{2\beta}\right)^{m+2} + \frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\frac{\alpha}{2\beta}\cdot\frac{1}{m+1}\cdot\left(\omega^+-\frac{\alpha}{2\beta}\right)^{m+1}\right\}\Bigg|_{y^*}^{h}.$$

After substituting the integration boundaries and performing simple transformations, we get the following final result:

$$\int_{y^*}^{h} dy\left(\frac{\partial\upsilon^+}{\partial y}\right)^m = \frac{1}{m+2}\cdot\frac{2\beta}{dP/dz}\left[\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}-\frac{\alpha}{2\beta}\right]^{m+2} + \tag{10}$$

$$+\frac{1}{m+1}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}-\frac{\alpha}{2\beta}\right]^{m+1}.$$

Now we need to place (8) and (10) in (3), setting *m*=2 and *m*=3. As a result, for the corresponding integrals, we obtain:

$$\int_{-h^*}^{y^*} dy\left(\frac{\partial\upsilon^-}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{3}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^3 - \frac{1}{4}\frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^4; \tag{11}$$

$$\int_{y^*}^{h} dy\left(\frac{\partial\upsilon^-}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{3}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}-\frac{\alpha}{2\beta}\right]^3 + \frac{1}{4}\frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\left[\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}-\frac{\alpha}{2\beta}\right]^4; \tag{12}$$

$$\int_{-h^*}^{y^*} dy\left(\frac{\partial\upsilon^-}{\partial y}\right)^3 = \frac{1}{4}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^4 - \frac{1}{5}\frac{2\beta}{dP/dz}\times \tag{13}$$

$$\times\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^5;$$

$$\int_{y^*}^{h} dy\left(\frac{\partial\upsilon+}{\partial y}\right)^3 = \frac{1}{4}\cdot\frac{\alpha}{dP/dz}\cdot\left[-\frac{\alpha}{2\beta}+\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^4 + \frac{1}{5}\frac{2\beta}{dP/dz}\times \tag{14}$$

$$\times\left[\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}-\frac{\alpha}{2\beta}\right]^5$$

Substitution (11)...(14) in (3) gives an expression for determining the energy dissipation of the generalized-displaced flow. The compact notation of this expression is the following power form:

$$\dot{E} = \frac{1}{3}\frac{\alpha^2}{dP/dz}\left(W_{\square y}^{+3}+W_{\square y}^{-3}\right)+\frac{3}{4}\frac{\alpha\beta}{dP/dz}\left(W_{\square y}^{+4}+W_{\square y}^{-4}\right)-\frac{2}{5}\frac{\beta^2}{dP/dz}\left(W_{\square y}^{-5}-W_{\square y}^{+5}\right), \tag{15}$$

$$w^{\pm} = \mp\frac{\alpha}{2\beta}\pm\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h\mp y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}. \tag{16}$$

Next, the case of flat longitudinal-transverse flow is considered. When calculating the dissipation energy of this type of flow, it is necessary to calculate the following integral:

$$\dot{E} = \int_{-h}^{+h} dy\left\{\alpha\left[\left(\frac{\partial\upsilon_z}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\upsilon_x}{\partial y}\right)^2\right]+\beta\left[\left(\frac{\partial\upsilon_z}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\upsilon_x}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}\right\}. \tag{17}$$

The first integral of the terms with the factor α is reduced to the sum of the integrals that were calculated for a flat longitudinal flow.

The second integral is impossible to calculate in the obvious way. In addition, different derivatives are calculated in different intervals due to the fact that the values y_z^* and y_x^* are not equal to each other.

If we consider the integral with factor β it should be taken into account that the expressions for the velocities $\upsilon_z(y)$ and $\upsilon_x(y)$ actually depend not on α and β, but on α_z, β_z and α_x, β_x correspondingly. Expression of these values through α i β is shown in the work [10].

To perform the integration of the second integral, we should first determine which of the values y_z^* and y_x^* is bigger. Their specific ratio is not important for further construction; therefore, it is further assumed that $y_x^* < y_z^*$. In a general consideration, the following representations hold for the indicated inequality, as well as for the opposite one:

$$\int_{-h}^{+h} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}=\int_{-h}^{y_x^*} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}+ \tag{18}$$

$$+\int_{y_x^*}^{y_z^*} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}+\int_{y_z}^{+h} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}.$$

$$\int_{y_x^*}^{+h} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}=\int_{-h}^{y_z^*} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}+ \tag{19}$$

$$+\int_{y_z^*}^{y_x^*} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}+\int_{y_x^*}^{+h} dy\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}.$$

Next, in the same way as it is done for a purely longitudinal plane flow, we should enter the variables $W_{\square y}^{\pm}$ and $W_{\perp x}^{\pm}$ according to the following rules:

$$W_{\square y}^{\pm}=\left(\frac{\alpha_z^2}{4\beta_z^2}\pm\frac{y-y_z^*}{\beta_z}\frac{\partial P}{\partial z}\right)^{1/2};\qquad W_{\perp x}^{\pm}=\left(\frac{\alpha_x^2}{4\beta_x^2}\pm\frac{y-y_x^*}{\beta_x}\frac{\partial P}{\partial x}\right)^{1/2}. \tag{20}$$

In both cases (18) and (19), it is necessary to be able to calculate integrals of this type in the specified intervals:

$$\int dy\left\{\left[\mp\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{\pm}\right]^2+\left[\mp\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{\pm}\right]^2\right\}^{3/2}. \tag{21}$$

Neglecting accuracy, the integrand can be represented as a linear combination of powers of expressions in square brackets. At the same time, based on the results of calculations for a flat longitudinal flow, it is possible to note that cubic expressions must necessarily be present in this linear combination. Further, bearing in mind that the coefficients of the linear combination are easy to determine using the value of the complete integrand expression (21) at the points $y=\pm h$, $y=y_z^*$, $y=y_x^*$, the integrand expression is presented in the form:

$$\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}\approx c_1\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^3+c_2\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^3+c_3\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^2+c_4\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^2, \tag{22}$$

$$\left[\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^2\right]^{3/2}\approx c_1'\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^3+c_2'\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^3+c_3'\left(\frac{\partial \upsilon_z^{\pm}}{\partial y}\right)^2+c_4'\left(\frac{\partial \upsilon_x^{\pm}}{\partial y}\right)^2. \tag{23}$$

where constants c_i and c_i', $i=1\div 4$ somewhat different from each other.

A more accurate and correct representation for the left part of (22) and (23) should include six constants and in addition to the cubic, should contain second- and first-degree derivatives of the velocities. But in this case, the determination of these constants requires a system of linear equations of the sixth order, for which specific

expressions for the constants $c_i\left(i=1\div 6\right)$ are extremely cumbersome. Bearing in mind that the general case can always be solved numerically, the case with four constants is considered next. For concreteness, the case of expansion of expression (22) is chosen, while it should be noted that case (23) is no different from it. To increase the accuracy, it is possible to separately solve the systems of equations (22) and (23) twice for c_i and c_i', and then take their average arithmetic sum $\left(c_i+c_i'\right)/2$.

Representations (22) and (23) reduce the problem of integration (18) and (19) to an already solved problem about a flat longitudinal flow.

Finding the coefficients $c_{1\ldots}c_4 c_1 \ldots c_4$ leads to the following equations at the points $y=\pm h$:

$$\left\{\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(h)\right]^2+\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{\pm}(h)\right]^2\right\}^{3/2}=c_1\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(h)\right]^3+ \tag{24}$$

$$+c_2\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{\pm}(h)\right]^3+c_3\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(h)\right]^2+c_4\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{\pm}(h)\right]^2.$$

$$\left\{\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(-h)\right]^2+\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}(-h)\right]^2\right\}^{3/2}=c_1\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(-h)\right]^3+ \tag{25}$$

$$+c_2\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}(-h)\right]^3+c_3\left[-\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{+}(-h)\right]^2+c_4\left[-\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}(-h)\right]^2.$$

The following equations are obtained at points $y=y_z^*$ and $y=y_x^*$:

$$\left[\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}\left(y_z^*\right)\right]^3=c_2\left[\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}\left(y_z^*\right)\right]^3+c_4\left[\frac{\alpha_x}{2\beta_x}+W_{\perp x}^{+}\left(y_z^*\right)\right]^2.; \tag{26}$$

$$\left[\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{-}\left(y_x^*\right)\right]^3=c_1\left[\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{-}\left(y_x^*\right)\right]^3+c_4\left[\frac{\alpha_z}{2\beta_z}+W_{\square y}^{-}\left(y_x^*\right)\right]^2. \tag{27}$$

Any pair of constants can easily be excluded from the recent equations so that the entire system of equations is reduced to a system of equations of the second order. To shorten the record, it is useful to enter the following abbreviations:

$$\begin{aligned}&[h]_z\equiv\tilde{a}; && [-h]\equiv\tilde{d};\\ &[-h]_z\equiv\tilde{b}; && \left[y_x^*\right]\equiv\tilde{e};\\ &[h]_x\equiv\tilde{c}; && \left[y_z^*\right]\equiv\tilde{f}.\end{aligned} \tag{28}$$

In formulas (24)–(27), the notation of the corresponding values is given in square brackets.

It should be emphasized that these notations are effective only when solving the system of equations (24)–(27). The system of equations can be rewritten using (28) in the following short form:

$$\begin{aligned}&\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2}=\tilde{c}_1\tilde{a}^3+\tilde{c}_2\tilde{c}^3+\tilde{c}_3\tilde{a}^2+\tilde{c}_4\tilde{c}^2;\\ &\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2}=\tilde{c}_1\tilde{b}^3+\tilde{c}_2\tilde{d}^3+\tilde{c}_3\tilde{b}^2+\tilde{c}_4\tilde{d}^2;\\ &\tilde{f}^3=0+\tilde{c}_2\tilde{f}^3+0+\tilde{c}_4\tilde{f}^2;\\ &\tilde{e}^3=\tilde{c}_1\tilde{e}^3+0+\tilde{c}_3\tilde{e}^2+0.\end{aligned} \tag{29}$$

Except for constants $\tilde{c}_3$ and $\tilde{c}_4$ for $\tilde{c}_1$ and $\tilde{c}_2$ we get the following system of equations:

$$\begin{aligned}&\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2}-\tilde{a}^2\tilde{e}-\tilde{c}^2\tilde{f}=\tilde{c}_1\tilde{a}^2\left(\tilde{a}-\tilde{c}\right)+\tilde{c}_2\tilde{c}^2\left(\tilde{c}-\tilde{f}\right)\\ &\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2}-\tilde{b}^2\tilde{e}-\tilde{d}^2\tilde{f}=\tilde{c}_1\tilde{b}^2\left(\tilde{b}-\tilde{e}\right)+\tilde{c}_2\tilde{d}^2\left(\tilde{d}-\tilde{f}\right).\end{aligned} \tag{30}$$

If we omit intermediate cumbersome calculations for $\tilde{c}_1$ and $\tilde{c}_2$, the following solutions hold:

$$\tilde{c}_1 = \frac{\left[\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2} - \tilde{a}^2\tilde{e} - \tilde{c}^2\tilde{f}\right]\tilde{d}^2\left(\tilde{d}-\tilde{f}\right) - \left[\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2} - \tilde{b}^2\tilde{e} - \tilde{d}^2\tilde{f}\right]\tilde{c}^2\left(\tilde{c}-\tilde{f}\right)}{\tilde{a}^2\tilde{d}^2\left(\tilde{a}-\tilde{e}\right)\left(\tilde{d}-\tilde{f}\right) - \tilde{b}^2\tilde{c}^2\left(\tilde{b}-\tilde{e}\right)\left(\tilde{c}-\tilde{f}\right)}; \quad (31)$$

$$\tilde{c}_2 = \frac{\left[\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2} - \tilde{b}^2\tilde{e} - \tilde{d}^2\tilde{f}\right]\tilde{a}^2\left(\tilde{a}-\tilde{e}\right) - \left[\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2} - \tilde{a}^2\tilde{e} - \tilde{c}^2\tilde{f}\right]\tilde{b}^2\left(\tilde{b}-\tilde{e}\right)}{\tilde{a}^2\tilde{d}^2\left(\tilde{a}-\tilde{e}\right)\left(\tilde{d}-\tilde{f}\right) - \tilde{b}^2\tilde{c}^2\left(\tilde{b}-\tilde{e}\right)\left(\tilde{c}-\tilde{f}\right)}. \quad (32)$$

Constants $\tilde{c}_3$ and $\tilde{c}_4$ can be found from the relations of the following form:

$$\tilde{c}_3 = \tilde{e}\left(1-\tilde{c}_1\right), \qquad \tilde{c}_4 = \tilde{f}\left(1-\tilde{c}_2\right). \quad (33)$$

Next, it is necessary to determine the values $\tilde{c}_1' \ldots \tilde{c}_4'$ for expanding (24) and (25). The given system of equations is similar to (29) and takes the following form in notation (28):

$$\begin{aligned}
&\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2} = \tilde{c}_1'\tilde{a}^3 + \tilde{c}_2'\tilde{c}^3 + \tilde{c}_3'\tilde{a} + \tilde{c}_4'\tilde{c};\\
&\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2} = \tilde{c}_1'\tilde{b}^3 + \tilde{c}_2'\tilde{d}^3 + \tilde{c}_3'\tilde{b} + \tilde{c}_4'\tilde{d};\\
&\tilde{f}^3 = 0 + \tilde{c}_2'\tilde{f}^3 + 0 + \tilde{c}_4'\tilde{f};\\
&\tilde{e}^3 = \tilde{c}_1'\tilde{e}^3 + 0 + \tilde{c}_3'\tilde{e} + 0.
\end{aligned} \quad (34)$$

Next, it is necessary to carry out the same procedure as when solving the system of equations (29), that is, exclude $\tilde{c}_3'$ and $\tilde{c}_4'$. Omitting all intermediate calculations, the finished result looks like this:

$$\tilde{c}_1' = \frac{\left[\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2} - \tilde{a}\tilde{e}^2 - \tilde{c}\tilde{f}^2\right]\tilde{d}\left(\tilde{d}^2-\tilde{f}^2\right) - \left[\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2} - \tilde{b}\tilde{e}^2 - \tilde{d}\tilde{f}^2\right]\tilde{c}\left(\tilde{c}^2-\tilde{f}^2\right)}{\tilde{a}\tilde{d}\left(\tilde{a}^2-\tilde{e}^2\right)\left(\tilde{d}^2-\tilde{f}^2\right) - \tilde{b}\tilde{c}\left(\tilde{b}^2-\tilde{e}^2\right)\left(\tilde{c}^2-\tilde{f}^2\right)}; \quad (35)$$

$$\tilde{c}_2' = \frac{\left[\left(\tilde{b}^2+\tilde{d}^2\right)^{3/2} - \tilde{b}\tilde{e}^2 - \tilde{d}\tilde{f}^2\right]\tilde{a}\left(\tilde{a}^2-\tilde{e}^2\right) - \left[\left(\tilde{a}^2+\tilde{c}^2\right)^{3/2} - \tilde{a}\tilde{e}^2 - \tilde{c}\tilde{f}^2\right]\tilde{b}\left(\tilde{b}^2-\tilde{e}^2\right)}{\tilde{a}\tilde{d}\left(\tilde{a}^2-\tilde{e}^2\right)\left(\tilde{d}^2-\tilde{f}^2\right) - \tilde{b}\tilde{c}\left(\tilde{b}^2-\tilde{e}^2\right)\left(\tilde{c}^2-\tilde{f}^2\right)}; \quad (36)$$

$$\tilde{c}_3' = \tilde{e}^2\left(1-\tilde{c}_1\right); \qquad \tilde{c}_4' = \tilde{f}^2\left(1-\tilde{c}_2\right). \quad (37)$$

The values $\tilde{a}$, $\tilde{c}$, $\tilde{e}$, $\tilde{b}$, $\tilde{d}$, $\tilde{f}$ in (31), (32), (33), (35), (36) have expressions through the derivatives of the velocity components according to the following rules:

$$\tilde{a} = \frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}(h); \quad \tilde{c} = \frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}(h); \quad \tilde{e} = \frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\left(y_x^*\right); \qquad \text{condition } y_x^* \le y_z^*, \quad (38)$$

$$\tilde{b} = \frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}(-h); \quad \tilde{d} = \frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}(-h); \quad \tilde{f} = \frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}\left(y_z^*\right)$$

If the opposite inequality is fulfilled, then the following should be understood by $\tilde{e}$ and $\tilde{f}$:

$$\tilde{e} = \frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y}\left(y_x^*\right); \quad \tilde{f} = \frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}\left(y_z^*\right); \qquad \text{condition } y_z^* \le y_x^*. \quad (39)$$

where $\tilde{a}$, $\tilde{c}$, $\tilde{b}$, $\tilde{d}$ – have the same form as in (38).

In the future, taking into account the equations obtained above, it should be taken into account that the algorithm for calculating the dissipation energy for a flat longitudinal-transverse flow is based on the use of the algorithm for calculating the dissipation energy for a flat longitudinal flow.

Next, the longitudinal-transverse flow in a rectangular channel is considered. Let's turn to the diagram of the breakdown of the cross section of the channel for the longitudinal-transverse flow (see fig.), which has already been discussed in detail in works [10, 24, 29].

As can be seen from the figure, the longitudinal and transverse currents are constructed in such a way that in each element of the rectangular partition there is a longitudinal current with a derivative component, which includes a set of components $\partial \upsilon_{zi}/\partial x_k$, where $i,k = x,y$ and a transverse current with a derivative component with a set of components $\partial \upsilon_i^{\pm}/\partial x_k$, where

$i,k = x,y$. That is, all elements of the breakdown can be divided into two subsets. In one subset, each partition element corresponds to a pair of velocity derivatives along one coordinate, and in the other subset, each partition element corresponds to a pair of derivatives along different coordinates.

Given the above, the following pairs of derivatives arise for the first subset:

$$\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_x^+}{\partial y}; \qquad \frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_x^-}{\partial y}; \qquad \frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial x} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_y^+}{\partial x}; \qquad \frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial x} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_y^-}{\partial x}.$$

For the second subset, pairs of derivatives will include derivatives in different coordinates in the following pairs:

$$\frac{\partial \upsilon_z^+}{\partial y} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_y^+}{\partial x}; \qquad \frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y} \text{ and } \frac{\partial \upsilon_y^-}{\partial x} \text{ and so on.}$$

For all these combinations of derivatives, it is necessary to calculate integrals of the following form:

$$\iint dydx\left\{\left[\alpha+\beta\sqrt{\left(\frac{\partial \upsilon_i^\pm}{\partial x_k}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_j^\pm}{\partial x_k}\right)^2}\right]\cdot\left[\left(\frac{\partial \upsilon_i^\pm}{\partial x_k}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_j^\pm}{\partial x_k}\right)^2\right]\right\}; \tag{40}$$

$$\iint dydx\left\{\left[\alpha+\beta\sqrt{\left(\frac{\partial \upsilon_i^\pm}{\partial x_k}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_j^\pm}{\partial x_l}\right)^2}\right]\cdot\left[\left(\frac{\partial \upsilon_i^\pm}{\partial x_k}\right)^2+\left(\frac{\partial \upsilon_j^\pm}{\partial x_l}\right)^2\right]\right\}. \qquad k \neq l \tag{41}$$

For the integral (40), the calculation can be carried out in the same way as for the plane longitudinal-transverse flow, that is, by presenting the fractional degree of the sum of squares of the derivatives through the sum of whole degrees. In this case, the following values $y = \pm h, y_z^*, x = \pm a, y_z^*$, $y = \pm h, y_x^*$, $x = \pm a, x_y^*$ should be selected as location points.

Unlike the cases of longitudinal and longitudinal-transverse flow in the case under consideration, the integration is carried out along one of the coordinates to the border of the corresponding contour of the rectangle of the channel cross section into elements, and along the other coordinate within the specified limits. These limits are determined by the coordinates of the point of intersection of the contours of the breakdown limits and values $\pm a$, $\pm h$ (see figure).

As an example, below we consider the calculation of the integral for the degree of the derivative $\partial \upsilon_z / \partial y$ of the following form:

$$\int_{x_0}^{-a} dx \int_{-h}^{y^-(x)} \left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^m dy, \tag{42}$$

where *m* – 2, 3.

The result of the first integration looks like this:

$$\begin{aligned}\int_{-h}^{y^-(x)} dy\left(\frac{\partial \upsilon_z^-}{\partial y}\right)^m &= \left\{\frac{2\beta}{dP/dz}\cdot\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}-\frac{y^-(x)-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^{m+2}\times\right.\\ &\times\frac{1}{m+2}-\frac{\alpha}{dP/dz}\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}-\frac{y^-(x)-y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]-\\ &-\left\{\frac{2\beta}{dP/dz}\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^{m+2}\frac{1}{m+2}-\frac{\alpha}{dP/dz}\left[\frac{\alpha}{2\beta}-\left(\frac{\alpha^2}{4\beta^2}+\frac{h+y^*}{\beta}\frac{dP}{dz}\right)^{1/2}\right]^{m+1}\cdot\frac{1}{m+1}\right\}.\end{aligned} \tag{43}$$

where $y^-(x)$ – given function from x.

If we use the substitution (20), then the terms of the last expression, which includes the function $y^-(x)$ acquire a simple form for integration along the *x* coordinate only if $y^-(x)$ is a linear function. If the lines of the boundaries of the breakdown strongly deviate from straight lines, then the corresponding integrals can only be calculated numerically.

Conclusions

The proposed method allows to calculate the dissipation energy in the longitudinal and longitudinal-transverse directions of the flow of

the generalized-displaced fluid in the flat and rectangular channels of the technological equipment. The obtained equations make it possible to determine the temperatures of the working material in the channel and the coolant along the length of the flat and rectangular channels for various cases of heat exchange, the heat transfer coefficients of the flow of a generalized displaced fluid with an arbitrary distribution of velocity at the channel boundaries. This calculation algorithm can be used to calculate the dissipation energy of a power-law fluid. Knowledge of the numerical indicators of the energy of dissipative heat generation must be considered when calculating the optimal parameters of technological equipment. This leads to a new level of quality in the design of appropriate technological equipment, which allows to reduce energy consumption and material consumption.

References

[1] Berk, Z. (2009). *Food Process Engineering and Technology*. Israel. Elsevier Department of Biotechnology and Food Engineering Israel Institute of Technology.
[2] Harlamov S. (2013). [*Hydrodynamics and heat exchange: new trends and perspective modeling of internal flows*]. LAP LAMBERT Academic Publishing. (in Russian).
[3] Gale, M. (2009). *Mixing in Single Screw Extrusion.* USA: Smithers Rapra Press.
[4] Ulyev, L. M. (2016). [*Laminar flow in coaxial conical channels*]. Kharkiv. Ukraine: NTU "KhPI". (in Ukraine).
[5] Ferziger, J. Peric M. (2002) *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Berlin, Germany, Springer. (in English).
[6] Anandha, Rao M. (2014). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*: *Principles and Applications*. New York, USA: Imprint: Springer.
[7] Tanner, R. I. (2002). *Engineering Rheology*. New York, USA: Oxford University Press.
[8] Yahno, O. M. & Zhelyak, V. I. (1995). Hydraulics of non-Newtonian fluids. Educational manual. Kiev: Vischa shkola (in Ukrainian).
[9] Haldenwang, R., Slatter, P.T. and Chhabra, R.P. (2010) An experimental study of non-Newtonian fluid flow in rectangular flumes in laminar, transition and turbulent flow regimes. *Journal of the South African Institution of Civil Engineering*, 52(1), 11-19.
[10] 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).
[11] Astarita, Dzh., Marruchi, Dzh. (1978). [Fundamentals of the hydromechanics of non-Newtonian fluids]. Moscow: Mir (in Russian).
[12] Morrison, F.A, (2001) *Understanding Rheology*, New York, USA: Oxford University Press.
[13] Cantelli, A. (2009). [Uniform Flow of Modified Bingham Fluids in Narrow Cross Sections]. *Journal of Hydraulic Engineering*, *135*(8), 640–50. https://doi.org/10.1061/7900.0000092
[14] Baptista, A., Alves, M.A., Coelho, P.M. (2014). [Heat transfer in fully developed laminar flow of power law fluids]. *Journal of Heat Transfer, 136*(4), 1–8. https://doi.org/110.1115/1.4025662
[15] Vlachopoulos, J. *Fundamentals of Fluid Mechanics*., Dundas, Canada: Polydynamics inc.
[16] 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. https://doi.org/10.1134/S1070427209040405
[17] Ternik P., Marn J., Zuni Z., (2006). Non-Newtonian fluid flow through a planar symmetric expansion: Shear-thickening fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech*., 135, 136–148
[18] Letelier, M. F., Hinojosa, C. B., Siginer, D. A. (2017). Analytical solution of the Graetz problem for non-linear viscoelastic fluids in tubes of arbitrary cross-section. *International Journal of Thermal Sciences* ,111, 369–378.
[19] Shahbani-Zahiri, A. (2018) "Numerical simulation of inertial flow of heated and cooled viscoelastic fluids inside a planar sudden expansion channel: investigation of stresses effects on the total dissipation." *Meccanica 53*(11-12), 2897–2920.
[20] Frank-Kamenetskii, D.A. (2015) *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Princeton. USA: Princeton University Press.
[21] Mitsoulis, E., Tsamopoulos, J., (2017). Numerical simulations of complex yield-stress fluid flows. *Rheologica Acta, 56*. 231–258.
[22] Toth, G., Bata, A., Belina, K. (2018). Determination of polymer melts flow-activation energy a function of wide range shear rate. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 1045.
[23] Petrenko, E., Biletsky, E., Ryshchenko, I. Semeniuk, D. (2021). Equation of heat exchange during the flow of non-newtonian fluids in channels of technological equipment. *Journal of Chemistry and Technologies*. *29*(2), 254–264. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2 229829
[24] Biletsky, E. Semeniuk, D. (2012). Method of determining of dissipation energy during the movement of Bingham fluid. *Journal of technical university of Moldova and moldovian engineering association. Meridian engineresc*. 4, 40–44.
[25] 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. https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-3-14
[26] Petrenko, E., Biletsky, E., Semeniuk, D. (2019). Modeling of the viscoplastic flow of a bingam fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine. *Journal of Chemistry and Technologies*. *27*(2), 550–560. https://doi.org/10.15421/081921
[27] Petrenko, E., Biletsky, E., Semeniuk, D. (2020). Determination of heat transfer coefficients during the flow of non-Newtonian fluids in pipes and channels of chemical process equipment. *Journal of Chemistry and Technologies*. *28*(1), 88–99. *https://doi.org/10.15421/082010*
[28] Petrenko, E., Biletsky, E., Semeniuk, D. (2020). Simulation of the flow of viscous-plastic barotropic compressible material in channels of complex geometry. *Journal of Chemistry and Technologies*. *30*(2), 275–284. :https://doi.org/10.15421/.255960
[29] 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.

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 385-410

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 547.856

METHODS OF SYNTHESIS OF QUINAZOLINES AND THEIR CONDENSED ANALOGUES – POTENTIAL ANTI-INFLAMMATORY AGENTS (REVIEW)

Natalya I. Krasovska[1], Svitlana D. Koptieva[2*], Olha R. Posudiievska[2], Svitlana V. Kyrylakha[3], Oleksiy Yu. Vosokoboynik[3], Sergiy I. Okovytyy[2], Serhiy I. Kovalenko[2]

[1]*Community company "Prymula", Metalurgiv av, 7, Zaporizhzhia, 69032*

[2]*Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Avenue, Dnipro 49010, Ukraine*

[3]*National University «Zaporizhzhia Polytechnic», Zhukovskyi st. 64, Zaporizhzhia, Ukraine*

Received 15 May 2023; accepted 10 July 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Present review is critical analysis of recently published data devoted to the search of the novel anti-inflammatory agents among substituted and condensed quinazolines. It has been shown that anti-inflammatory activity is typical for various quinazoline-containing compounds including substituted quinazolin-4-ones, quinazolin-4-amines, condensed and spiro-condensed quinazolines. The features of target compounds synthesis were systematized and discussed. It was shown that synthesis of quinazoline-containing anti-inflammatory agents in most of cases based on modification of anthranilic acid derivatives, substituted 2-aminobenzonitriles or isatoic anhydride. Particular attention was paid to the discussion of 2-azaheterylanilines as original initial compounds for synthesis of condensed quinazolines with promising anti-inflammatory activity. The mechanisms of quinazolines biological activity have been presented and discussed as well. It has been shown that described compounds can effect on COX-1, COX-2, LOX-15, NO, PGE2, IL-1b, IL-6, TNF-a and other typical for anti-inflammatory agents' biomolecular targets. For some series of compounds, the structure-biological activity relationships were discussed. The data presented in review substantiates the reasonability of the search of new highly effective and low-toxic drugs with anti-inflammatory activity among quinazoline containing compounds.

Keywords: quinazolones-4; quinazolin-4-amines; condensed and spiro-quinazolines; synthesis; anti-inflammatory activity.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ХІНАЗОЛІНІВ ТА ЇХ КОНДЕНСОВАНИХ ПОХІДНИХ – ПОТЕНЦІЙНИХ ПРОТИЗАПАЛЬНИХ АГЕНТІВ (ОГЛЯД)

Наталя І. Красовська[1], Світлана Д. Коптєва[2], Ольга Р. Посудієвська[2], Світлана В. Кирилаха[3], Олексій Ю. Восокобойнік[3], Сергій І. Оковитий[2], Сергій І. Коваленко[2]

[1]*Комунальне підприємство «Примула», проспект Металургів, 7, Запоріжжя 69032, Україна*

[2]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, проспект Гагаріна, 72, Дніпро 49010, Україна*

[3]*Національний університет «Запорізька Політехніка», вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, Україна*

Анотація

Представлений огляд є критичним аналізом актуальних опублікованих даних, що присвячені пошуку нових протизапальних засобів серед заміщених та конденсованих похідних хіназоліну. Показано, що протизапальна активність характерна для різних хіназолін-вмісних сполук, зокрема заміщених хіназолін-4-онів, хіназолін-4-амінів, конденсованих та спіроконденсованих хіназолінів. Узагальнено та обговорено особливості синтезу цільових сполук. Показано, що синтез протизапальних агентів на основі похідних хіназоліну в більшості випадків базується на модифікації похідних антранілової кислоти, заміщених 2-амінобензонітрилів або ізатового ангідриду. Особливу увагу приділено обговоренню 2-азагетериланілінів як оригінальних вихідних сполук для синтезу конденсованих хіназолінів з перспективною протизапальною дією. Представлено та обговорено механізми біологічної активності хіназолінів. Показано, що описані сполуки можуть впливати на COX-1, COX-2, LOX-15, NO, PGE2, IL-1b, IL-6, TNF-a та інші типові для протизапальних засобів молекулярні мішені. Для деяких сполук обговорені взаємозв'язки «будова – біологічна активність». Наведені в огляді дані обґрунтовують доцільність пошуку нових високоефективних і малотоксичних препаратів з протизапальною дією серед хіназолін-вмісних сполук.

Ключові слова: хіназолони-4; хіназолін-4-аміни; конденсовані та спіро-конденсовані хіназоліни; синтез; протизапальна активність.

**Corresponding author: e-mail address: svetkopteva@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.280199

Introduction.

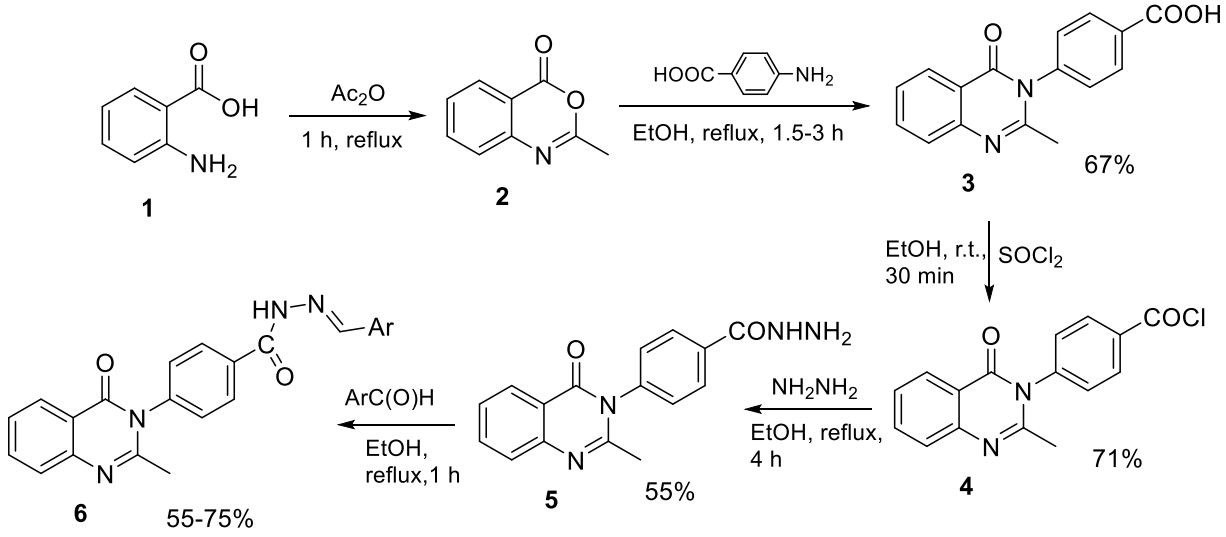
Quinazolines and their derivatives are quite studied objects of organic and medical chemistry, the investigation of which started in the 19-th century and has remained actual till nowadays. A large number of surveys [1–13] are dedicated to the fundamental aspects of chemistry of the considered class of compounds. The interest to quinazolines is firstly associated with high biological activity of their natural analogues [14–18], secondly, quinazolines and their derivatives are highly effective biologically active compounds with a wide spectrum of pharmacological action [5; 6; 8; 11; 12; 19–47]. Due to implementation and application of innovational technologies it has been established that the considered class of compounds has affinity for adenosine, benzodiazepine, NMDA, AMPA, KA, 5-HT3, tyrosine kinase, SYK-kinase, PARP-1-receptors, and they are inhibitors of phosphodiesterase 10A (PDE10A), dihydrofolate reductase, glucosidase, topoisomerase, thymi–dylate synthase etc. [6; 12; 19–47].

Thus, the considered class of compounds is characterized by hypoglycemic, diuretic, anti–convulsant, anti-tumor, anti-virus, anti-tuber–culosis, antimalarial, antibacterial and other types of activity. The above-mentioned led to implemen–tation into medical practice of a wide range of anti-tumor medical products («Gefinitib», «Erlotinib», «Vandetanib», «Lapatinib», «Dacomitinib», «Afatinib», «Trimetrexate» etc.) [27; 30; 31; 48]. It should be noted that quinazolines are also used in medical practice as hypotensive («Prazosin», «Doxazosin»), hypoglycaemic («Linagliptin»), diuretic («Metolazone», «Quinethazone»), anti-inflammatory («Proquazone»), antiviral, anti–bacterial medicaments [32–34]. Despite a great number of "classical" methods of synthesis of quinazolines [1; 2], numerous synthetic approaches to their formation with application of various technologies were generalized and revealed in recent years. Thus, the last review [49] is dedicated to the discussion of methods of obtaining the given heterocycle with application of heterogeneous catalysis, reactions of microwave synthesis, reactions based on ionic liquids and synthetic resins, catalytic reactions with the usage of transitional metals (ruthenium, zinc, rhodium, cobalt, nickel, copper, palladium etc.). However, significant academic achievements in chemistry and biology of quinazolines and their derivatives, steady saturation of pharmaceutical market with anti-tumor drugs keeps the mentioned class of substances promising in terms of search for anti-inflammatory medicaments [50]. Therefore, in this review we generalize the literary data of the last 10 years concerning the development of synthesis methods of quinazolines and their condensed analogues as potential anti-inflammatory agents.

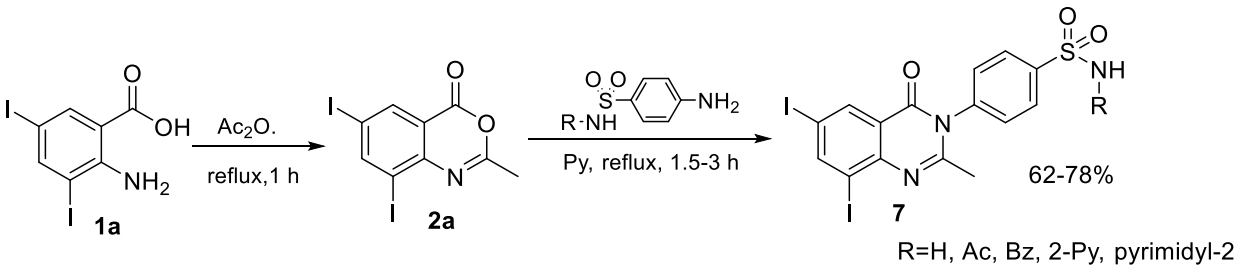
1.1 Methods of synthesis of substituted quinazolin-4-ones

As it was noted, quinazolin-4-ones are quite studied objects in medical chemistry. Firstly, they have simple methods of synthesis, secondly, they are used as parent compounds for the synthesis of other functional derivatives of quinazolin, thirdly, they exert a wide spectrum of pharmacological action, including anti-inflammatory one. Thus, A. Narendra Babu's co-authored work is dedicated to the synthesis of perspective anti-inflammatory agents. The authors used a deliberately "pharmacophore" fragment – 2-aminobenzoic acid **1** (**Scheme 1**) [51]. The approach to synthesis of quinazolin-4-ones **3** is «traditional», namely the formation of 2-methylbenzooxazin-4-one **2** with 2-aminobenzoic acid and acetic anhydride, with subsequent interaction of the compound **2** with *p*-aminobenzoic acid. 4-(2-Methyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)benzohydrazide **5** was obtained by hydrazinolysis of the correspondent chloranhyd–ride **4**. The targeted *N'*-arylidene-4-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)benzohydrazide deri–vatives **6** were synthesized with the yield of 55-75% by interaction with hydrazide **5** with the range of benzaldehydes in an alcohol medium (**Scheme 1**). The compounds **6** showed a moderate anti-inflammatory activity (33-67 %) on the experimental carrageenan-induced rat paw edema model.

Zayed and co-authors described the synthesis and anti-inflammatory activity of the range of iodine-containing derivatives of quinazolin-4-one **7** with «pharmacophore» sulfonylamide fragments in the position 3 (**Scheme 2**) [52]. As the initial compound 3,5-diiodoanthranilic acid **1a** was used, which was transformed by the reaction with acetic anhydride into the correspondent 2-methyl–benzooxazin-4-one **2a.** The latter was involved into the reaction with correspondent sulfonamides. The research of anti-inflammatory activity of the synthesized compounds **7** allowed for the identi–fication of *N*-(4-(6,8-diiodo-2-methyl-4-oxo–quinazolin-3(4*H*)-yl)phenylsulfonyl)acetamide as a compound, which approximates to the medical product compared with «Ibuprofen» by the level of the stated pharmacological effect.

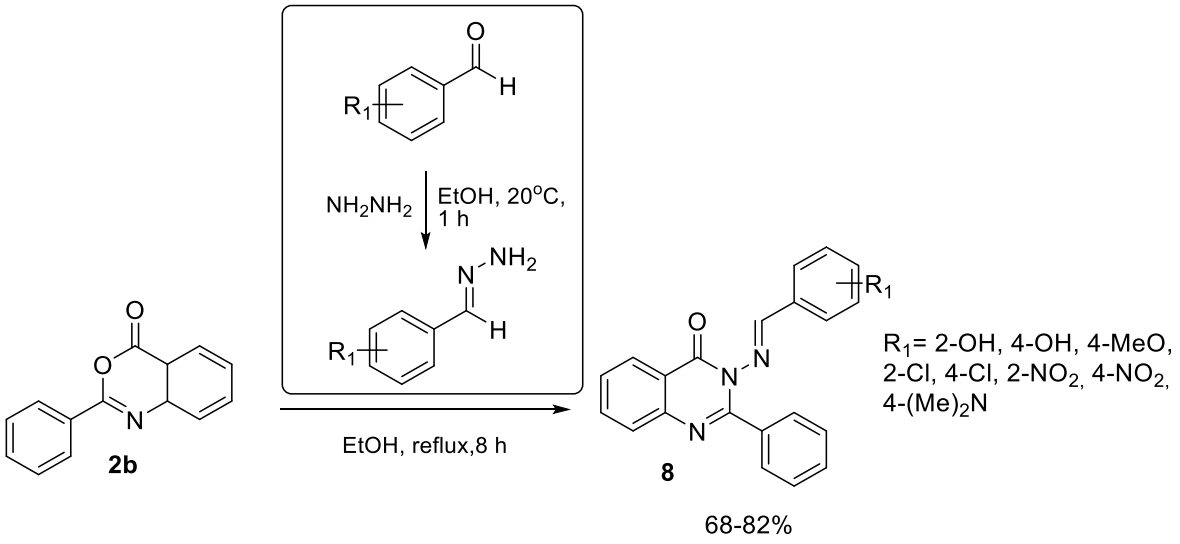


Scheme 1. Approaches to synthesis of 4-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)benzoic acid and its derivatives



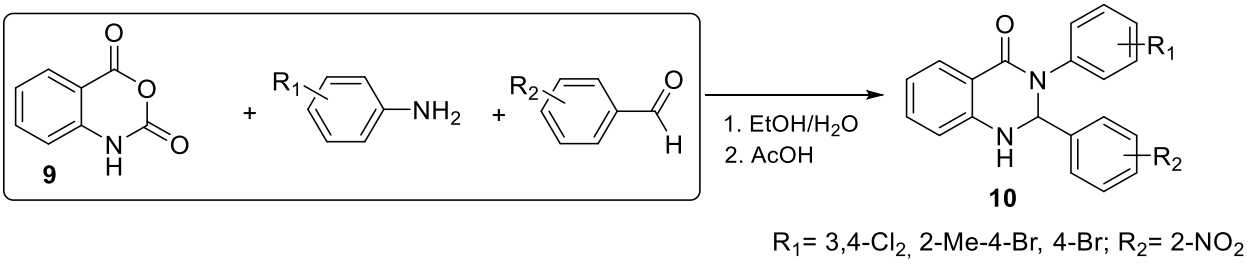
Scheme 2. Synthesis of iodine-containing quinazolin-4-ions with sulfonamide moiety

Kandapal's co-authored study [53] is dedicated to the determination of anti-inflammatory activity of the range of 3-arylidenamino-2-phenyl–quinazolin-4(3*H*)-one derivatives **8 (Scheme 3)**. The targeted compounds were obtained by the reaction of 2-phenyl-4a,8a-dihydro-4*H*-benzo[*d*]–[1,3]oxazin-4-one **2b** with arylidenehydrazine, which were obtained by the reaction of substituted aromatic aldehydes with hydrazine. The results of biological investigation showed that the synthesized compounds at a dose of 200 mg/kg appeared to be effective for the carrageen-induced rat paw edema since the 4th hour of experiment, competing with or approximating in efficiency to the reference product «Indomethacin».



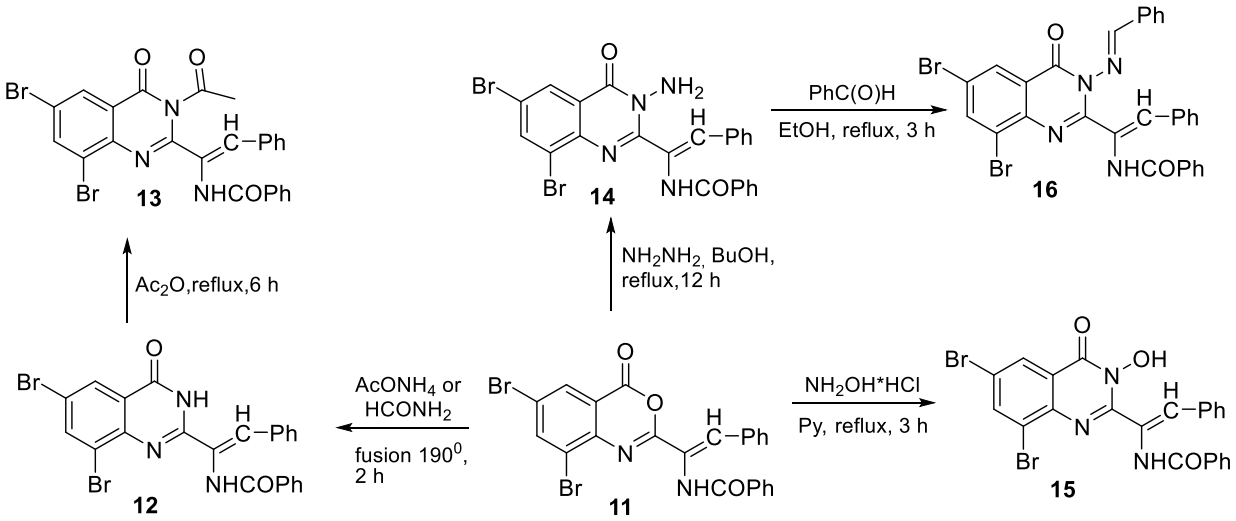
Scheme3. Synthesis of 3-arylideneamino-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-ones

Ghodge and co-authors [54] conducted synthesis of a range of 2,3-disubstituted quinazolin-4(1H)-ones **10** and researched their anti-inflammatory activity. Thus, the authors used «one-pot/two-step» process for the synthesis of targeted compounds **10**, which involved the interaction of isatoic anhydride **9** and substituted anilines with subsequent condensation with aromatic aldehydes (**Scheme 4).** The synthesized compounds were investigated for the presence of anti-inflammatory activity. It should be noted that the authors didn't restrict themselves to one model of determination of anti-inflammatory activity, but they used such approaches as the carrageen-induced rat paw edema model, as well as the model of cotton pellet-induced granuloma. The results of conducted research allowed for the determination of the most active substance, namely 3-(4-bromophenyl)-2-(2-nitrophenyl)-2,3-dihydroqui-nazolin-4(1*H*)-one, which revealed pronounced anti-inflammatory activity on both models. However, the mentioned compound didn't exceed in efficiency the action of Diclofenac sodium.



Scheme 4. «One-pot/two-step» synthesis of 2,3-disubstituted 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones

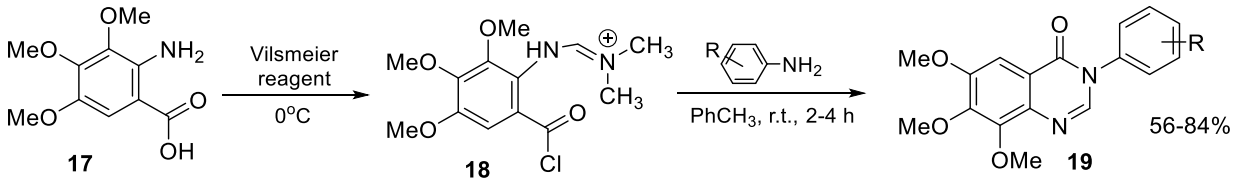
El-Hashash and co-authors [55] described the synthesis and anti-inflammatory activity of a range of substituted dibromo-derivatives of quinazolin **12–16** (**Scheme 5**). As a parent compound the authors used *N*-(1-(6,8-Dibromo-4-oxo-4*H*-benzo–[*d*][1,3]-oxazin-2-yl)-2-phenylvinyl)benzamilde **11**, which was synthesized by acylation 2-(2-benzamido-3-phenylacrylamido)-3,5-dibromo–benzoic acid of the acetic anhydride. The corresponding 4-oxo-4*H*-benzoxazin **11** in the reaction with various *N*-nucleophiles (hydrazinehydrate, formamide, ammonium acetate, hydroxylamine) are transformed into the targeted compounds **12–15** with the yield of 71–76 %. The compounds **12** and **14** were exposed to the further functionalization (reactions of acylation and condensation). The conducted screening research confirmed the perspectives of search for anti-inflammatory agents in this class of compounds. It has been noted, that the compound **13** has a higher efficiency than indomethacin.



Scheme 5. Synthesis of substituted dibromo-derivatives of quinazolin-4-ones

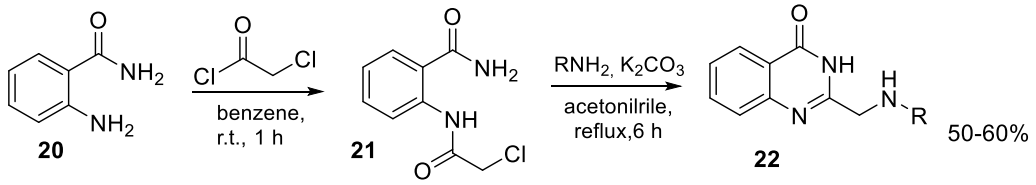
Krishnarth and co-authors [56] conducted synthesis of a range of 3-arylquinazolin-4(3*H*)-ones, which include methoxy-groups in the heterocycle. The indicated approach is rational because the specified functional groups are well-known pharmacophores. For synthesis of the compounds **19** there was used the approach, based on the reaction of 3,4,5-trimethoxyanthranilic acid **17** with Vilsmeier reagent with the subsequent interaction of the intermediate acylhalide **18** with anilines (**Scheme 6**). As a result of biological studies two

compounds were revealed, namely 3-(2,4-dinitrophenyl)-6,7,8-trimethoxyquinazolin-4(3*H*)-one and 3-(*o*-tolyl)-6,7,8-trimethoxy–quinazolin-4(3*H*)-one, which surpassed the product compared with «Diclofenac sodium» by the level of anti-inflammatory activity.



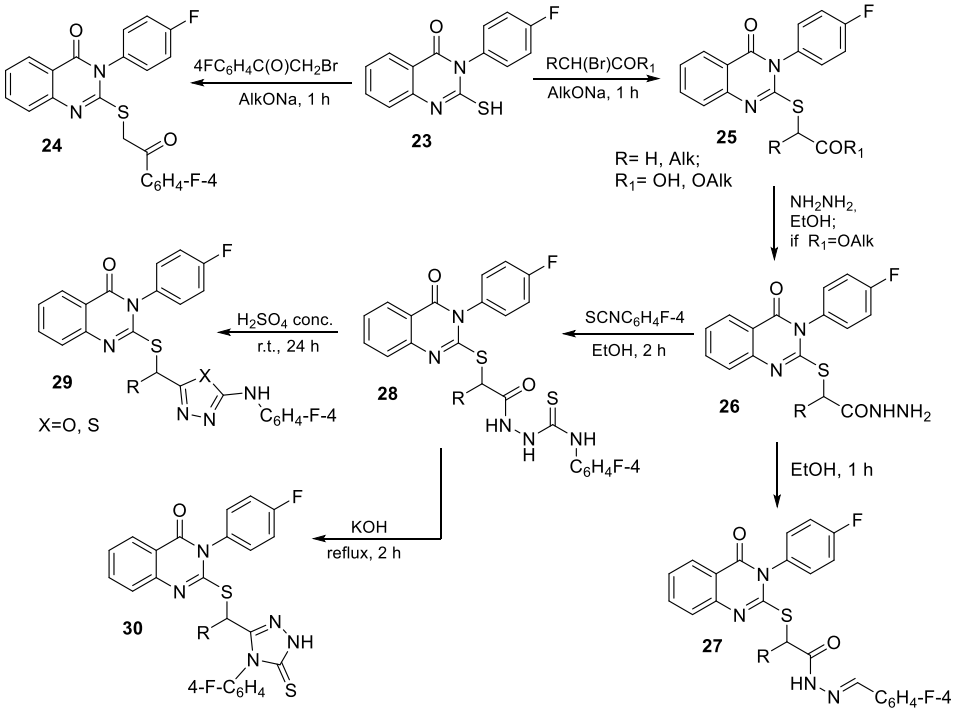
Scheme 6. Synthesis of 6,7,8-trimethoxy-3-arylquinazolin-4(3*H*)-ones

Serya and co-authors [57] published the results of the studies aimed at searching for anti-inflammatory agents among 2-((R-amino)–methyl)quinazolin-4(3*H*)-ones (**22**). The synthesis of the compounds **22** was carried out on the basis of interaction of 2-aminobenzamide **20** with 2-chloroacetyl chloride with the subsequent interaction of the intermediate product of the reaction **21** with amines in the presence of potassium carbonate. (**Scheme 7**). The studied compounds showed high anti-inflammatory activity in comparison with indomethacin with the significant decreasing of the level of TNF-α (the factor of tumor necrosis), not exhibiting gastrotoxicity at the same time.



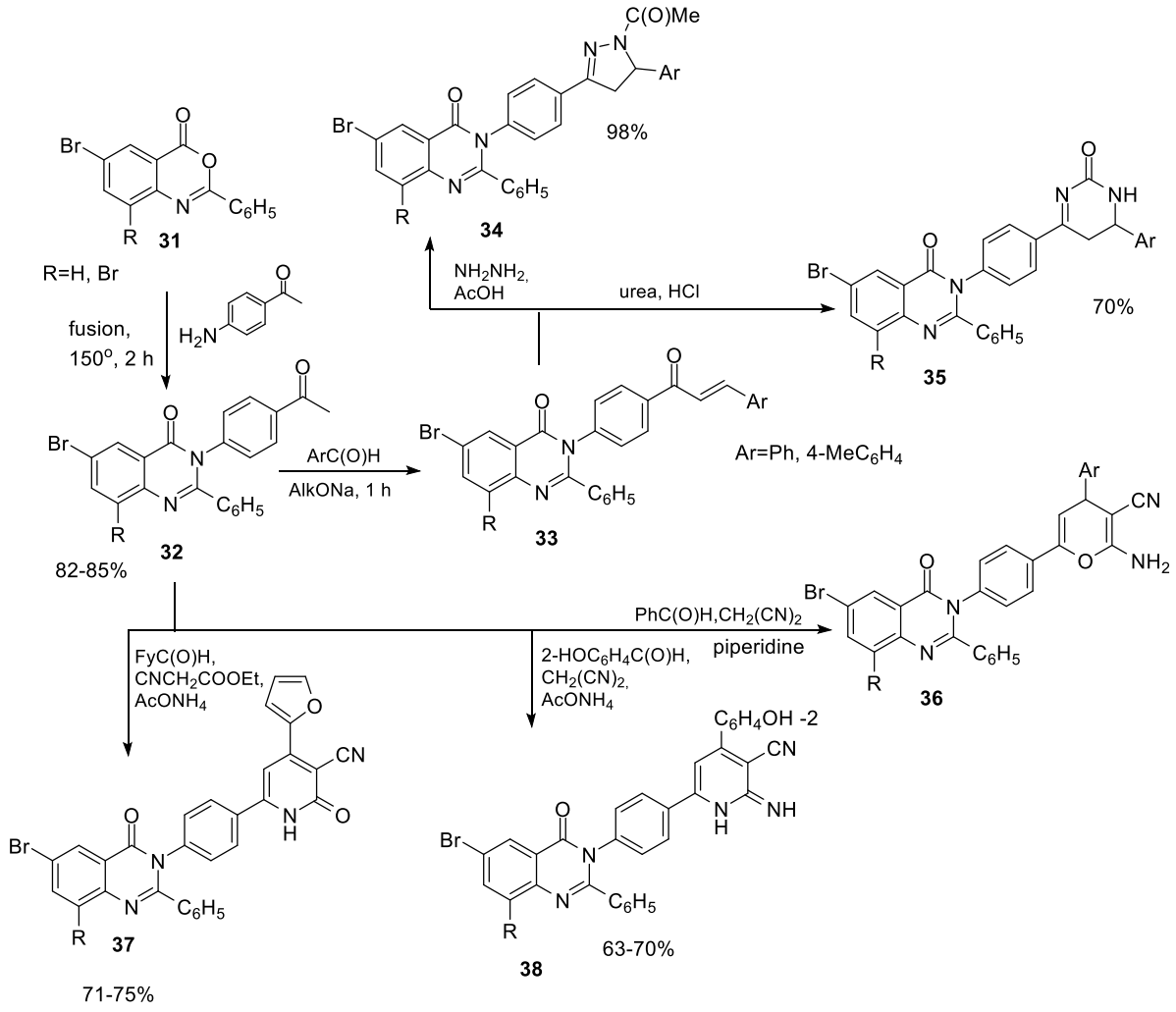
Scheme7. Synthesis of 2-((R-amino)methyl)quinazolin-4(3*H*)-ones

The series of new fluoridated S-substituted 2-mercaptoquinazolin-4(3*H*)-ones **24-30** was synthesized according to well-known approaches of usage of 3-(4-fluorophenyl)-2-mercapto–quinazolin-4(3*H*)-one **23** as a parent compound (**Scheme 8**) [58]. The authors previously carried out molecular docking all the compounds for the binding site COX-2. It has been determined that the compounds **29** and **30** with azole cycles have the highest affinity to the enzyme and have demonstrated the highest inhibiting action towards the sheep COX-2 *in vitro*.



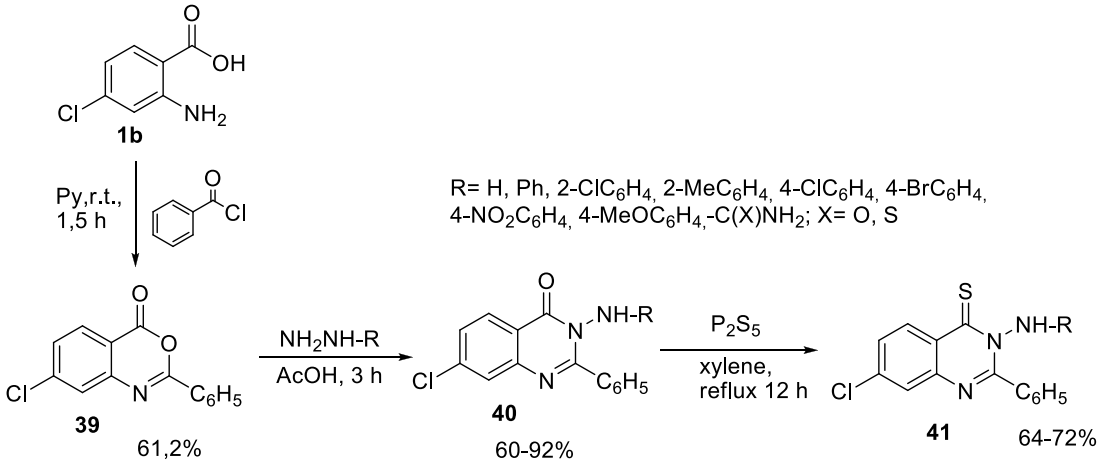
Scheme 8. Formation of S-substituted 3-(4-fluorophenyl)-2-mercaptoquinazolin-4(3*H*)-ones

Mohamed M.S. and co-authors developed the strategy of search for anti-inflammatory and analgesic agents with the usage of molecular docking and structural modification of mono- and dibromo 2-phenylquinazolin-4(3*H*)-one derivatives [59]. The specified modification is based on the ability of chalcones **33** to create functionalized derivatives **34**-**38** due to attachment of various nucleophiles (**Scheme 9**). The majority of the studied derivatives of quinazolin-4(3*H*)-one showed high anti-inflammatory and analgesic activity with a superior gastrointestinal safety profile in experimental rats. Thus, the compounds **36** demonstrated the anti-inflammatory effect, which was 25-40% higher than that of indomethacin. Besides, it has been established that monobromo derivatives have higher anti-inflammatory activity than dibromo derivatives.



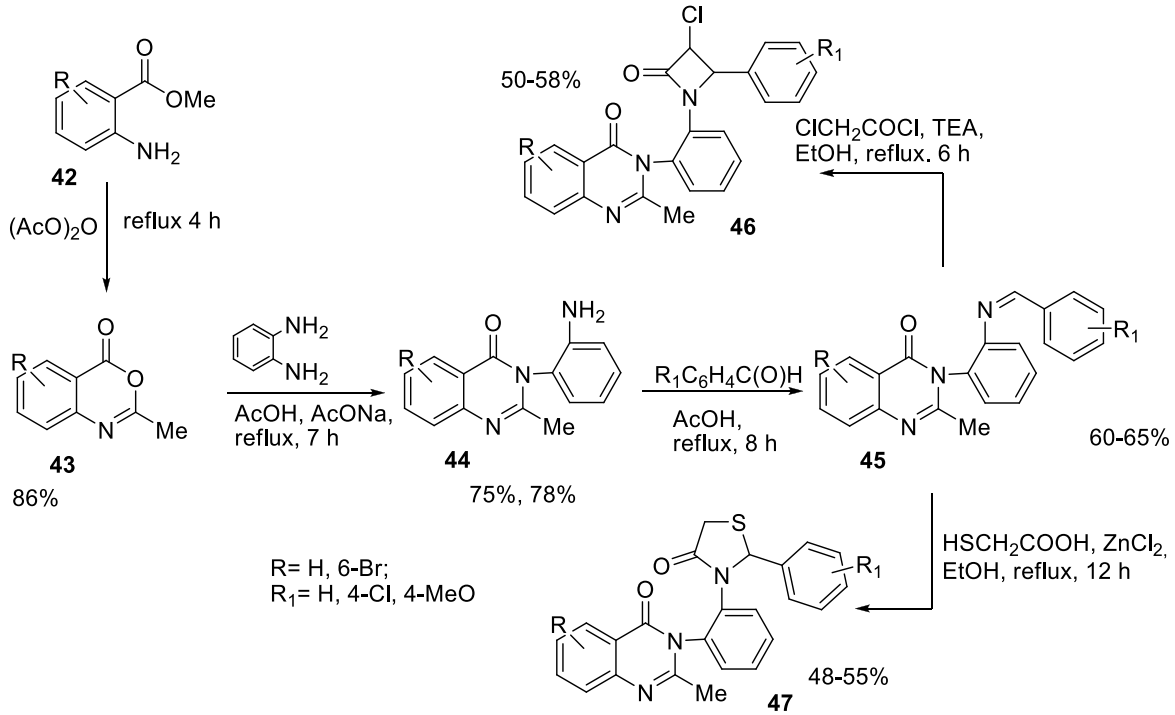
Scheme 9. Synthesis of mono- and dibromo substituted 3-(4-azolo-(azino-)phenyl]-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-ones based on chalcones

Biswajit Dash's co-authored report [60] discusses synthesis and biological activity of 3-R-7-chloro-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-ones (-thiones) **40**, **41.** The proposed derivatives were synthesized, as shown at **Scheme 10**, through the respective 7-chloro-2-phenyl-4H-benzo[*d*][1,3]oxazin-4-one **39**. The latter in the interaction with nucleophiles (hydrazine hydrate, aryl hydrazine, hydrazine carboxamide and hydrazine carbothioamide) forms 3-R-7-chloro-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-ones **40**, the thionization of which leads to the corresponding thions **41**. It has been shown that synthesized compounds perform moderate analgesic and significant anti-inflammatory activities, approaching in the effect to the standard drug «Diclofenac sodium». It has been discussed that high anti-inflammatory activity is determined by the presence of amino-, carboxamide- and carbothioamide- groups in the 3-d position of 2-phenylquinazolin-4(3*H*)-one. The substitution of the oxo-group by the thioxo group in position 4 leads to a significant decrease of the abovementioned activity level. It is important that the mentioned compounds have low toxicity, their LD_{50} is in the range of 500-1000 mg/kg.



Scheme 10. Synthesis of 3-R-7-chloro-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-ones (-thiones)

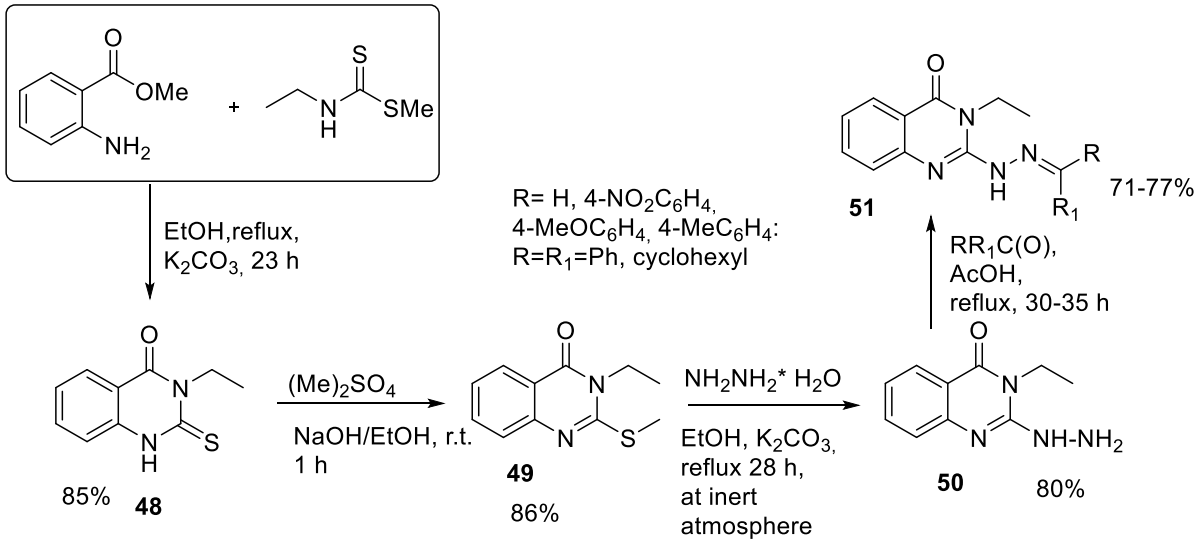
A similar approach for synthesis of substituted 3-(2-aminophenyl)-2-methylquinazo-lin-4(3*H*)-ones **44** with 2-methyl-4*H*-3,1-benzoxazin-4-ones **43** and benzene-1,2-diamine was applied by Rajput C.S. and Singhal S. (**Scheme 11**) [61]. From compounds **44** as starting materials, a range of 3-(2′-(R-benzylideneamino)phenyl)-2-methylquina–zolin-4(3*H*)-ones **45** was formed, from which, due to the presence of an azomethine bond, the structures with azetidinone **46** and 1,3-thiazolidinone **47** cycles were subsequently formed. However, all the synthesized compounds showed moderate anti-inflammatory and analgesic activities, being inferior to phenylbutazone at the same time. According to the authors, azetidinone **46** and thiazolidinone **47** derivatives were found to be more active than corresponding Schiff's base derivatives **45**.



Scheme 11. Synthesis quinazoline-azetidinone and and quinazoline-thiazolidinone hybrids as promising anti-inflammatory agents.

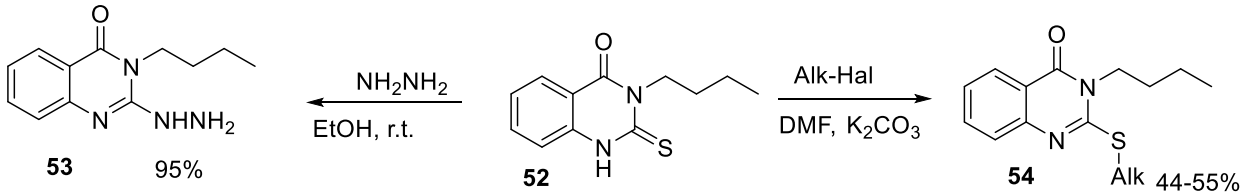
The study of Indian investigators [62] is dedicated to the targeted search for anti-inflammatory and analgesic agents among 3-ethyl-2-(2-R,R′-ylidenehydrazinyl)quinazolin-4(3*H*)-ones **51**. The authors developed an original synthesis of the corresponding thione **48** by condensation of methyl 2-aminobenzoate and methylethylcarbamodithioate (**Scheme 12**). The subsequent thione alkylation **48** leads to the corresponding S-methyl derivative **49**, which is converted by hydrazinolysis to 3-ethyl-2-hydrazinylquinazolin-4(3*H*)-one **50**. The latter in interaction with carbonyl compounds (aldehydes and ketones) forms hydrazones **51**, which have proved to be promising analgesic and anti-inflammatory agents. Thus, 3-ethyl-2-(cyclo–

hexylidenehydrazino)-3*H*-quinazolin-4-one performed high analgesic (63.89 %) and anti-inflammatory activities (60.00 %), compared to the reference standard – Diclofenac sodium (62.04 and 65.11 %, respectively).



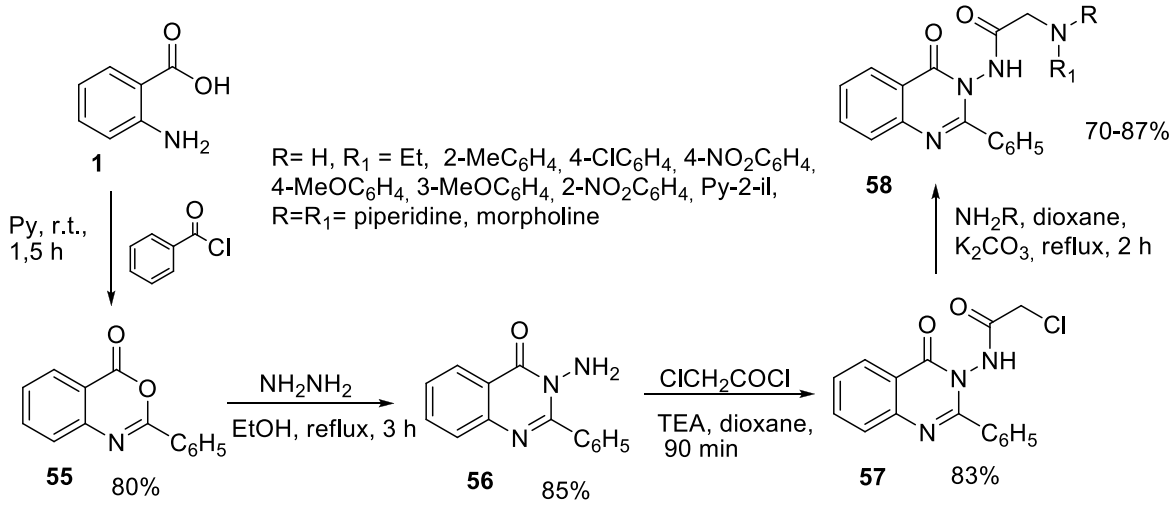
Scheme 12. Synthesis of 3-ethyl-2-(2-R,R'-ylidenehydrazinyl)quinazolin-4(3*H*)-ones

Abuelizz H. A. and co-authors researched 2-(R-thio)quinazolin-4(3*H*)-ones with a butyl substituent (increase in lipophilicity) in position 3 for anti-inflammatory activity [63]. Approaches to the synthesis of compounds **53** and **54** are shown at **Scheme 13**. The results of biological studies have shown that they are characterized by a significant anti-inflammatory activity. Additional testing was carried out on rats with arthritis for the compounds **54** with 2-methylbenzyl- and 3-methoxybenzyl- substitutes and the highest anti-inflammatory activity (≥80%). It has been established that the mentioned compounds significantly reduce the level of IL-1β, COX-2 and E2 in rats with complete Freund's adjuvant, as compared to the control. It has been researched and discussed that 3-butyl-2-(2-methyl–benzylthio)quinazolin-4(3*H*)-one is a non-selective inhibitor of COX-1 and COX2, and 3-butyl-2-(3-methoxybenzylthio)quinazolin-4(3*H*)-one is a selective inhibitor of COX-2. The authors recommend that the mentioned "small" molecules be used as templates for further search for potential anti-inflammatory agents.



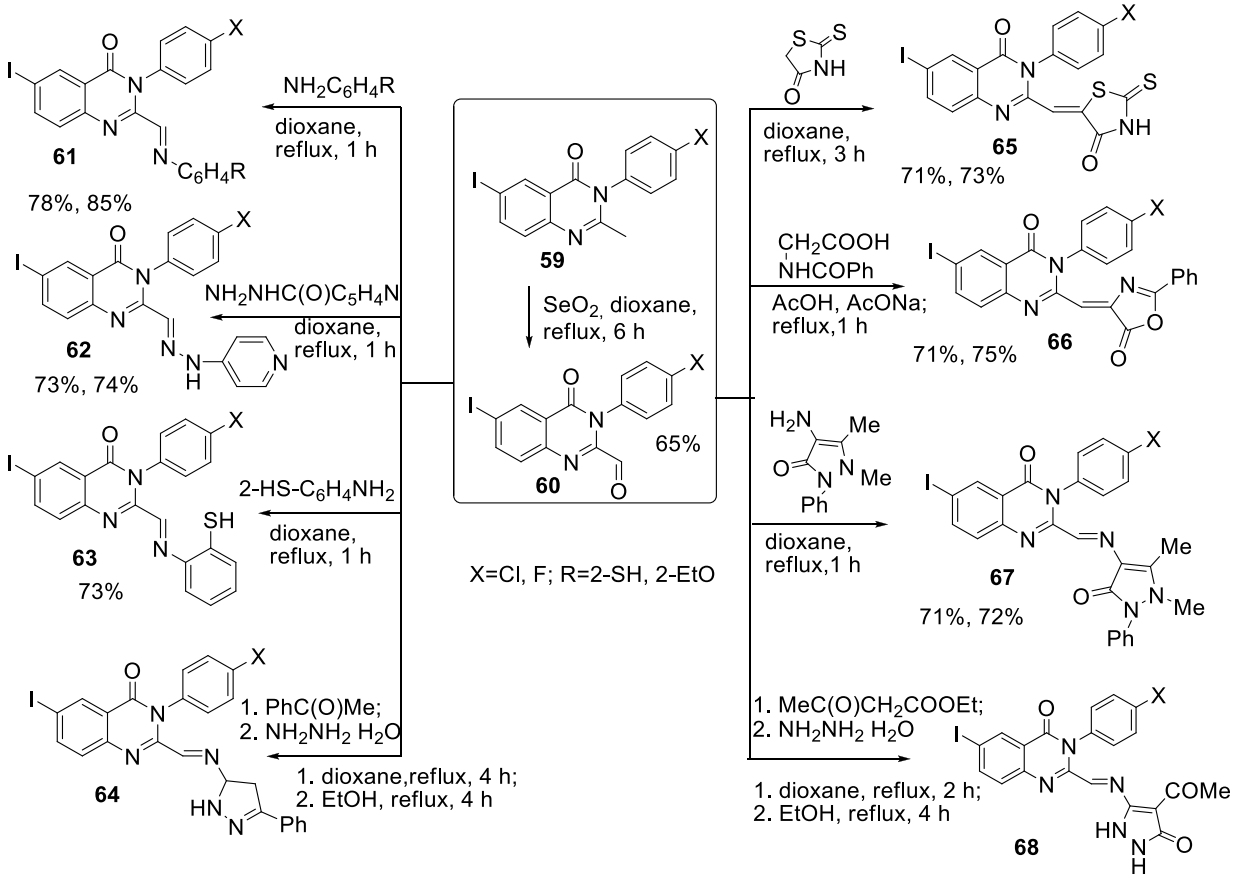
Scheme 13. Synthesis of 3-butyl-2-hydrazine- and 2-(R-thio)quinazolin-4(3*H*)-ones

V. Alagarsamy's co-authored study is devoted to the modifications of corresponding 3-amino-2-phenylquinazolin-4(3*H*)-one **56** by acetamide fragments, aiming at searching for effective anti-inflammatory agents [64]. 2-Substituted-N-(4-oxo-2-phenylquinazolin-3(4*H*)-yl)acetamides **58** were synthesized by the reaction of 2-chloro-*N*-(4-oxo-2-phenylquinazolin-3(4*H*)-yl)acetamide **57** with various amines (**Scheme 14**). The considered compounds showed moderate anti-inflammatory activity. However, 2-(ethylamino)-N-(4-oxo-2-phenylquinazolin-3(4*H*)-yl)acetamide performed anti-inflammatory activity, which is slightly stronger in comparison with the reference drug «Diclofenac». It is important that the studied compounds showed moderate ulcerogenic potential in comparison with aspirin.



Scheme 14. Synthesis of 2-substituted-*N*-(4-oxo-2-phenylquinazolin-3(4*H*)-yl)acetamides

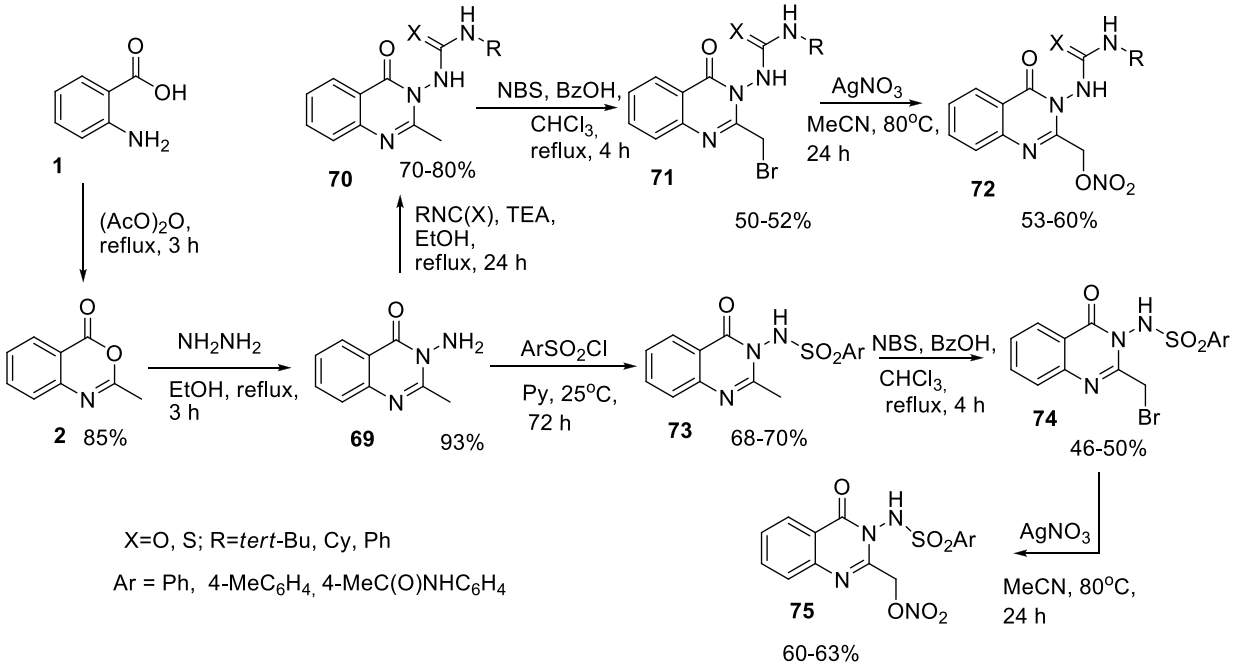
Farag and co-authors have synthesized and studied anti-inflammatory activity of a range of new derivatives 3-(4-chloro-(fluoro-)phenyl)-6-iodo-2-((substitutedimino)methyl)quinazolin-4(3*H*)-ones **61–68**, containing an azomethine, hydrazone fragment and a number of azoles (oxazolone, imidazolidine, thiazolidine and pyra–zolidine) in position 2 (**Scheme 15**) [65]. Research design is based on the interaction of 3-(4-chloro-(fluoro-)phenyl)-6-iodo-4-oxo-3,4-dihydroquina–zoline-2-carbaldehyde **60** with amino-derived or methylene-active compounds. It is shown that the obtained compounds exhibit anti-inflammatory activity in the acute and chronic test (38-73,5%), being slightly inferior to Indomethacin at the same time (78,3%). It has been established that they are also characterized by a moderate analgesic activity.



Scheme 15. Synthesis of quinazoline-containing Schiff's bases with additional heterocyclic fragment.

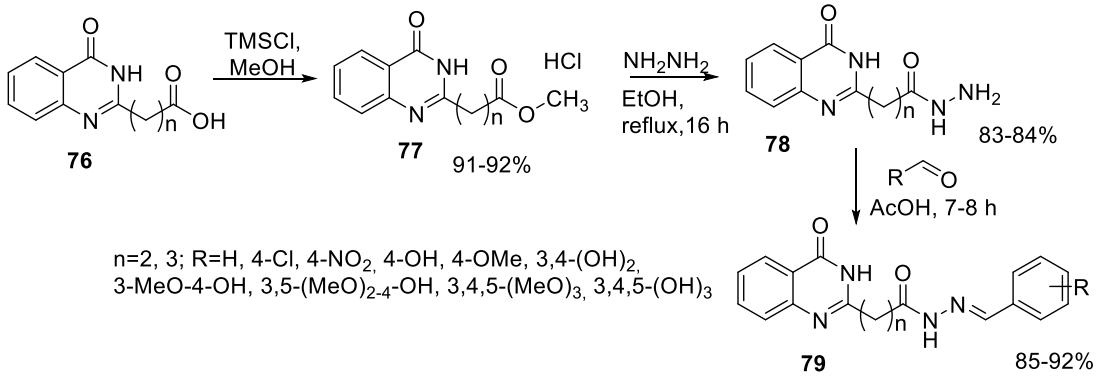
A team of Egyptian scientists synthesized a series of 1-substituted-3-(2-methyl-4-oxoquin-azolin-3(4*H*)-yl)urea(thiourea) **70** and *N*-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)arylsulfonamide

73, as well as their bromomethylderivatives **71**, **74** and nitroesters **72**, **75** (**Scheme 16**) and estimated their anti-inflammatory activity by *in vivo* and *in vitro* methodologies [66]. Apart from that, nitroesters **72**, **75** were examined for release of *NO* in serum using the diazotation Griess test, determination of the ulcer index and pathological investigation of the gastric mucosa. At the same time it was established that the compounds showed moderate anti-inflammatory activity as compared to the control drug «Meloxicam». The paper points out that nitroesters **72**, **75**, as compared to the compounds **70**, **73**, have higher activity and preferential selectivity for COX-2 and release of NO. The authors state that quinazolone derivatives with a nitroester group, which facilitate the release of NO, are attractive and selective inhibitors of COX-2 with fewer gastric side effects.



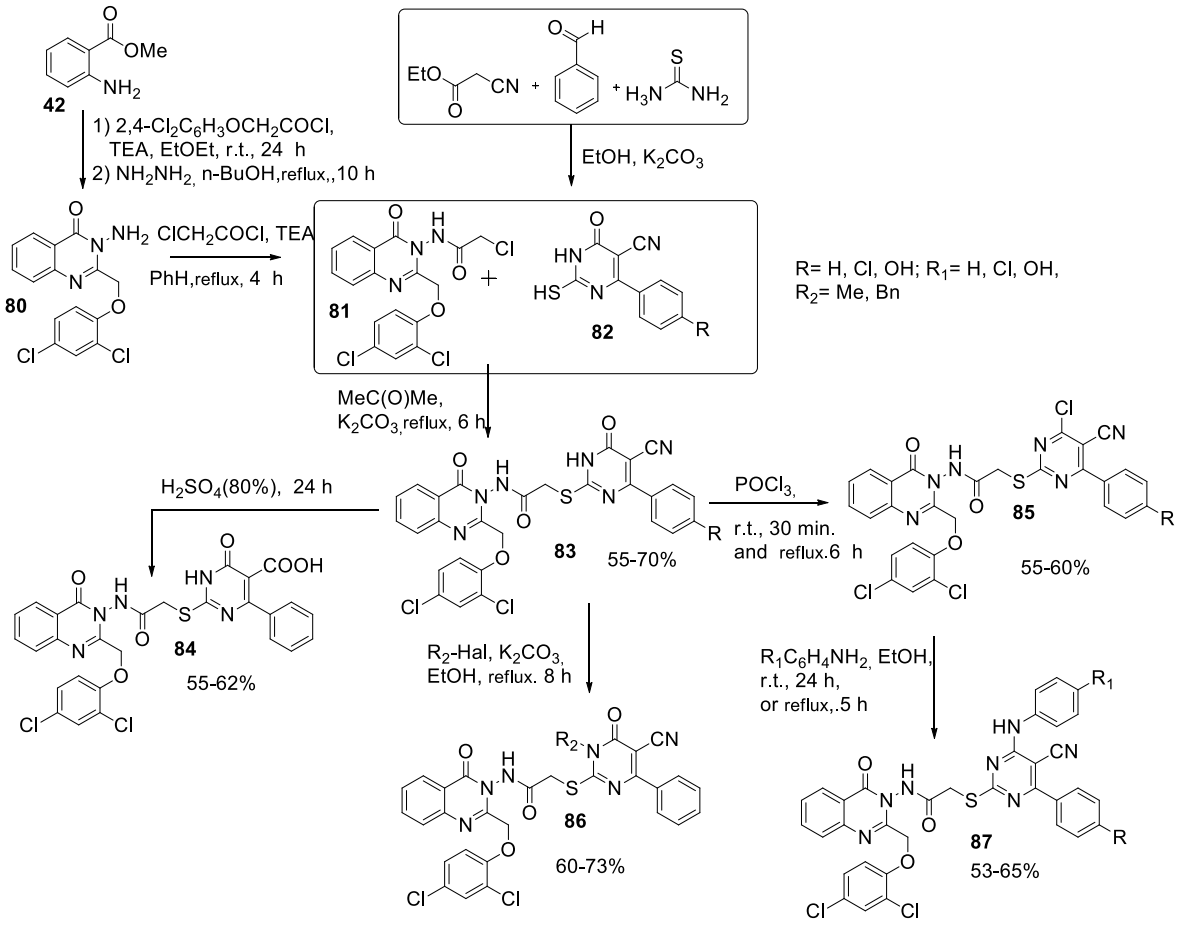
Scheme 16. Approaches to synthesis of 3-(3-R-ureido-(thioureido-,arylsulfonamide-)-4-oxo-3,4-dihydro–quinazolin-2-yl)methylnitrates

Rakesh's co-authored survey was dedicated to the search for anti-inflammatory agents and antioxidants among *N'*-arylidene-*N*-(4-oxo-3,4-dihydroquinazolin-2-yl)propane-(butane-)hydrazides**79** [67]. The synthesis of the letter was conducted using generally accepted methods and presented at **Scheme 17**. It was established that the antioxidant activities of some of obtained compounds exceeds the pharmacological standards (ascorbic and gallic acids, butylated hydroxytoluene and butylated hydroxyanisole). The conducted assessment of anti-inflammatory activity of the compounds (*in vitro* methodology) showed that the range of them (4-chloro-(nitro)derivatives) show activity higher than that of acetylsalicylic acid. The paper discusses the SAR-analysis and correlation between antioxidant and anti-inflammatory activity.



Scheme 17. Synthesis of *N'*-arylidene-*N*-(4-oxo-3,4-dihydroquinazolin-2-yl)propane-(butane-)hydrazides

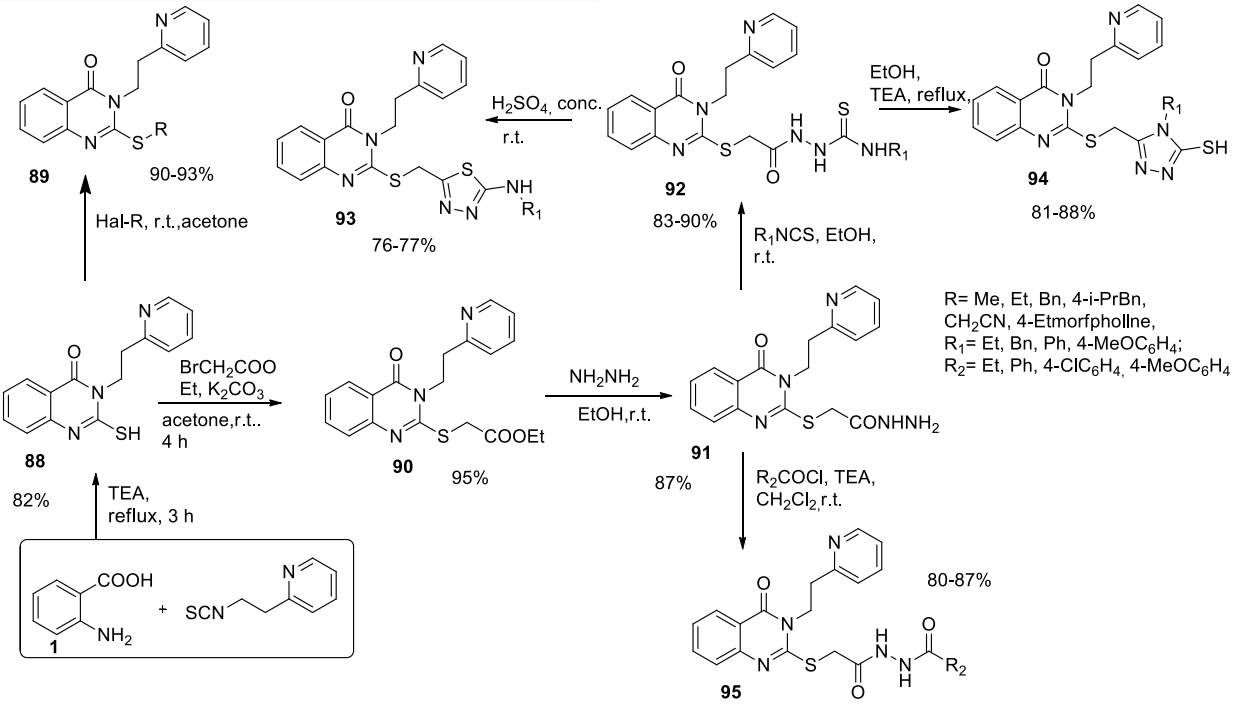
"Hybrid-pharmacophore" approach in search for anti-inflammatory agents was applied by the team guided by Abbas S. E. [68]. The authors combined in one molecule through the "linker" thioalkylamide group (2-((2,4-dichlorophenoxy)-methyl)-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)–acetamide **81** and 4-aryl-2-mercapto-6-oxo-1,6-dihydropyrimi–dine-5-carbonitrile **82** fragments. Approaches to their synthesis are shown on **Scheme 18**. The formed compounds **83** were subsequently subjected to hydrolysis reactions and *N*-alkylation with the formation of derivatives **84** and **86**, respectively. The chlorinated derivatives **85** were utilized in the reaction with anilines, at the same time, corresponding amino derivatives were formed **87**. Anti-inflammatory activity of the synthesized compounds was assessed on the carrageenan-induced rat paw edema model and the ulcer indexes were calculated for the most active compounds. Five compounds were more active and less ulcerogenic than Diclofenac, in particular, 2-((5-cyano-4-(4-hydroxyphenyl)-6-(phenylamino)pyrimidin-2-yl)thio)-*N*-(2-((2,4-dichlorophenoxy)methyl)-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)acetamide (IC_{50} = 116,73 mmol/kg; ulcer index = 11,38). The specified compound turned out to be a selective inhibitor COX-2.



Scheme 18. "Hybrid-pharmacophore" approach in search for anti-inflammatory agents

A similar approach, namely, the combination of 2-mercaptoquinazolin-4(3H)-one with azole and azine cycles through "linker" fragments was developed by A. A.-M. Abdel-Aziz and co-authors **Scheme 19** [69]. 2-mercapto-3-(2-(pyridin-2-yl)–ethyl)quinazolin-4(3*H*)-one**88** was used as a parent compound, which was alkylated by different alkylhalides or ethyl-2-bromoacetate. Ethyl 2-((4-oxo-3-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)-3,4-di–hydroquinazolin-2-yl)thio)acetate **90** was converted to hydrazide **91**, from which the substituted semicarbazones **95** and thiosemicarbazides **92** were formed using classical methods. The latter in the process of interaction with TEA or with concentrated sulfuric acid form the compounds **94** and **93** with 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole cycles. All the compounds were investigated by the *in vivo* method for anti-inflammatory and analgesic activity, and by the *invitro* method – for the ability to inhibit COX-1/COX-2. At the same time, it was established that the compounds manifested high anti-inflammatory activity with the values ED_{50} 0.16–0.36 mmol/kg and strong analgesic activity

with the values ED_{50} 0.07–0.34 mmol/kg, approaching by the effect to Diclofenac (ED_{50} 0.35 та 0.31 mmol/kg), respectively). It is important that most of them showed significant inhibitory activity against COX-2 (IC_{50}0.70-2.0 μM), which was somewhat inferior comparing with Celecoxib (IC_{50} = 0.30 μM).



Scheme 19. Synthesis and structural modification of 2-mercapto-3-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)–quinazolin-4(3*H*)-one

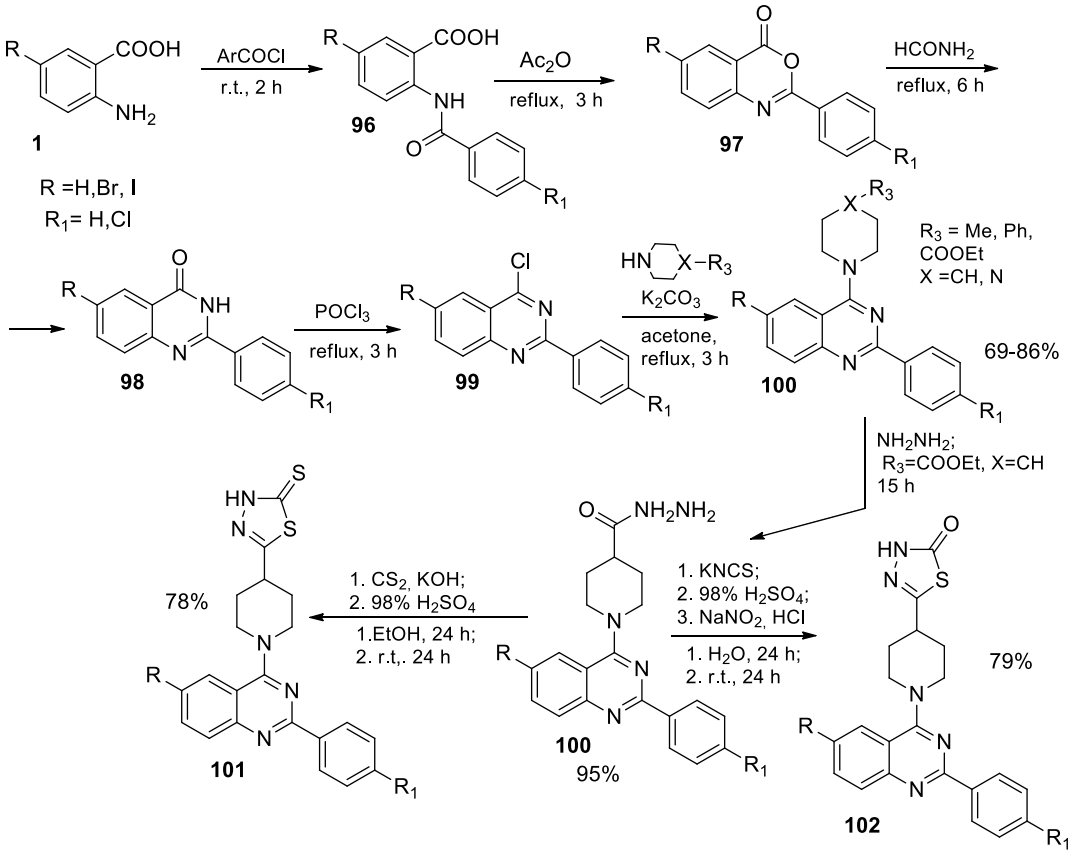
1.2 Substituted quinazolin-4-amines as potential anti-inflammatory agents.

Interesting anti-inflammatory agents are the derivatives of quinazolin-4-amines. The number of publications over the past 10 years, devoted to these compounds, is insignificant, which is due to certain aspects of their synthesis (chlorination reaction etc.). However, they reveal new and quite interesting areas of search for anti-inflammatory agents, which are based on the achievements of modern molecular pharmacology.

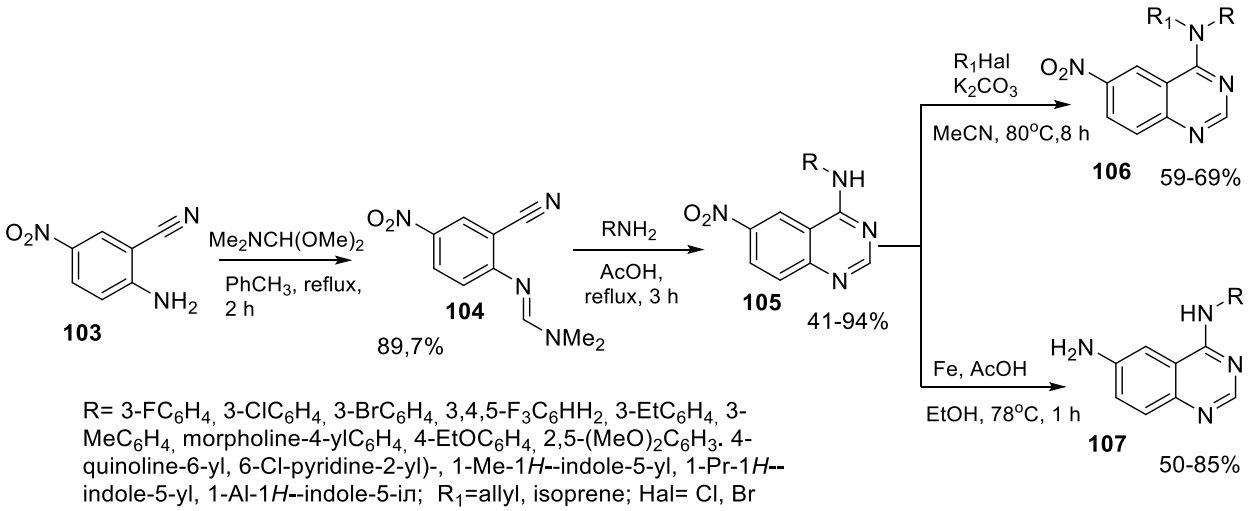
Ahmed M. Alafeefy's co-authored study is dedicated to the synthesis and research of anti-inflammatory, analgesics activities of the range of 2-aryl-4-(piperidine-1-yl-(piperazine-1-yl)quinazolines **100 Scheme 20.** [70]. Standard methods were used for their synthesis, namely the formation of benzoxazone cycle **97** from the substituted anthranilic acids **96**, the formation of 3*H*-quinazolin-4-one cycle **98** with its subsequent chlorination **99** and aminolysis **100**. An additional and rather interesting aspect of the work is the "hybrid-pharmacophore" approach, annamely, the formation of 1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one (-thione) cycles (**101**, **102**) on the 2-aryl-4-(piperidine-1-yl)quinazolin framework. The research conducted upon the analgesic and anti-inflammatory activity allowed identifying 4 compounds with analgesics activity, which exceeds the one of Indomethacin, as well as of 13 compounds competing with the specified reference product for anti-infammatory activities. It is important that 7 compounds demonstrated both analgesic and anti-inflammatory activities. The compounds tested for acute toxicity showed no toxic symptoms or mortality during 24 hours after administration.

The study by Hu J. and co-authors is devoted to the synthesis of substituted 6-nitroquinazolin-4-amine derivatives as promising anti-inflammatory agents against acute lung injury in rats [71]. The overall search strategy consisted in the interaction of 2-amino-5-nitrobenzonitrile **103** with *N*,*N*-dimethylformamidedimethylacetal and obtaining formimidamide **104**, and the cyclisation of the latter with the corresponding amines in acetic acid led to the substituted 6-nitroquinazolin-4-amine **105** (**Scheme 21**). Reduction of the substituted 6-nitroquinazolin-4-amine **105** in the system Fe/EtOH/AcOH ensured obtaining of appropriate compounds **107**. In addition, for better understanding of the "structure-activity" relationship, the authors carried out alkylation on the substituted amino group of quinazolines by allyl bromide or 1-chloro-3-methylbut-2-ene for the synthesis of disubstituted derivatives **106.** The study of anti-inflammatory effects found out that most of the studied compounds showed significant activity on the model of the LPS induced expression of TNF-a and IL-6 *in vitro*. The

in vivo experiment has shown that N^4-(1-allyl-1H-indol-5-yl)–quinazoline-4,6-diamine attenuates the liposaccharide-induced model in rats by reducing cytokine synthesis, inflammatory protein concentration, pathological changes and macrophage infiltration. The authors state that quinazolines can serve as potential agents for the treatment of acute pneumonia.



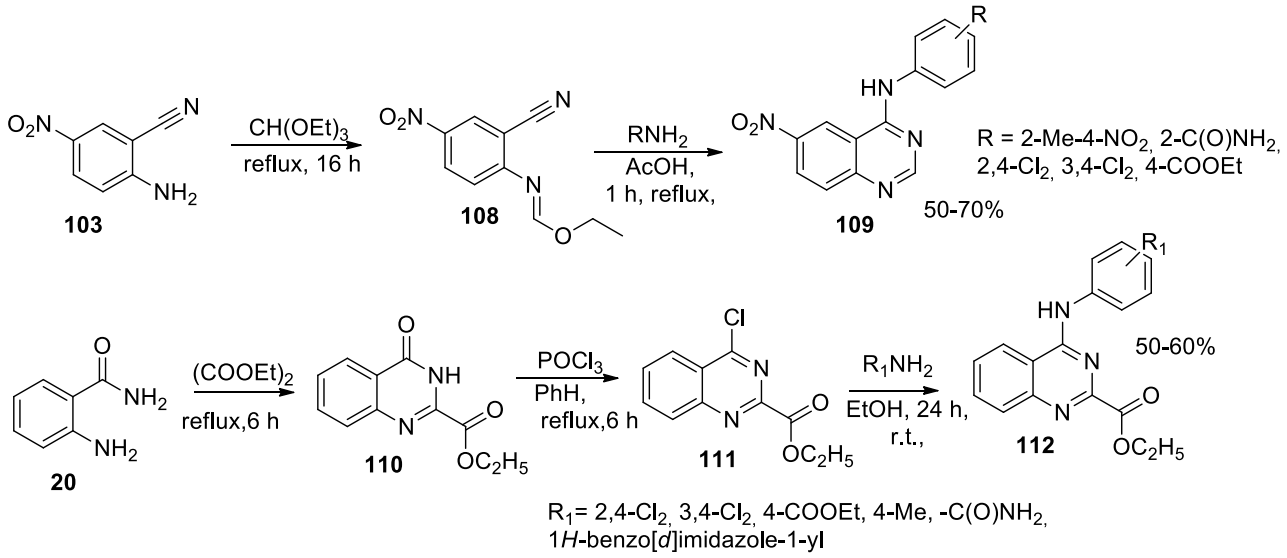
Scheme 20. Synthesis of 2-aryl-4-[(piperidine-1-yl-(piperazine-1-yl)]quinazolines and their derivatives



Scheme 21. Synthesis of substituted 6-nitro-(6-amino-)quinazolin-4-amines

The group of authors [57] performed synthesis of a number of *N*-substituted 6-nitroquinazolin-4-amines **109** based on interaction of 2-amino-5-nitrobenzonitrile **103** with triethoxymethane followed by condensation with amines (**Scheme 22**). Another area of synthetic studies was based on the condensation of 2-aminobenzamide **20** with diethyloxalate, which results in the formation of ethyl 4-oxo-3,4-dihydroquinazoline-2-carboxylate **110**. In other words, the authors introduced "pharmacophore fragments" into the molecule for a more detailed comprehension of the structure-activity relationship. The compound **110** under the action

of phosphoryltrichloride was converted to ethyl 4-chloroquinazoline-2-carboxylate **111**, and the reaction of the latter with amines allowed obtaining a number of target compounds **112**. It has been established that most of the synthesized compounds exhibit anti-inflammatory activity, competing with Indomethacin for reducing the level of α-TNF and the absence of ulcerogenic effect. Thus, the compounds **109** and **112** with 2,4-dichloro and ethyl 4-carboxylate groups in the phenylamino fragment, performed the highest activity.

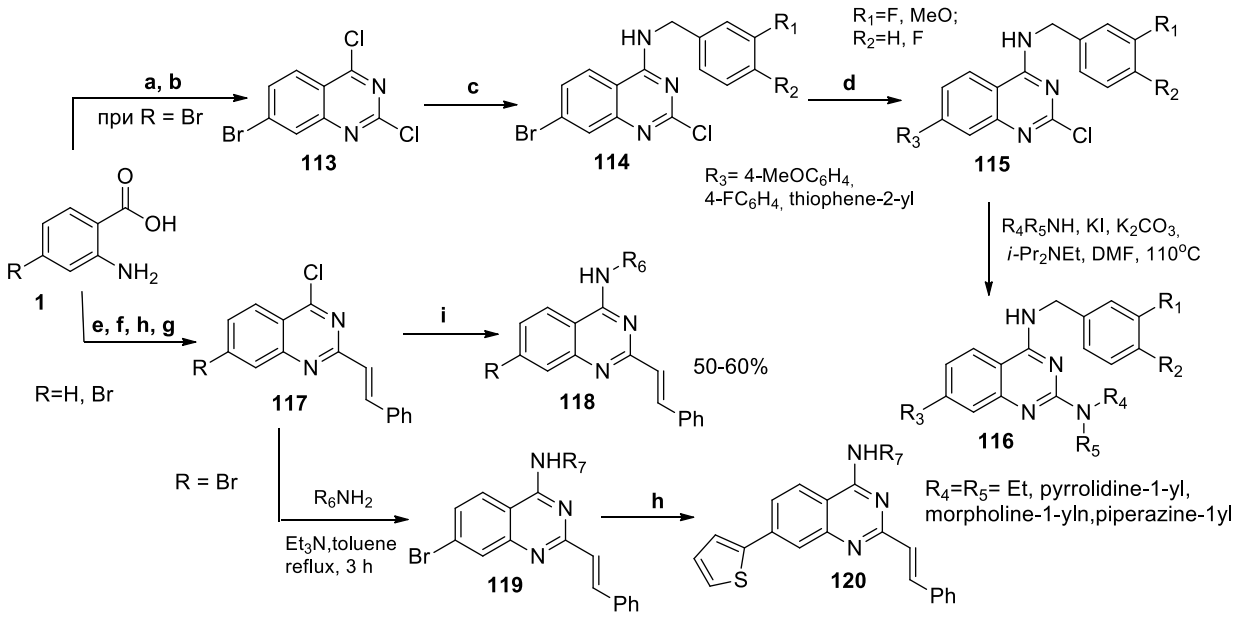


Scheme 22. Synthesis of 4-arylamino-6-nitroquinazolin-4-aminesandethyl 4-(arylamino)quinazoline-2-carboxylates

A group of Czech scientist [72] became interested in the search for selective inhibitors COX-1 among quinazolin-4-amines, when their attention was drawn to a study devoted to the discovery of upregulation of this enzyme in various types of cancer and its cardioprotective role in controlling platelet aggregation. Using "classical" approaches, the authors obtained 2-chloro- **(114)**, 2-styryl- **(118)** 7-bromo-*N*-aryl-(benzyl-)quina–zolin-4-amines and replaced bromine with aryl and thienyl fragments, using Suzuki reaction **(115**, **120**, **Scheme 23)**. The publication shows that quinazoline derivatives have a high ability to inhibit COX-1 (IC_{50} =0,064-3,14 μM) in the absence of inhibition of COX-2. At the same time, there were determined the compounds with the IC_{50} value which exceeds the activity of Ibuprofen (IC_{50} = 2,19 μM). It was discussed that the active compounds had quinazoline-substituted aniline or benzylamine in the position 4, and chloro or styryl fragment in the position 2. Presence of thiophene cycle in the position 7 also significantly increased the inhibitory activity and selectivity for COX-1. Docking studies have shown that the activity of 2,4-substituted quinazolines depends on the formation of a hydrogen bond between the secondary amine and the key residue of Tyr355 enzyme.

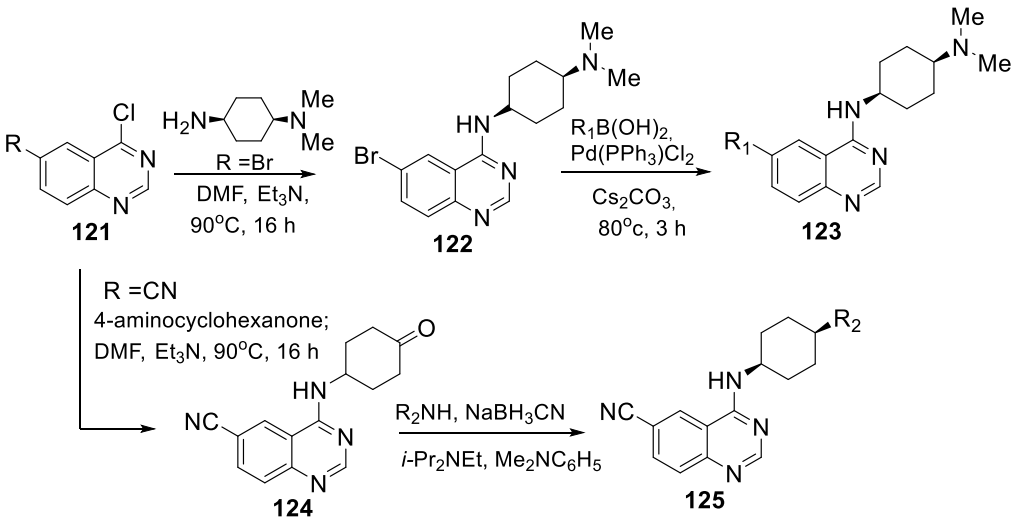
The search for anti-inflammatory agents among substituted quinazolin-4-amines based on selective inhibition of kinase activity of the TLR/IL-1R proteins is engaging and interesting [73]. By chemical optimization of the compounds of the companies «Merck» and «Schering-Plough», using molecular docking, the authors identified and synthesized new substances with excellent pharmacokinetic profile and selectivity for kinase. Rather simple approaches to synthesis were applied, namely the interaction of 6-R-4-chloroquinazolines with N^1,N^1-dimethylcyclo–hexane-1,4-diamine and 4-aminocyclohexanone (**122**, **124**, **Scheme 24**). Further, using Suzuki reactions, N^1-(6-bromoquinazolin-4-yl)-N^4,N^4-dimethylcyclohexane-1,4-diamine **122** was converted to various 6-substituted derivatives **123**, and 4-((4-oxocyclohexyl)amino)quinazoline-6-carbonitrile **124** was transformed into 4-((4-R-cyclohexyl)amino)quinazoline-6-carbonitrile **125** by reductive amination. The synthesized compounds with improved properties (lipo–philicity) allowed identifying kinase inhibitors (IRAK4) with high efficiency.

method **a**: $NH_2C(O)NH_2$, 200° C, 3 h; **b:** $POCl_3$, $Et_2NHC_6H_5$, 120°C, 4 h; **c:** NH_2CH_2Ar, AcONa, THF, 65°C, 3 h;
d: $R_3B(OH)_2$, K_2CO_3, $PdCl_2(PPh_3)_2$, toluene:1,4-dioxane: water(10:5:8), 90°C, 24 h; **e;** Ac_2O, 120°C, 3 h;
f: NH_4OH, reflux, 3 h; **h**: $C_6H_5C(O)H$, AcOH, reflux, 12 h; **g**: $POCl_3$, DMAP, toluene,reflux, 5 h;



R_6= 3,4-$Me_2C_6H_3$, 4-MeC_6H_4, 4-tret-BuC_6H_4, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$PrOC_6H_4$, 4$EtOOCC_6H_4$, 2,4,6-$F_3C_6H_2$, 3,5-$(MeO)_2C_6H_3$, 4-$CF_3C_6H_4$, 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$, 4-$F_2C_6H_3$, 4-$NO_2C_6H_4$, piperazine-1-yl, quinoline-8-yl, pyridine-2-yl, 5-Me-pyrazole-3-yl; R_7= 4-MeC_6H_4;3,4-F_2Bn

Scheme 23. Approaches to synthesis of 2-substituted-7-R-*N*-aryl-(benzyl-)quinazolin-4-amines

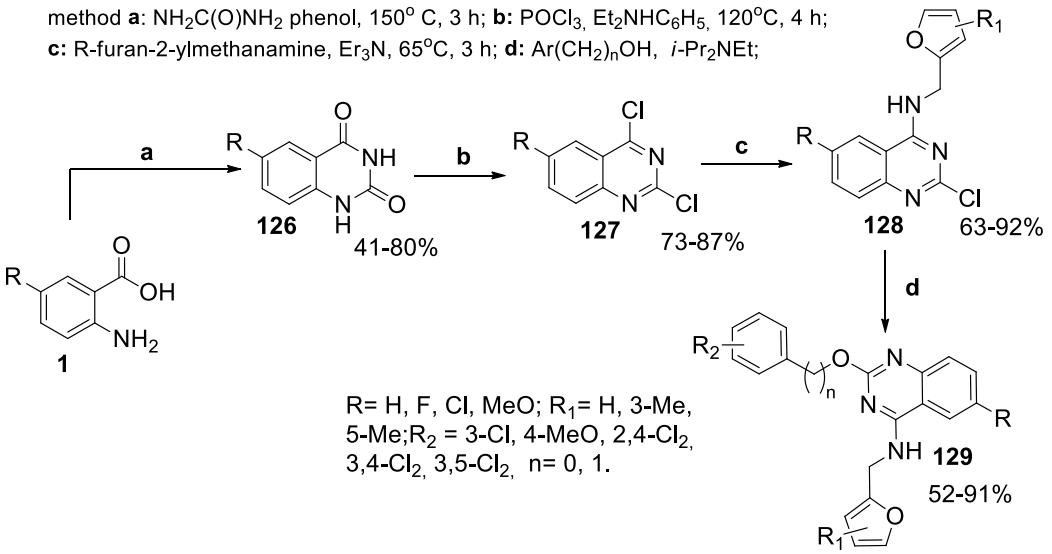


R= Br, CN; R_1= MeO, NO_2, CF_3, Pr, Cpr, F, Me; R_2= NMe_2, NH_2, Cpr, pyrrolidine-1-yl, 4-Me-piperazine, 4-F-piperidine, 4,-F_2-piperidine, morpholine, 4-methylsulfonyl)piperazine, 4-(cyclopropylsulfonyl)piperazine

Scheme 24. Synthesis of substituted 4-cyclohexylaminoquinazolines

Nam-ChulCho and co-authors [74] have shown that 2-aryl-(benzyl)-oxyquinazolin-4-amines are antagonistic to PAR_2 and can provide a rather interesting strategy for finding and treating inflammatory diseases. The synthesis of target compounds **129** was conducted by sequential nucleophilic substitution of chlorine atoms in 2,4-dichloroquinazolines **127** for R-furan-2-yl–methanamine **128** and substituted phenols or benzyl alcohol (**Scheme 25**). Among the studied compounds, the greatest antagonistic activity against PAR_2 was performed by 2-(3,5-di–chlorophenoxy)-6-fluoro-N-(R-furan-2-ylmethyl)–quinazolin-4-amine with the value IC_{50} 2,8 μM. The compound also showed significant inhibitory effects on LPS-activated pro-inflammatory mediators, namely NO, PGE2, IL-1b, IL-6 та TNF-a, by regulating various intracellular signaling pathways involving nuclear factor-jB (NF-jB), activator protein 1 (AP-1) and MAPK. In addition,

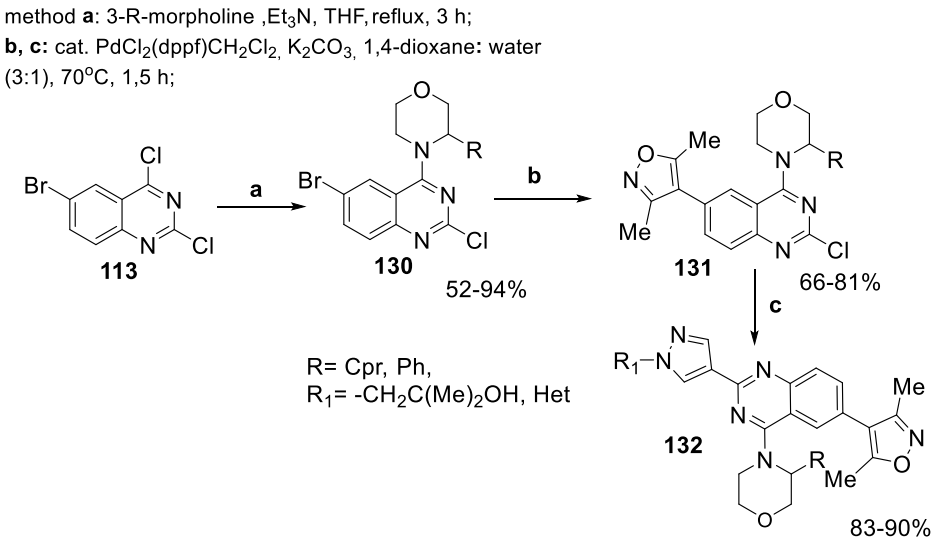
the administration of the considered compound reduced mortality from sepsis in mice. All these data point out the prospects of developing new antagonists to PAR_2 with anti-inflammatory activity among quinazolin-4-amines according to *in vitro* and *in vivo* methodology.



Scheme 25. Synthesis of 2-R_2-phenyl-(benzyl-)oxy)-*N*-(R_1-furan-2-ylmethyl)-6-R-quinazolin-4-amines

Yanga S.-M. and co-authors published a research paper [75], showing extensive structural modification based on 6-bromo-2,4-dichloro–quinazolines **113** for the search for anti-tumour and anti-inflammatory agents (**Scheme 26**). A series of successive reactions were applied for conversion of **113** to other structural analogues: nucleophilic substitution of chlorine for the morpholine fragment in the position 4 **130** and Suzuki reactions, namely, substitution of bromine in the position 6 for 3,5-dimethylisoxazoles **131** and chlorine in the position 2 for 1-R_1-pyrazoles **132**. The synthesized compounds were studied on the *in vivo* Kasumi-1 xenograft mouse model and collagen-induced arthritis (CIA) in mice. The conducted research and SAR-analysis have shown that more effective are the compounds with *S*-configuration of 3-phenylmorpholine and the simultaneous presence of (2-hydroxyl-2-methyl–propyl)pyrazole moiety in the position 2 of quinazoline.

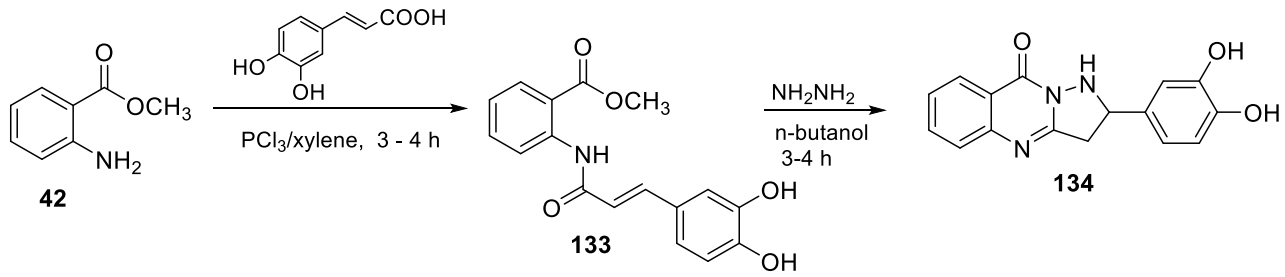
In addition to high efficiency of the *in vivo* Kasumi-1 xenograft mouse model, the determined (*S*)-1-(4-(6-(3,5-dimethylisoxazol-4-yl)-4-(3-phe–nylmorpholino)quinazolin-2-yl)-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-methylpropan-2-ol **132**, showed a significant improvement in the severity of collagen-induced arthritis (CIA) in the same animals. Therefore, these results point out the potential use of quinazoline-based compounds for the treatment of inflammatory diseases.



Scheme26. Synthesis and structural modification of 4-(6-bromo-2-chloroquinazolin-4-yl)-3-cyclopropyl-(phenyl-)morpholines

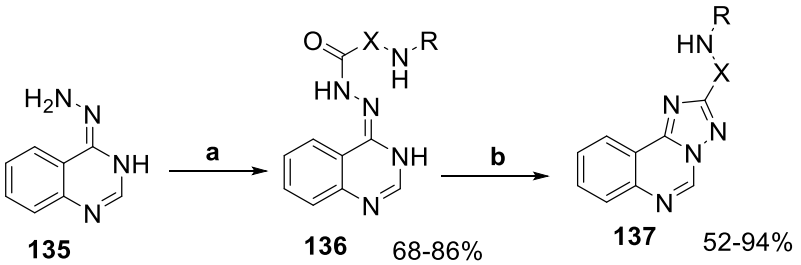
1.3 Condensed and spiro condensed quinazolines as potential anti-inflammatory agents

Recently, in the academic studies, more and more attention has been paid to the search for anti-inflammatory agents among condensed quina–zoline derivatives. Thus, Hussein's paper [76] describes the synthesis and anti-inflammatory activity of quinazoline annelated with pyrazole, namely 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydro–pyrazolo[5,1-*b*]quinazolin-9(1H)-one **134** (**Scheme 27**). The mentioned compound was synthesized in two stages on the basis of methylanthranilate **42**. At the first stage, the above-mentioned substance was introduced into the reaction with caffeic acid in the presence of PCl_3. The N-acylation product **133** was subjected to cyclization under the action of hydrazine, which allowed obtaining the target compound **134**. It has been established that the compounds **133** and **134** perform a pronounced anti-inflammatory and antipyretic activity. It should be noted that the activity of **134** exceeds the pharmacological activity of the intermediate product **133**, which demonstrates the decisive impact of the pyrazoloquinazoline system on the manifestation of the mentioned biological effects. In addition, the authors investigated the acute toxicity of the compound **134**, which constituted 495 mg/kg.



Scheme 27. Synthesis of methyl 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydropyrazolo[5,1-*b*]quinazolin-9(1*H*)-one as a promising anti-inflammatory agent

The work of Ukrainian investigators is devoted to the targeted search for anti-inflammatory agents among (quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazides of *N*-protected amino acids and their hetero–cyclization products [77]. For synthesis of the target compounds, the authors used 4-hydrazino–quinazoline **135** as a parent compound, which was acylated by *N*-protected amino acids, and the resulting *N*-acylated derivatives **136** were subjected to a heterocyclisation reaction (**Scheme 28**). At the same time, as a result of Dimrot's rearrangement, *N*-acyl-([1,2,4]triazolo–[1,5-*c*]quinazolin-2-yl)R-)amines **137** were formed with satisfactory yields. The results of screening of biological activity of the obtained compounds on the "formalin" test in rats allowed identifying the agents with a level of anti-inflammatory activity which significantly exceeds that of the comparison drug «Diclofenac sodium». The conducted SAR-analysis gave a possibility for the authors to identify critical "pharmacophore" fragments, and docking studies revealed the probable mechanism of action of the synthesized compounds.

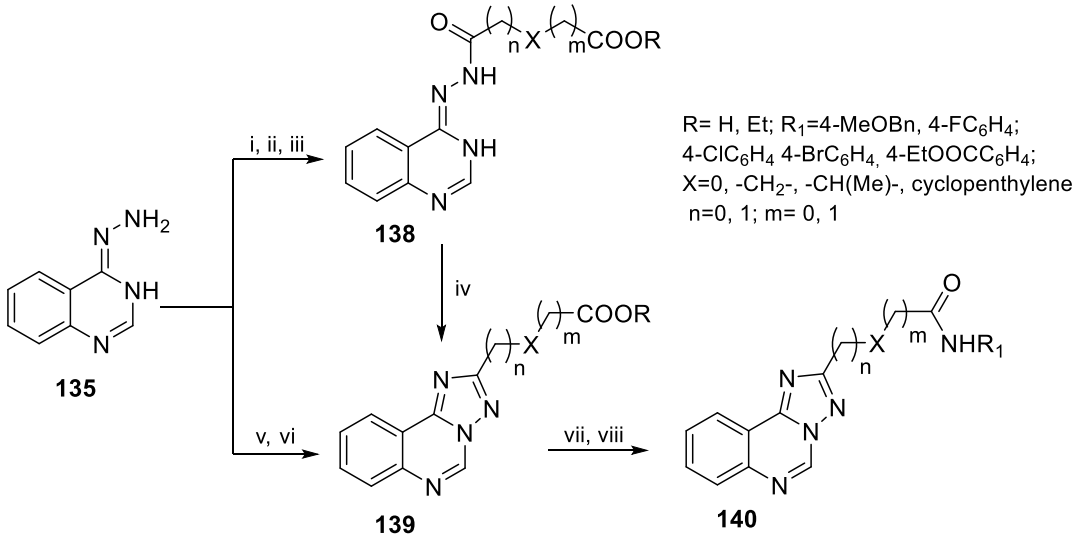


method **a**: RHNXCOOH, CDI, 1,4-dioxane, reflux, 60-90 min.; **b:** AcOH, reflux, 3-5 h;
X= -CH_2-, -$C_6H_4CH_2$-, C_6H_4-, -CH(Me)-, -$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_3$-, -CH(CH(Me)$_2$)-, -CH(CH_2CH(Me)$_2$)-, -CH(CH_2Ph)-, -CH(CH_2CHSMe)-, R = Ac, Bz, Boc

Scheme 28. Synthesis of (quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazides of *N*-protected aminoacids and [1,2,4]triazolo–[1,5-c]quinazolines on their basis

In continuation of the search for anti-inflammatory agents, the mentioned team synthesized the following compounds, using a similar approach – (quinazolin-4(3*H*)-ylidene)–hydrazides of dicarboxylic acids **138**, ([1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazoline-2-yl)alkyl–

carboxylic acids **139** and their amides **140** [78]. The synthesis of hydrazides **138** was conducted by acylation of quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazine **135** by corresponding acyl halides, cyclic anhydrides and imidazolides of dicarboxylic acid monoesters (**Scheme 29**). Hydrazides **138** were converted to the compounds **139**, which were subsequently used as starting compounds for chemical modification aimed at introducing an amide fragment **140** into the molecule. The results of biological screening of the synthesized compounds on the model of carrageenan induced inflammation. showed that amides of ([1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazolin-2-yl)alkylcarbo–xylic acids are more active anti-inflammatory agents, which compete in terms of activity with «Diclofenac sodium».



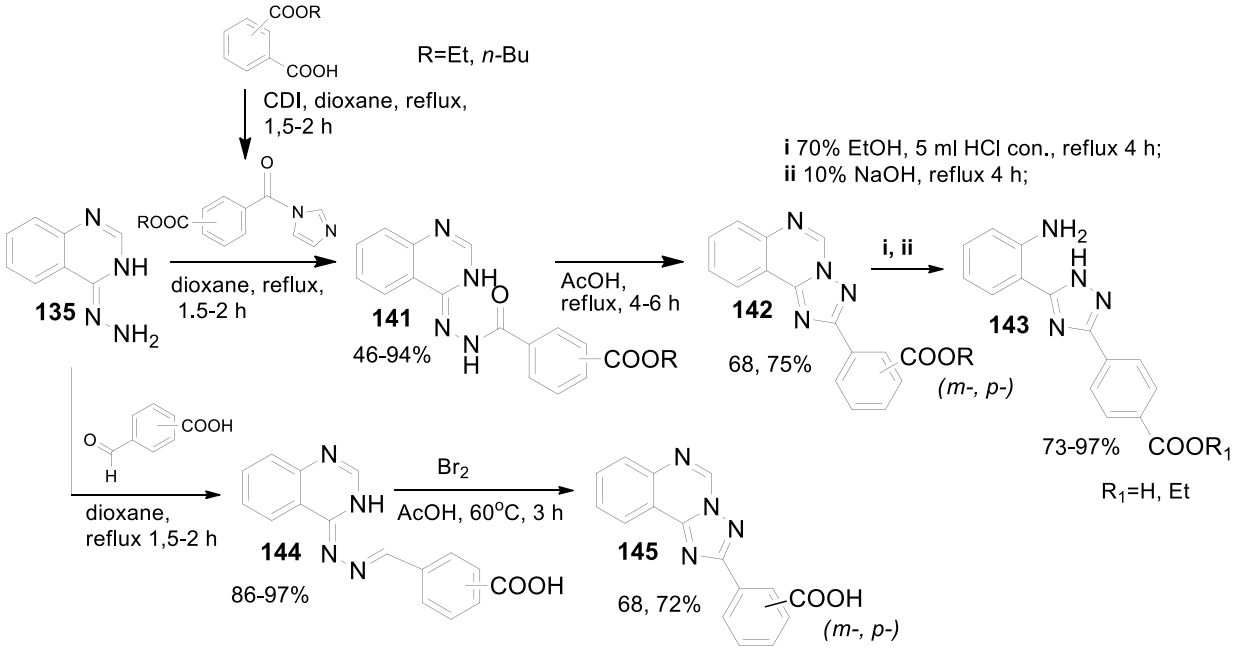
i: ClC(O)$(CH_2)_n$COOEt, dioxane, $N(Et)_3$, 0 - 5° C, 1.5 h; **ii**: 1) HCOO(CH_2)nCOOEt, CDI, dioxane, 80°C, 1.5-3 h; **iii**: anhydrides, dioxane, reflux, 80°C, 1-1.5 h or r.t., 24 h; **iv:** AcOH, reflux, 3-4 h; **v:** 1) ClC(O)(CH_2)nCOOEt, AcOH, AcONa, 0-5°C, 1.5 h; 2) reflux, 3 h: **vi:** anhydrides, AcOH, reflux, 3-4 h; **vii:** 4-MeOBnNH$_2$, 1-2 drop, 130-140°C, 3-4 h; **viii:** 1) dioxane, CDI. 80°C; 2) $ArNH_2$, reflux, 1.5 h.

Scheme 29. Synthesis and structural modification of (quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazides of dicarboxylic acids

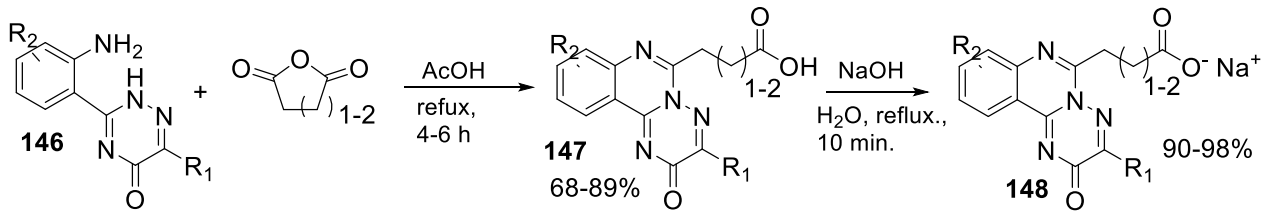
N. Krasovs'ka's paper is dedicated to the synthesis of ([1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazolin-2-yl)benzoic acids **142** and their esters **145** as potential anti-inflammatory agents [79]. The authors describes that alkyl (2-(quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazine-1-carbonyl)benzoates **141** and (quinazolin-4(3*H*)-ylidene)hydrazineylidene)methyl)benzoic acids **144** under the conditions of heterocyclisation and oxidative cyclisation, form target compounds **142** and **145**, respectively (**Scheme 30**). The study discusses the factors limiting the course of the mentioned reactions. In addition, it is shown that it is impossible to conduct the synthesis of the corresponding acids **145** by hydrolysis of esters **141** due to additional hydrolytic cleavage of the pyrimidine cycle. At the same time the corresponding 4-(5-(2-amino–phenyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)benzoic acid and its ethyl ester are formed **143**. The moderate anti-inflammatory activity of carboxy-containing quinazolines and [1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quina–zolines has been revealed and the prospects for their further structural modification have been outlined.

A. Yu. Voskoboinik's co-authored work is dedicated to the targeted search for anti-inflammatory agents among the derivatives of a little-known [1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-2-one system [80]. The authors show that the condensation of 3-(2-aminophenyl)-6-R_1-1,2,4-triazin-5-ones **146** with anhydrides of dicarboxylic acids in acetic acid leads to the formation of (3-R-2-oxo-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-c]quinazolin-6-yl)–carboxylic acid **147** with high yields (**Scheme 31**). The compounds **147** are converted to water-soluble salts **148** in order to improve their pharmaceutical and technological properties [81]. The obtained salts **140** were tested for anti-inflammatory activity [81], which allowed identifying an extremely promising anti-inflammatory agent, namely sodium 4-(3-methyl-2-oxo-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-6-yl)–butanoate with the level of activity exceeding that of the comparison drug Diclofenac sodium and having more favorable toxicity parameters. This compound was subsequently subjected to in-depth pharmacological studies, which established its effectiveness in the treatment of adjuvant

arthritis, however, unlike the comparison drug («Diclofenac»), the mentioned compound has a pronounced antisclerotic effect, as evidenced by a low degree of fibroblastic reaction [82]. Additionally, the study of biochemical parameters of blood in rats with adjuvant arthritis while introducing the compound was carried out and it has been determined that according to a number of indicators (levels of seromucoids, malon–dialdehyde, superoxide dismutase, γ-glutamyl transferase) they exceed the parameters of the reference drug «Diclofenac» [83].



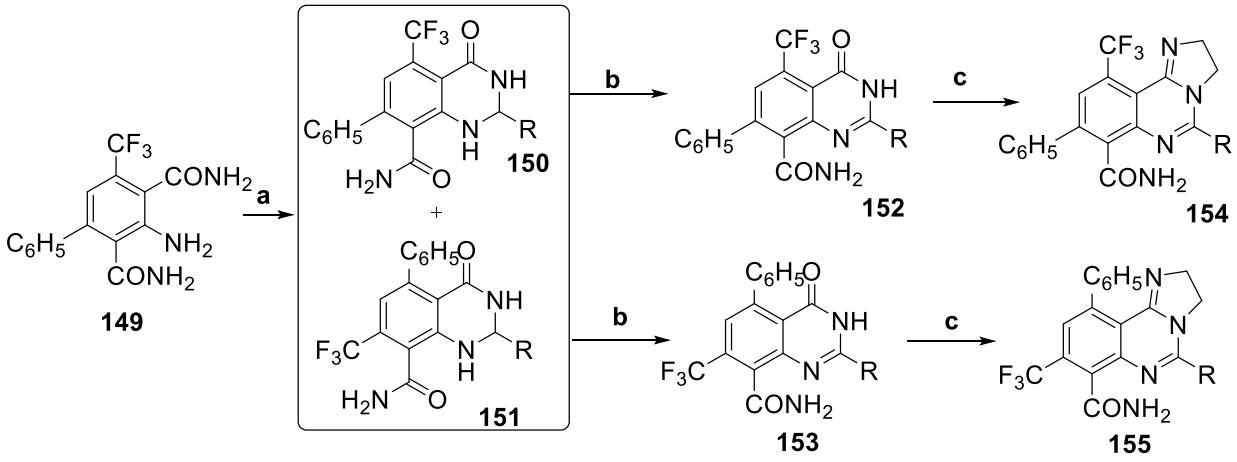
Scheme 30. Approaches to synthesis of ([1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazolin-2-yl)benzoic acids and their ethyl esters



R_1 = Me, Ph, 4-MeC_6H_4, 4-EtC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$EtOC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, 4-i-PrC_6H_4, 4-BuC_6H_4; R_2 = H, Me, Hal, MeO

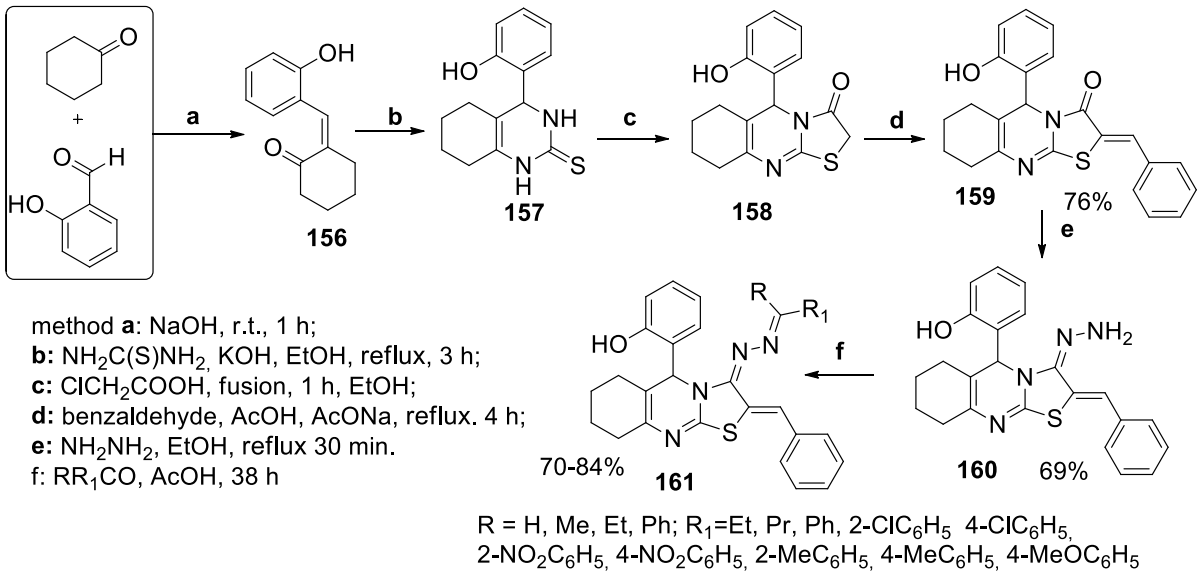
Scheme 31. Synthesis of (3-R-2-oxo-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-6-yl)carboxylic acid and their sodium salts

The research paper [84] is devoted to the search for anti-inflammatory drugs among new 5-R-10-phenyl-8(10)-(trifluoromethyl)-2,3-dihydroimida-zo[1,2-*c*]quinazoline-7-carboxamides. By cyclisa-tion of 3-amino-5-(trifluoromethyl)-[1,1'-bi–phenyl]-2,4-dicarboxamide **149** with aldehydes the authors obtained a mixture of regioisomers **150** and **151 (Scheme 32**), which was separated by column chromatography with n-hexane/ethyl acetate eluent. The isomers were further dehydrated, and the formed 4-oxo-3,4-dihydro–quinazoline **152** and **15**3 were subjected to cyclization with 2-chloroethylamine hydrochloride in the presence of $POCl_3$. As a results, the following target compounds are formed **154, 155** with the yields of 46-60%. The synthesized compounds were investigated *in vivo* (carrageenan-induced rat paw edema model) for their anti-inflammatory activity and *in silico* (docking) for binding with COX-1 and COX-2. It has been shown that the compounds **154** and **155** with the 4-hydroxyphenyl fragment in position 5 of the cycle inhibit the edema by 57 and 60 % (4 hours of experiment), competing at the same time with “Indometacin” (75 %). The paper presents the discussion of the docking results, showing an important role of the 4-hydroxyphenyl group in stacking interactions with enzymes, which, according to the authors, explains higher anti-inflammatory activity of compounds 154 and 155. in comparison with other analogues.



Scheme 32. Synthesis of 5-R-10-phenyl-8(10)-(trifluoromethyl)-2,3-dihydroimidazo[1,2-c]quinazoline-7-carboxamides

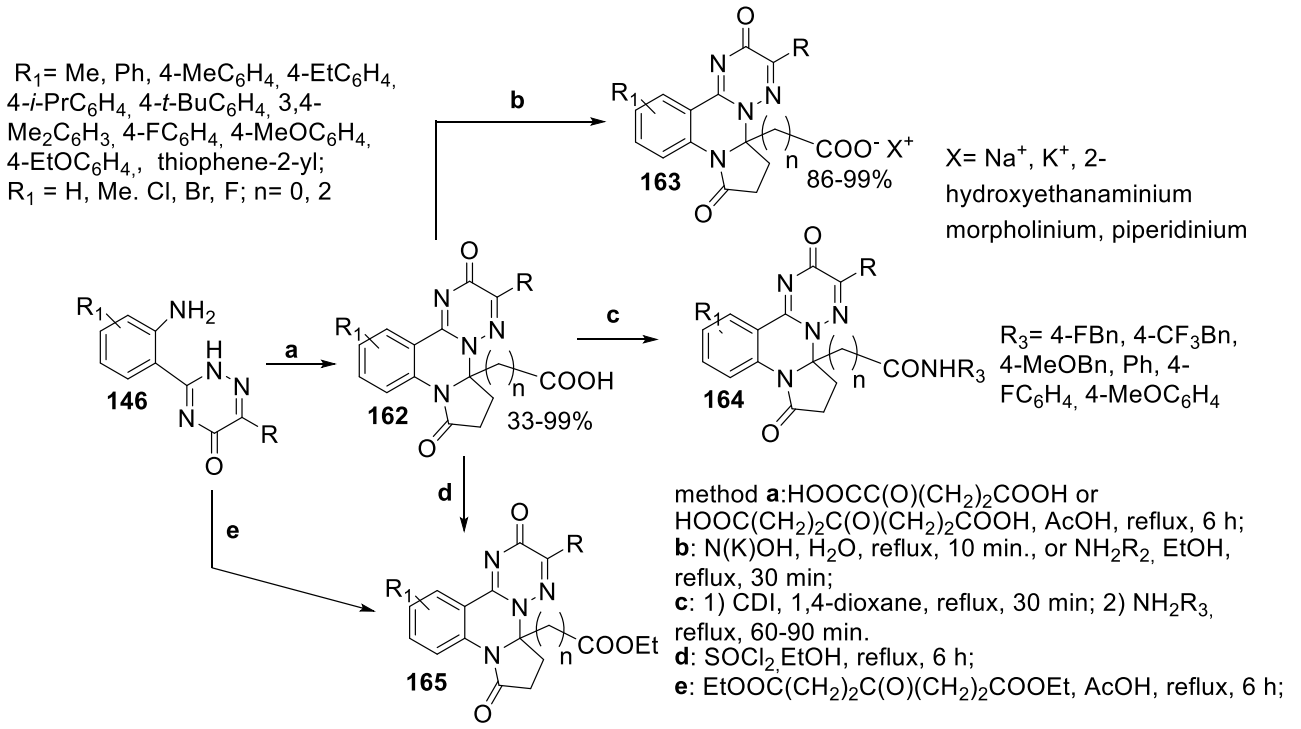
A series of new 6,7,8,9-tetrahydro-5H-5-hydroxyphenyl-2-benzylidinehydrazinothiazolo–[2,3-*b*]quinazolines **161** was synthesized for the targeted search of anti-inflammatory agents (**Scheme33**) [85]. The compounds **161** were formed by nucleophilic addition-cleavage reaction of the hydrazine derivative **160** with ketones or aldehydes in glacial acetic acid in the presence of anhydrous sodium acetate. The study of anti-inflammatory activity on the carrageenan-induced rat paw edema model allowed identifying a promising compound, namely 6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-5-hydroxyphenyl-2-benzylidine-3-(*N*′-3-pen–tylidenehydrazino)thiazolo[2,3-b]quinazoline, which throughout the experiment (0.5; 1; 2 and 3 hours) exceeded the standard drug «Diclofenac sodium» by 0.3–0.6 times. Along with that, the mentioned compound has the lowest ulcer index (0.46 ± 1.26).



Scheme 33. Synthesis of 6,7,8,9-tetrahydro-5H-5-hydroxyphenyl-2-R,R1-lidinehydrazinothiazolo[2,3-*b*]quinazolines

By the tandem heterocyclisation reaction, Stavytskyi V. V. and co-authors annealed pyrrole and quinazoline with various aromatic and carboxyl fragments to the triazine cycle and tested their anti-inflammatory activity on formalin- and carrageenan-induced inflammation models [86–88]. The formation of 2*H*-pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]–triazino[2,3-*c*]quinazolines **162** was carried out through interaction of 2-(6-R-2,5-dihydro-5-oxo-1,2,4-triazino-3-yl)anilines **146** with keto–carboxylic acids (**Scheme 34**). In order to improve the pharmacokinetic, pharmacological and technological characteristics, the authors made a structural modification of the carboxylic group of

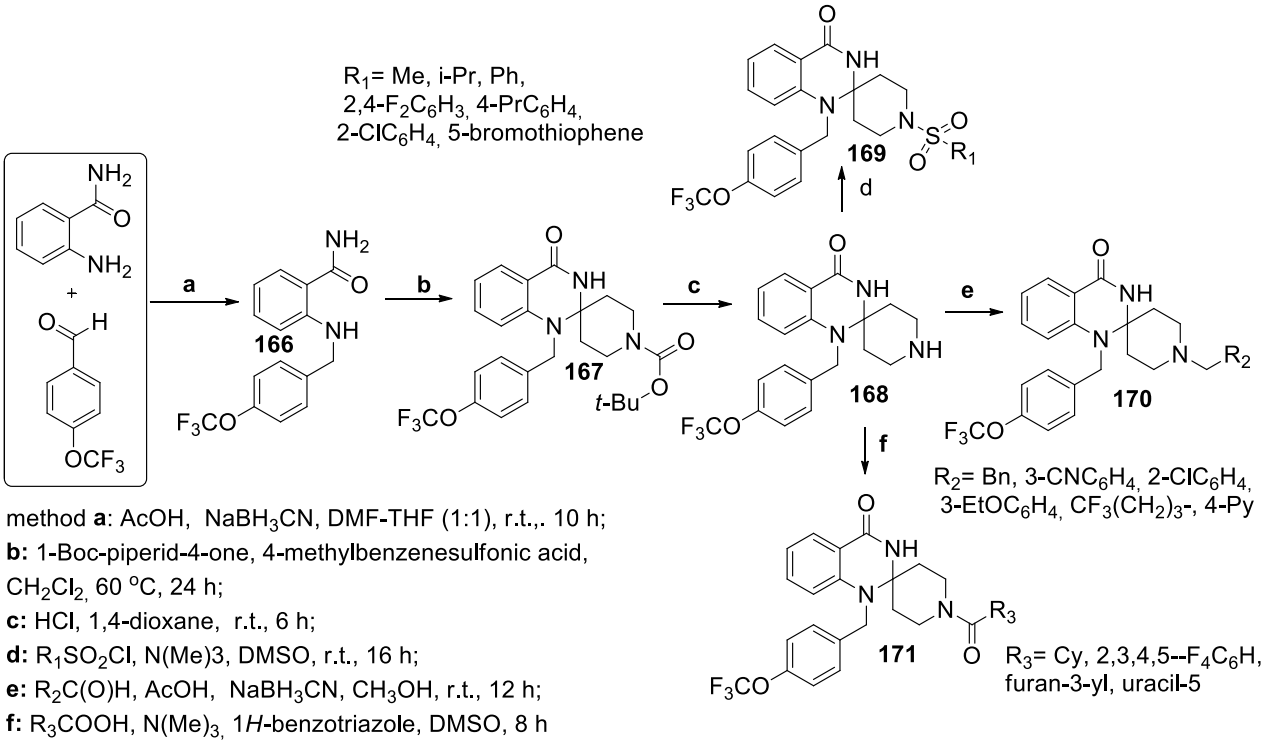
pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazolo-(triazino-)[*c*]quina–zolin-carboxylic (propanoic) acids, namely synthesized water-soluble salts with inorganic and organic bases **163**, esters **165** and amides **164** [86; 89]. The studied compounds have shown high anti-inflammatory activity in comparison with «Diclofenac sodium», and the compounds that contain propanoic acid in the angular position of the cycle exceed its activity by 1.2–26 %. The high anti-inflammatory activity, prognostic affinity values and visualization of the location of these compounds in the active sites of biotargets have become a theoretical platform for studying the probable mechanism of their action, namely inhibition of DPPH and LOX by *in vitro* methods [90]. It has been shown that the specified hetarylcarboxylic acids are characterized in most cases by high LOX inhibition activity (LOX inhibition up to 30%), which can be considered as one of the possible mechanisms of anti-infammatory activity.



Scheme 34. Synthesis and functionalization of 3-(3-R$_1$-2,8-dioxo-7,8-tetrahydro-2*H*-pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazino–[2,3-*c*]quinazolin-5a(6*H*)-yl)carboxylic acids

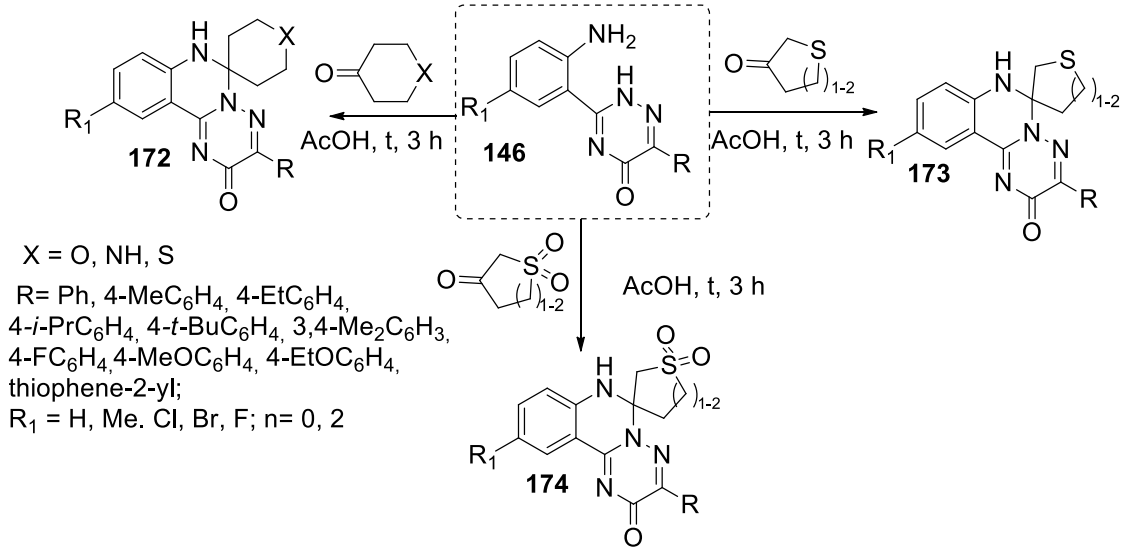
Subba Poojari and co-authors developed the synthesis of *N*-substituted1'-(4-(trifluoro-methoxy)benzyl)-1'*H*-spiro[piperidine-4,2'-quina-zolin]-4'(3'*H*)-ones **169–171** (**Scheme 35**) and investigated their anti-inflammatory and antimicrobial activity [91]. At the same time the synthesis of the parent compound **167** was conducted by condensation followed by cyclo–dehydration of 2-((4-(trifluoromethoxy)benzyl)–amino)benzamide **166** and *Boc*-protected piperidin-4-one in the presence of an acid catalyst. The protective group **160** was removed from intermediate compound (*tert*-butyl carbamate) with the aim of further functionalization of the formed product **167** 1'-(4-(trifluoromethoxy)–benzyl)-1'H-spiro[piperidine-4,2'-quinazolin]-4'(3'*H*)-one, which was subjected to functiona–lization using sulphochlorination reactions (compounds **169**), condensation with subsequent cyclodehydration **170** and acylation **171**. The estimation of anti-inflammatory activity of the synthesized compounds on the carrageenan-induced rat paw edema model allowed identifying a series of compounds, namely alkyl-(aryl-)sul-fonyls **169,** which inhibited edema by up to 56.19 %, while competing with «Ibuprofen» (66.6 %).

The study [92] is dedicated to the targeted search for anti-inflammatory agents among insufficiently known spiro[hetaryl-3(4)6′-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazoline-]-2'(7'*H*)-ones. The virtual combinatorial library created by the authors was identified by molecular docking for its ability to inhibit COX-2.



Scheme 35. Synthesis and functionalisation of 1'-(4-(Trifluoromethoxy)benzyl)-1'H-spiro[piperidine-4,2'-quinazolin]-4'(3'*H*)-ones

The potential anti-inflammatory agents **172–174** were synthesized by [5+1]-cyclocondensation of the substituted 3-(2-aminophenyl)-6-R-1,2,4-triazin-5(2*H*)-one **146** with heterocyclic ketones (**Scheme 36**). The study of the obtained compounds on the formalin-induced rat paw edema model allowed identifying a range of promising anti-inflammatory agents, namely 1-methyl-3'-(4-tret-buthylphenyl)- and 1-methyl-3'-(4-methoxyphenyl)-spiro[pyperidine-4,6′-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]–quinazoline]-2'(7'*H*)-one, which exceeded the comparison drug «Diclofenac sodium» by the level of pharmacological action (69.2 and 85.9 %). According to the authors, the combination of the triazino[2,3-*c*]quinazoline fragment with spiro-condensed fragments (pyridine) is a reasonable approach for the creation of new anti-inflammatory agents.



Scheme 36. Synthesis of spiro-condensed derivatives of triazino[2,3-*c*]quinazolines

In the last 2020-2021, there appeared a series of papers devoted to the chemistry of natural compounds and the study of new mechanisms of action of non-steroidal anti-inflammatory drugs. Thus, Wang, N.-N. and co-authors published a research paper on the study of anti-inflammatory

activity of the 12 new natural condensed quinazoline derivatives [93]. The specified compounds were isolated from the endophytic fungus *Aspergillussp*., their structures were confirmed by ^{1}H NMR and ^{13}C spectra. The anti-inflammatory test with mouse macrophages RAW 264.7 activated by lipopolysaccharide (LPS) has shown that a number of them are strong inhibitors of NO (IC_{50} 22.1–49.9 μM).

Duff M. R. and co-authors reported in the research paper on a new mechanism of action of NSAIDs (, containing carboxylic groups [94]. The authors investigated the interaction of studied compounds with the human DHFR on the basis of kinetic, NMR and X-ray crystallographic methods and characterized the region of the folate binding site. It has been established that NSAIDs, containing benzoate or salicylate groups, competitively inhibit DHFR and have the highest efficiency. According to the authors, the specified NSAIDs with different mechanisms of action (non-selective inhibitors of COX-1/COX-2, DHFR) reveal ways and opportunities for further structural optimization for the development of dual drugs.

Conclusions

The conducted literature review has shown that the targeted search for anti-inflammatory agents among substituted quinazolines and their condensed analogues is justified and the derivatives of the specified heterocyclic system have significant biological potential and are interesting for the search and development on their basis of new highly effective and low-toxic drugs with a multifaceted mechanism of action (inhibitors of COX-1, COX-2, LOX-15, NO, PGE2, IL-1b, IL-6, TNF-a).

References

[1] Armarego, W.L.F., Brown, D.J., (ed). (1967). *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Fused Pyrimidines* (Part I; Vol. *24*(1)), Interscience Publishers: N.-Y. - London - Sydney.

[2] Brown, D.J., Suppl, I., Taylor, E.C., (ed). (1996). *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Vol. 55), J. Wiley & Sons Inc.: N.-Y. - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore - Weinheim.

[3] Witt, A., Bergman, J. (2003). Recent Developments in the Field of Quinazoline Chemistry. *Curr. Org. Chem,* 7: 659–677. http://dx.doi.org/10.2174/1385272033486738

[4] Connolly, D. J., Cusack, D., O'Sullivan, T. P., Guiry, P. J. (2005). Synthesis of quinazolinones and quinazolines. *Tetrahedron, 61*(43), 10153–10202. http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.010.

[5] Wang, D., Gao, F. (2013). Quinazoline derivatives: synthesis and bioactivities. *Chemistry Central Journal, 7*(1), 95. http://dx.doi.org/10.1186/1752-153x-7-95;

[6] Vinod G. Ugale, Sanjay B. Bari (2014). Quinazolines: New horizons in anticonvulsant therapy. *Eur. J. Med. Chem.,* 80. 447–501. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.04.072.

[7] Mohammad, A. (2014). Chemical Characteristics, Synthetic Methods, and Biological Potential of Quinazoline and Quinazolinone Derivatives. *International J. Med. Chem,* 27, 1–27. http://dx.doi.org/10.1155/2014/395637.

[8] Dumitrascu, F., Popa, M. M. (2014). Pyrrolo[1,2-*a*]–quinazolines. Synthesis and biological properties. *ARKIVOC*., (i). 428–452. http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.699.

[9] He, L., Li, H., Chen, J., Wu, X.-F. (2014). Recent advances in 4(3*H*)-quinazolinone syntheses. *RSC Adv.,* 4(24): 12065–12077. http://dx.doi.org/10.1039/c4ra00351a

[10] Al-Ebaisat, H. S. (2015). A Review on Synthesis and Spectral Properties of Quinazolines and Pyrimidines. *American Chemical Science Journal*. *6*(4), 213–223. http://dx.doi.org/10.9734/ACSj/2015/16128.

[11] Chaban, Z., Harkov, S., Chaban, T., Klenina, O., Ogurtsov, V., Chaban, I. (2017). Recent advances in synthesis and biological activity evaluation of condensed thiazoloquinazolines: a review. *Pharmacia. 64*(3). 52–66.

[12] Rakesh, K. P., Darshini, N., Shubhavathi, T., Mallesha, N. (2017). Biological Applications of Quinazolinone Analogues: A Review. *Organic & Medicinal Chem IJ*. *2*(2), 555585. http://dx.doi.org/10.19080/OMCIJ.2017.02.555585.

[13] Mohammadkhani, L., Heravi, M. M. (2020). Microwave-Assisted Synthesis of Quinazolines and Quinazolinones: An Overview. *Frontiers in Chemistry,* 8. http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2020.580086

[14] D'yakonov, A. L., Telezhenetskaya, M. V. (1997). Quinazoline alkaloids in nature. *Chemistry of Natural Compounds*, 33: 221–267;

[15] Michael, J. P. (2001). Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. *Nat. Prod. Rep*. 18: 543–550.

[16] Mhaske, S. B. Argade, N. P. (2006). The Chemistry of Recently Isolated Naturally Occurring Quinazolinone Alkaloids. *Tetrahedron*, 62, 9787–9826. http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2006.07.098

[17] Joseph, M. P. (2007). Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. *Nat. Prod. Rep.* 24. 223–246.

[18] Kshirsagar, U. A. (2015). Recent developments in the chemistry of quinazolinone alkaloids. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *13*(36), 9336–9352. http://dx.doi.org/10.1039/c5ob01379h.

[19] Chandrika, P. M., Rao, R.R., Narsaiah, B., Raju, M.B. (2008). Quinazoline derivatives with potent anti-inflammatory and anti-allergic activities. *Int. J. Chem. Sci., 6*(3). 1119–1146.

[20] Selvam, T. P., Kumar, P. V. (2011). Quinazoline Marketed drugs – A Review. *Research in Pharmacy, 1*(1). 1–21.

[21] Parvez, A. N., Rana, A., Imran, M. (2011). An Updated Review: Newer Quinazoline Derivatives Under Clinical Trial. *International J. Pharmaceutical & Biological Archives, 2*(6), 1651–1657.

[22] Marzaro, G., Guiotto, A., Chilin, A. (2012). Quinazoline derivatives as potential anticancer agents: a patent review (2007 - 2010). *Expert Opin. Ther. Patents, 22*(3), 223–252. http://dx.doi.org/10.1517/13543776.2012.665876.

[23] Ravez, S., Castillo-Aguilera, O., Depreux, P., Goossens, L. (2015). Quinazoline derivatives as anticancer drugs: a patent review (2011 - present). *Expert Opin. Ther. Patents, 25*(7), 1–16. http://dx.doi.org/10.1517/13543776.2015.1039512

[24] Alam, J., Alam, O., Naim, M.J., Alam, P. (2015). A review: Recent investigations on Quinazoline Scaffold. *International J. Advanced Research. 3*(12), 1656–1664.
[25] Sukriti, S. (2015). Biological activity of Quinazoline: A Review. *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR). 6*(9), 1206–1213.
[26] Jafari, E., Khajouei, M. R., Hassanzadeh, F., Hakimelahi, G. H., Khodarahmi, G. A. (2016). Quinazolinone and quinazoline derivatives: recent structures with potent antimicrobial and cytotoxic activities. *Res Pharm Sci.*, *11*(1). 1–14.
[27] Ismail, R. S. M., Ismail, N. S. M., Abuserii, S., Abou El Ella, D. A. (2016). Recent advances in 4-aminoquinazoline based scaffold derivatives targeting EGFR kinases as anticancer agents. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, *2*(1), 9–19. http://dx.doi.org/10.1016/j.fjps.2016.02.001
[28] Darwish, K.M., Dakhil, O.O. (2017). A Review on synthesis and biological profiles of some Quinazolines and (4*H*)-3,1-Quinazolin-4-ones of active substituents and their uses as starting materials in reaction schemes. *Libyan Journal of Science & Technology*, *6*(1). 8–13.
[29] Ajani, O.O., Audu, O. Y., Aderohunmu, D. V., Owolabi, F.E., Olomieja, A. O. (2017). Undeniable Pharmacological Potentials of Quinazoline Motifs in Therapeutic Medicine. *American Journal of Drug Discovery and Development*, 7: 1–24. http://dx.doi.org/10.3923/ajdd.2017.1.24.
[30] Reddy, A. G., Babu, V. Ha., Prakash Rao, Y. J. (2017). A Review on Quinazolines as Anticancer Agents. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 10*(3): 1492–1504.
[31] Shagufta, Ahmad, I. (2017). An insight into the therapeutic potential of quinazoline derivatives as anticancer agents. *Med. Chem. Commun*., 5, http://dx.doi.org/10.1039/c7md00097a.
[32] Hameed, A., al-Rashida, M., Uroos, M., Ali, S.A., Ishtiaq, A.M., Khan, K.M. (2018). Quinazoline and Quinazolinone as Important Medicinal Scaffoldes: A Comparative Patent Review (2011-2016*). Expert Opin. Ther. Patents*, *28*(4), 281–297 http://dx.doi.org/10.1080/13543776.2018. 1432596.
[33] Auti P. S., George G., Paul A. T. (2020). Recent advances in the pharmacological diversification of quinazoline /quinazolinone hybrids. *RSC Advances, 10*(68), 41353–41392. http://dx.doi.org/10.1039/d0ra06642g.
[34] Francis, J.E., Cash, W.D., Barbaz, W.D., Bernard, P.S., Lovell, R.A., Mazzenga G.C. (1991), Synthesis and benzodiazepine binding activity of a series of novel [1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazolin-5(6H)-ones. *J. Med. Chem.* 34, 281–290. http://dx.doi.org/10.1021/jm00105a044.
[35] Jantova, S., Cipak, L., Slamenova, D., Horvatha, V., Rauko, P. (2003). Induction of cytotoxicity and sDNA breaks by 9-bromo-5-morpholino-tetrazolo[1,5-c]quinazoline in tumor cells cultured in vitro. *Toxicol. in Vitro*. 17, 457–463. http://dx.doi.org/10.1016/S0887-2333(03)00066-3.
[36] Okamura, T., Kurogi, Y., Hashimoto, K., Nishikawaa, H., Nagao, Y. (2004). Facile synthesis of fused 1,2,4-triazolo[1,5-*c*]pyrimidine derivatives as human adenosine A3 receptor ligands. *Bioorg. Med. Chem. Lett., 14*(10), 2443–2446. http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.03.010.
[37] Kim, Y.-C., Xiao-duo, Ji., Jacobson, K. A. (1996). Derivatives of the Triazoloquinazoline Adenosine Antagonist (CGS15943) Are Selective for the Human A3 Receptor Subtype. *J. Med. Chem, 39*(21), 4142–4148. http://dx.doi.org/10.1021/JM960482I.
[38] Kim Y.C., Zwart M.De., Chang L., Moro S., Kuenzel J., Melman N. (1998). Derivatives of the triazoloquinazoline adenosine antagonist (CGS15943) having high potency at the human A2B and A3 receptor subtypes. at al. *J. Med. Chem.,* 41, 2835–2845. http://dx.doi.org/10.1021/jm980094b.
[39] Gineinah, M.M., Nasr, M.N., Abdelal, A.M., El-Emam, A.A., Said, S.A. (2000). Synthesis and Antiinflammatory Evaluation of New 2- and 3-Substituted 1,2,4-Triazolo[4,3-*c*]- and [1,5-*c*]quinazoline Derivatives. *Med. Chem. Res. 10*(4), 243–252.
[40] Balo, C., Lopes, C., Brea, J.M., Fernandez, F., Caamano, O. (2007). Synthesis and Evaluation of Adenosine Antagonist Activity of a Series of [1,2,4]Triazolo[1,5-*c*]quinazolines. *Chem. Pharm. Bull., 55*(3), 372–375 http://dx.doi.org/10.1248/cpb.55.372.
[41] Avendano, C., Menendez, J. C. (2008). *Medical chemistry of anticancer drugs*. UK: Elsevier's Science & Technology Rights Department inOxford.
[42] Mani Chandrika, P., Raghu, A., Ram Rao, B., Narsaiah, M., Bhagawan Raju (2008). Quinazoline dersvatives with potent anti-inflammatory and antiallergic activities. *Int. J. Chem. Sci*., *6*(3), 1119–1146.
[43] Hussein, M. A. (2010). Structure anti-inflammatory activity relationship and biochemical evaluation of some novel triazoloquinazoline and triazino-quinazoline derivatives containing sulfacetamide moiety. *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Tech., 1*(3), 1054–1066.
[44] Kehler, J., Ritzen, A., Langgard, M., Petersen, S.L., Farah, M.M., Bundgaard, C. Christoffersen C. T., Nielsen J., Kilburn J. P. (2011). Triazoloquinazolines as a novel class of phosphodiesterase 10A (PDE10A) inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett., 21*, 3738–3742. http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.04.067
[45] Levin, J. I., Laufer, S. (Eds) (2012). *Anti-Inflammatory Drug Discovery*. RSC Drug Discovery Series No. 26, Cambridge: Royal Society of Chemistry.
[46] Khan, I., Ibrar, A., Abbas, A., Abbas, N., Saeed, A. (2014). Recent advances in the structural library of functionalized quinazoline and quinazolinone scaffolds: Synthesis approaches and multifarious applications. *Eur. J. Med. Chem*., 76, 193–244; htpp://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.02.005.
[47] Khan, I., Ibrar, A., Ahmed, W., Saeed, A. (2015). Synthetic approaches, functionalization and therapeutic potential of quinazoline and quinazolinone skeletons: the advances continue. *Eur. J. Med. Chem.* 90, 124–169. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.084.
[48] Faisal, M., Saeed, A. (2021). Chemical Insights Into the Synthetic Chemistry of Quinazolines: Recent Advances. *Front. Chem.,* https://doi.org/10.3389/fchem.2020.594717.
[49] Ali Gamal Al-kaf (Ed.) (2020). *Quinazolinone and Quinazoline Derivatives*. Acad. Sana'a University. https://doi.org/10.5772/intechopen.85315.
[50] Narendra, B. A., Rama, R. N. (2011). Synthesis of some new quinazolinone formazans as anti-Inflammatory and anthelmintic agents. *Journal of Pharmacy Research*, *4*(4), 983–985.
[51] Zayed, F. M., Hassan, H. M. (2014). Synthesis and biological evaluation studies of novel quinazolinone derivatives as antibacterial and anti-inflammatory agents. *Saudi Pharmaceutical Journal, 22*(2). 157–162.
[52] Kandpal, B., Meshram, J., Mohanram, I., Shaikh, A. (2014). Evaluation of newly synthesized quinazolinone derivatives of hydrazones as potent anti-inflammatory

and antbacterial agents. *Medicinal Chemistry Research*, 24(4), 1419–1426. http://dx.doi.org/10.1007/s00044-014-1226-3

[53] Ghodge, B., Kshirsagar, A., Navghare, V. (2020). Synthesis, characterization, and investigation of the anti-inflammatory effect of 2,3-disubstituted quinazoline-4(1*H*)-one. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. *9*(1), 30 (2020). https://doi.org/10.1186/s43088-020-00056-w

[54] El-Hashash, M. A. E.-A., Azab, M. E., Faty, R. A. E.-A., Amr, A. E.-G. E. (2016). Synthesis, Antimicrobial and Anti-inflammatory Activity of Some New Benzoxazinone and Quinazolinone Candidates. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, *64*(3), 263–271. http://dx.doi.org/10.1248/cpb.c15-00904.

[55] Krishnarth, N., Verma, S. K., Chaudhary, A. (2020). Synthesis and Anti-Inflammatory Activity of Some Novel Quinazolinone Derivatives. *FABAD J. Pharm. Sci., 45*(3), 205–210.

[56] Serya, R. A. T., Abbas, A. H., Ismail, N. S. M., Esmat, A., Abou El Ella, D. A. (2015). Design, Synthesis and Biological Evaluation of Novel Quinazoline-Based Anti-inflammatory Agents Acting as PDE4B Inhibitors. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, *63*(2). 102–116. https://doi.org/10.1248/cpb.c14-00737.

[57] El-Feky, A., Imran, S., Nayeem, N. (2017). Design, Synthesis, and Anti-inflammatory Activity of Novel Quinazolines*. Oriental Journal of Chemistry, 33*(2), 707–716. https://doi.org/10.13005/ojc/330217

[58] Mohamed, M.S., Kamel, M.M., Kassem, E.M., Abotaleb, N., Khedr, M., Ahmed, M.F. (2011). Synthesis, biological evaluation and molecular docking of quinazoline-4(1*H*)-one derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents. *Acta Pol Pharm., 68*(5), 665–75.

[59] Dash, B., Dash, S., Laloo, D., Medhi, C. (2017). Design, Synthesis and Preliminary Pharmacological Screening (antimicrobial, analgesic and anti-inflammatory activity) of Some Novel Quinazoline Derivatives*. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 7*(06), 83–96. https://doi.org/10.7324/JAPS.2017.70612

[60] Rajput, C.S., Singhal, S. (2013). Synthesis, Characterization, and Anti-Inflammatory Activity of Newer Quinazolinone Analogs. *Journal of Pharmaceutics, 2013*, 1–7. https://doi.org/10.1155/2013/907525

[61] Sheorey, R., Thangathiruppathy, A., Alagarsamy, V. (2013). Synthesis, Analgesic and Anti-inflammatory Activities of 3- Ethyl-2-substituted Amino-3*H*-quinazolin-4-ones. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, *12*(4), 583–589. https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i4.21

[62] Abuelizz, H. A., Hassane, A. E., Marzouk, M., Ezzeldin, E., Ali, A. A., Al-Salahi, R. (2017). Molecular modeling, enzyme activity, anti-inflammatory and antiarthritic activities of newly synthesized quinazoline derivatives. *Future Medicinal Chemistry*, *9*(17), 1995–2009. https://doi.org/10.4155/fmc-2017-0157

[63] Alagarsamy, V., Solomon, V. R., Sulthana, M. T., Vijay, M.S., Narendhar, B. (2015). Design and synthesis of quinazolinyl acetamides for their analgesic and anti-inflammatory activities. *Zeitschrift Für Naturforschung B, 70*(8), 597–604. https://doi.org/10.1515/znb-2015-0035.

[64] Farag, A. A., Khalifa, E. M., Sadik, N. A., Abbas, S. Y., Al-Sehemi, A. G., Ammar, Y. A. (2012). Synthesis, characterization, and evaluation of some novel 4(3*H*)-quinazolinone derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents. *Medicinal Chemistry Research*, *22*(1), 440–452. https://doi.org/10.1007/s00044-012-0046-6

[65] Farag, D. B., Farag, N. A., Esmat, A., Abuelezz, S. A., Abdel-Salam, I. E., Abou El Ella, D. A. (2015). Synthesis, 3D pharmacophore, QSAR and docking studies of novel quinazoline derivatives with nitric oxide release moiety as preferential COX-2 inhibitors. *MedChemComm, 6*(2), 283–299. https://doi.org/10.1039/c4md00392f

[66] Rakesh, K. P., Manukumar, H. M., Gowda, D. C. (2015). Schiff's bases of quinazolinone derivatives: Synthesis and SAR studies of a novel series of potential anti-inflammatory and antioxidants. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 25*(5), 1072–1077. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.01.010

[67] Abbas, S. E., Awadallah, F. M., Ibrahin, N. A., Said, E. G., Kamel, G. M. (2012). New quinazolinone–pyrimidine hybrids: Synthesis, anti-inflammatory, and ulcerogenicity studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 141–149. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.03.050

[68] Abdel-Aziz, A. A.-M., Abou-Zeid, L. A., El Tahir, K. E. H., Ayyad, R. R., El-Sayed, M. A.-A., El-Azab, A. S. (2016). Synthesis, anti-inflammatory, analgesic, COX-1/2 inhibitory activities and molecular docking studies of substituted 2-mercapto-4(3*H*)-quinazolinones. *European Journal of Medicinal Chemistry, 121*, 410–421. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.05.066

[69] Alafeefy, A. M., Kadi, A. A., Al-Deeb, O. A., El-Tahir, K. E. H., Al-jaber Nabila, A. (2010). Synthesis, analgesic and anti-inflammatory evaluation of some novel quinazoline derivatives*. European Journal of Medicinal Chemistry, 45*(11), 4947–4952. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.07.067

[70] Hu, J., Zhang, Y., Dong, L., Wang, Z., Chen, L., Liang, D., Liang, G. (2014). Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Novel Quinazoline Derivatives as Anti-inflammatory Agents against Lipopolysaccharide-induced Acute Lung Injury in Rats. *Chemical Biology & Drug Design*, *85*(6), 672–684. https://doi.org/10.1111/cbdd.12454

[71] Dvorakova, M., Langhansova, L., Temml, V., Pavicic, A., Vanek, T., Landa, P. (2021). Synthesis, Inhibitory Activity, and In Silico Modeling of Selective COX-1 Inhibitors with a Quinazoline Core. *ACS Medicinal Chemistry Letters, 12*(4), 610–616. https://doi.org/10.1021/acsmedchemlett.1c00004

[72] Smith, G. F., Altman, M. D., Andresen, B., Baker, J., Brubaker, J. D., Chen, H., Chen, Y., Childers, M., Donofrio, A., Northrup, A. (2017). Identification of quinazoline based inhibitors of IRAK4 for the treatment of inflammation. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *27*(12), 2721–2726. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.04.050

[73] Cho, N.-C., Cha, J. H., Kim, H., Kwak, J., Kim, D., Seo, S.-H., Shin, Ji-S., Kim, T., Duk, K., Lee, J., No, K. T., Kim, Y. K., Lee, K.-T., Pae, A. N. (2015). Discovery of 2-aryloxy-4-amino-quinazoline derivatives as novel protease-activated receptor 2 (PAR2) antagonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, *23*(24), 7717–7727. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.11.016

[74] Yang, S.-M., Yoshioka, M., Strovel, J. W., Urban, D. J., Hu, X., Hall, M.D., Jadhav, A., Maloney D. J. (2019). Lead optimization and efficacy evaluation of quinazoline-based BET family inhibitors for potential treatment of cancer and inflammatory diseases. *Bioorg. Med Chem Lett*, *29*(10), 1220–1226. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.03.014

[75] Hussein, M. A. (2013). Synthesis, anti-inflammatory, and structure antioxidant activity relationship of novel 4-quinazoline. *Medicinal Chemistry Research, 22*(10), 4641–4653. https://doi.org/10.1007/s00044-013-0468-9

[76] Martynenko, Yu., Antypenko, O., Nosulenko, I., Berest, G., Kovalenko, S. (2019). Directed search of anti-inflammatory agents among (3*H*-quinazoline-4-ylidene)hydrazides of *N*-protected amino acids and their heterocyclization products. *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Med. Chem*., *19*(1), 60–71. https://doi.org/10.2174/1871523018666190115092215

[77] Krasovska, N., Stavytskyi, V., Nosulenko, I., Karpenko, O., Voskoboinik, O., Kovalenko, S. (2021). Quinazolin-containing hydrazydes of dicarboxylic acids and products of their structural modification – novel class of anti-inflammatory agents. *Acta Chimica Slovenica*, 68: 395–403. https://doi.org/10.17344/acsi.2020.6440.

[78] Krasovska, N.I. (2022). Approaches to synthesis of ([1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazolin-2-yl)benzoic acids as potential anti-inflammators. *Farmatsevtychnyi zhurnal,* 3, 44–54. https://doi.org/10.32352/0367-3057.3.22.05.

[79] Voskoboynik, A. Yu., Scorina, D. Yu., Sergeieva, T. Yu., Kovalenko, S. I., Okovytyy, S. I., Omelchenko, I. V., Shishkin, O.V. (2016). Interaction of 3-(2-Aminophenyl)-6-R_1-1,2,4-triazin-5-ones with Acylating Reagents: An Efficient Method for Preparation of 6-Substituted 3-R1-2H-[1,2,4]triazino[2,3-c]quinazolin-2-ones. *J. Het. Chem. 5*(3), 776–783. https://doi.org/10.1002/jhet.2120

[80] Yakubovska, V. V., Seredinska, N. M., Voskoboynik, O. Yu., Stepanyuk, G. I., Kovalenko, S. I. (2016). [Purposeful search and characteristic of anti-inflammatory activity of sodium (3-R-2-oxo-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-6-yl)alkylcarboxylates and their halogen containing analogues]. *Aktualni pytannia farmatsevtychnoi i medychnoi nauky ta praktyky – Current issues in pharmacy and medicine: science and practice,* 1(20), 60-66 (in Ukrainian). https://doi.org/10.14739/2409-2932.2016.1.62036.

[81] Grib V.V., Vernigorodskiy S.V., Stepanyuk G.I. (2015). [Comparative analysis of the morphological changes of the joints when using the Sodium salt of 4- (3-methyl-2-oxo-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-6-yl)butyric acid (compound Dsk-38) and diclofenac on adjuvant arthritis model]. *Visnyk morfolohii – Reports of morphology*, 21(2), 340-343 (in Ukrainian).

[82] Grib, V. V., Doroshenko, E. N., Zaichko, N. V., Stepanyuk N. G. (2015). [Comparative characteristics of the sodium salt of of 4-(3-methyl-2-oxo-2*H*-[1,2,4] triazino[2,3-c]–quinazolin-6-yl)butyric acid (compound DSK-38) and diclofenac effects on hematological parameters and safety in ratswith adjuvant arthritis]. *Farmakolohiia ta likarska toksykolohiia - Pharmacology and Drug Toxicology,*. 6(46), 53-57 (in Ukrainian).

[83] Balakumar, C., Lamba, P., Pran Kishore, D., Lakshmi Narayana, B., Venkat Rao, K., Rajwinder, K., Narsaiah, B. (2010). Synthesis, anti-inflammatory evaluation and docking studies of some new fluorinated fused quinazolines. *European Journal of Medicinal Chemistry, 45*(11), 4904–4913. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.07.063

[84] Selvam, T.P., Kumar, P.V. (2010). Synthesis of Novel 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-5-hydroxyphenyl-2-benzylidine-3-substituted Hydrazino Thiazolo(2,3-*b*)Quinazoline as Potent Antinociceptive and Anti-inflammatory Agents. *Bull. Korean Chem. Soc. 31*(11), 3265–3271. https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.11.3265

[85] Stavytskyi, V. V., Antypenko, O. M., Nosylenko, I. S., Berest, G. G., Voskoboinik, O. Yu., Kovalenko, S. I. (2020). Substituted 3-R-2,8-Dioxo-7,8-dihydro-2*H*-pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazoline-5*a*(6*H*)carboxylic Acids and Their Salts – a Promising Class of Anti-inflammatory Agents. *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Med. Chem.*, 19, 1–17. https://doi.org/10.2174/1871523019666200505073232.

[86] Stavytskyi, V. V., Voskoboinik, O. Yu., Kazunin, M. S., Nosulenko, I. S., Shishkina, S., Kovalenko, S. I. (2020). Substituted pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazolo-([1,2,4]triazino-)[*c*]quinazoline-4*a*(5*a*)-propanoic acids: synthesis, spectral characteristics and anti-inflammatory activity. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. *1*, 61–70. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-128-1-61-70.

[87] Stavitskiy, V. V., Voskoboinik, O. Yu., Nosulenko, I. S., Klimova, O. O., Brazhko, O. A., Kovalenko S. I. (2019). [Substituted 3-R-7,8-dihydro-2*H*-pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]–triazino[2,3-*c*]quinazolin-5a-(6H)-alkylcarboxylic acids – promising class of low-toxic anti-inflammatory agentsv]. *Farmatsevtychnyi chasopys – . Pharmaceutical review.,* № 3. C. 5-12 (in Ukrainian). https://doi.org/10.11603/2312-0967.2019.3.10468

[88] Stavytskyi, V.V., Nosulenko, I.S., Kandybey, K.I., Voskoboinik, O.Yu., Kovalenko, S.I. (2020). Esters and amides of 3-R-2,8-dioxo-7,8-dihydro-2*H*-pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-5a(6*H*)-carboxylic (-propanoic) acids: synthesis and biological activity. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 18(1), (69), 14–21. https://doi.org/10.24959/ophcj.20.192826.

[89] Stavytskyi, V. V., Nosulenko, I. S., Portna, O. O., Shvets, V. M., Voskoboynik, O. Yu., Kovalenko, S. I. (2020). Substituted pyrrolo[1,2-*a*][1,2,4]triazolo-(triazino-)-[*c*]quinazolines - a promising class of lipoxygenase inhibitors. *Current issues in pharmacy and medicine: science and practice*, 13, *1*(32), 4–10. https://doi.org/10.14739/2409-2932.2020.1.198109.

[90] Poojari, S., Parameshwar Naik, P., Krishnamurthy, G., Jithendra Kumara, K.S., Sunil Kumar, N., Sathish, N. (2017) Anti-inflammatory, antibacterial and molecular docking studies of novel spiro-piperidine quinazolinone derivatives, *Journal of Taibah University for Science*, 11(3), 497–511, https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.10.003

[91] Kolomoets, O., Voskoboynik, O., Antypenko, O. Berest, G., Nosulenko, I., Palchikov, M., Karpenko, O., Kovalenko, S. (2017). Desing, synthesis and anti-inflammatory activity of dirivatives 10-R-3-aryl-6,7-dihydro-2*H*-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin-2-ones of spiro-fused cyclic frameworks. *Acta Chim. Slov., 64*(4), 902–910. https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3575

[92] Wang, N.-N., Liu, C.-Y., Wang, T., Li, Y.-L., Xu, K., Lou, H.-X. (2021). Two New Quinazoline Derivatives from the Moss Endophytic Fungus Aspergillus sp. and Their Anti-inflammatory Activity. *Natural Products and Bioprospecting,* 11, 105–110. https://doi.org/10.1007/s13659-020-00287-5

[93] Duff, M. R., Gabel, S. A., Pedersen, L. C., DeRose E. F., Krahn, J. M., Howell, E. E., London, R. E. (2020). The structural basis for NSAID inhibition of human dihydrofolate reductase. *J. Med. Chem.* 63, 8314–8324. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00546

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 411-418

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 547:544.424

5-ARYL-7,8,9,10-TETRAHYDRO-5*H*-TETRAZOLO[1,5-*a*]THIOPYRANO[3,2-*d*]PYRIMIDINE 6,6-DIOXIDES – A NEW HETEROCYCLIC ENSEMBLE *via* MCR APPROACH

Kateryna V. Dil,[1,2] Sergiy I. Okovytyy,[1] Vitalii A. Palchykov[1]*

[1]*Oles Honchar Dnipro National University, Research Institute of Chemistry and Geology, Gagarina Av. 72, Dnipro, 49010, Ukraine*

[2]*Enamine Ltd., 78 Chervonotkatska Str., Kyiv 02094, Ukraine*

Received 3 July 2023; accepted 18 July 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Tetrazoles are found broad applications in numerous fields such as in medicine, biochemistry, pharmacology, and in industry. Considering our continued interest in new azaheterocycles based on *β*-ketosulfones in this work a three-component heterocyclization of dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one-1,1-dioxide, 1*H*-tetrazol-5-amine, and aromatic aldehydes under microwave irradiation was studied. Regardless of the reaction conditions, 5-aryl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]thiopyrano[3,2-*d*]pyrimidine 6,6-dioxides were isolated as sole reaction products in good to excellent yields. To the best of our knowledge mentioned azaheterocycles are novel and previously not reported heterocyclic ensemble. Proposed structures were confirmed by spectral methods. Considering druglikeness we can conclude that compounds match parameters for Lipinski, Ghose, Veber, Egan and Muegge rules, and also correspond to the V class of acute toxicity. *In silico* screening of the biological profile of new derivatives showed adequate ADMET properties along with high (60 % and more) probability levels of activity against such pathogens/diseases as *Candida albicans*, *Alphis gossypii*, *Tripomastigote Chagas*, *Tcruzi amastigota*, *Tcruzi epimastigota* etc.

Keywords: azaheterocycles; sulfones; 5-aminotetrazole; microwave irradiation; multicomponent reactions (MCR).

5-АРИЛ-7,8,9,10-ТЕТРАГІДРО-5*H*-ТЕТРАЗОЛО[1,5-*a*]ТІОПІРАНО[3,2-*d*]ПІРИМІДИН 6,6-ДІОКСИДИ – СИНТЕЗ НОВОГО ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОГО АНСАМБЛЮ З ВИКОРИСТАННЯМ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЇ ХІМІЇ

Катерина В. Діль[1,2], Сергій І. Оковитий[1], Віталій О. Пальчиков[1]

[1]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, НДІ хімії та геології, просп. Гагаріна 72, м. Дніпро, 49010, Україна*

[2]*ТОВ «Енамін», вул. Червоноткацька 78, м. Київ, 02094, Україна*

Анотація

Тетразоли знаходять широке застосування в багатьох галузях, таких як медицина, біохімія, фармакологія та промисловість. Враховуючи наш постійний інтерес до нових азагетероциклів на основі β-кетосульфонів, у цій роботі трикомпонентна гетероциклізація дигідро-2Н-тіопіран-3(4Н)-он-1,1-діоксиду, 1Н-тетразол-5-аміну та ароматичного альдегідів під впливом мікрохвильового опромінення. Незалежно від умов реакції 5-арил-7,8,9,10-тетрагідро-5Н-тетразоло[1,5-а]тіопірано[3,2-d]піримідин 6,6-діоксиди були виділені як єдині продукти реакції. від хороших до відмінних урожаїв. Наскільки нам відомо, згадані азагетероцикли є новими гетероциклічними ансамблями, про які раніше не повідомлялося. Запропоновані структури підтверджені спектральними методами. З огляду на лікарську схожість можна зробити висновок, що сполуки відповідають параметрам правил Ліпінського, Гозе, Вебера, Егана та Мюгге, а також відповідають V класу гострої токсичності. Скринінг in silico біологічного профілю нових похідних продемонстрував адекватні властивості ADMET разом із високими (60 % і більше) рівнями ймовірності активності проти таких збудників/захворювань, як Candida albicans, Alphis gossypii, Tripomastigote Chagas, Tcruzi amastigota, Tcruzi epimastigota тощо.

Ключові слова: азагетероцикли; сульфони; 5-амінотетразол; мікрохвильове опромінення; багатокомпонентні реакції.

**Corresponding author: e-mail address: palchikoff82@gmail.com*

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.126304

Introduction

Tetrazoles are a major class of heterocycles very important for medicinal chemistry and drug design due not only to their bioisosterism to carboxylic acids and amides, but also to their metabolic stability and other useful physicochemical properties. This scaffold found broad applications in numerous fields such as in medicine, biochemistry, pharmacology, and in industry as materials, *e.g.*, in photography, imaging chemicals, and military. Among FDA approved drugs, that contain tetrazole substituents, 23 compounds possess hypertensive, antimicrobial, antiviral, antiallergic, cytostatic, nootropic, and other biological activities [1]. Given the privilege of the tetrazole heterocycle, it is not surprising that it is currently the subject of hundreds of publications per year (Fig. 1).

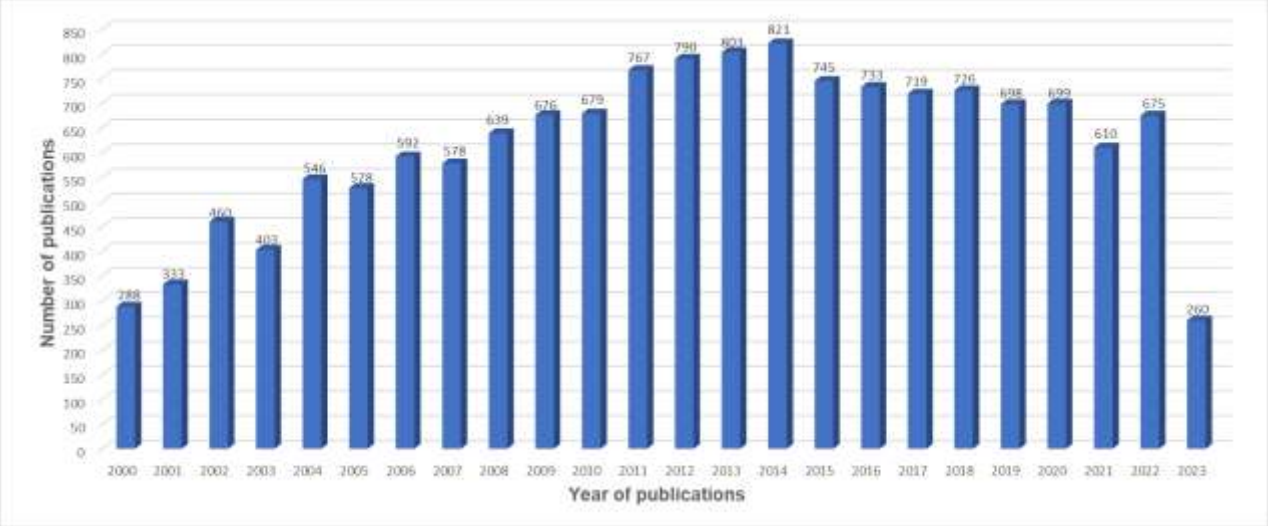


Fig. 1. Number of publications containing "tetrazole(s)" in the title, abstract and/or keywords of the articles plotted against the publication year as analyzed by Scopus (14768 articles in total between 2000 and June 2023)

Considering our continued interest in new heterocycles based on *β*-ketosulfones [2–7], in this work, we have tried to combine the high biological potential of tetrazoles and sulfones by placing these fragments together. Literature survey showed many successful cases of using 1*H*-tetrazol-5-amine in the synthesis of azaheterocycles (mostly dihydrotetrazolo-pyrimidines) based on 1,3-diketones or their synthetic equivalents and aromatic aldehydes (**Fig. 2**). Thus, to the best of our knowledge desired 5-aryl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]thio-pyrano[3,2-*d*]pyrimidine 6,6-dioxides are novel and previously not reported heterocyclic ensemble.

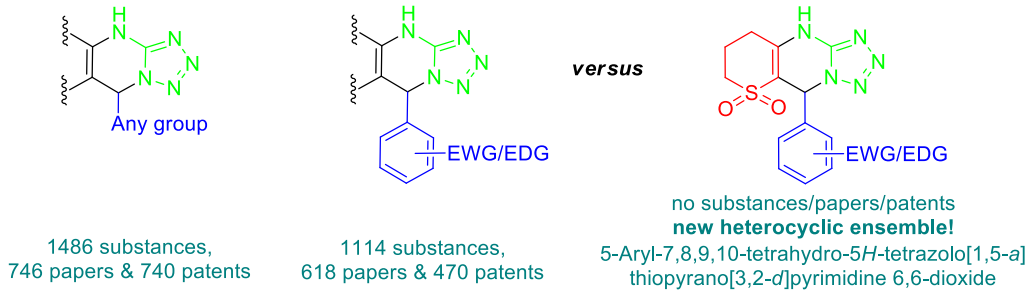


Fig. 2. Number of substituted dihydrotetrazolopyrimidines synthesized from 1*H*-tetrazol-5-amine as analyzed by Reaxys (June 2023)

Importantly, multicomponent reaction (MCR) chemistry offers convergent access to multiple tetrazole scaffolds providing the three important elements of novelty, diversity, and complexity [8-10]. On the other hand, a number of interesting cases of heterocyclization of dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one-1,1-dioxide 1 into various azaheterocycles were designed recently [11] (Fig. 3A). As an additional confirmation of the relevance of our study, we present the structures of well-known drugs, including sulfone and tetrazole subunits, which have already won their place in the pharmacological market (Fig. 3B).

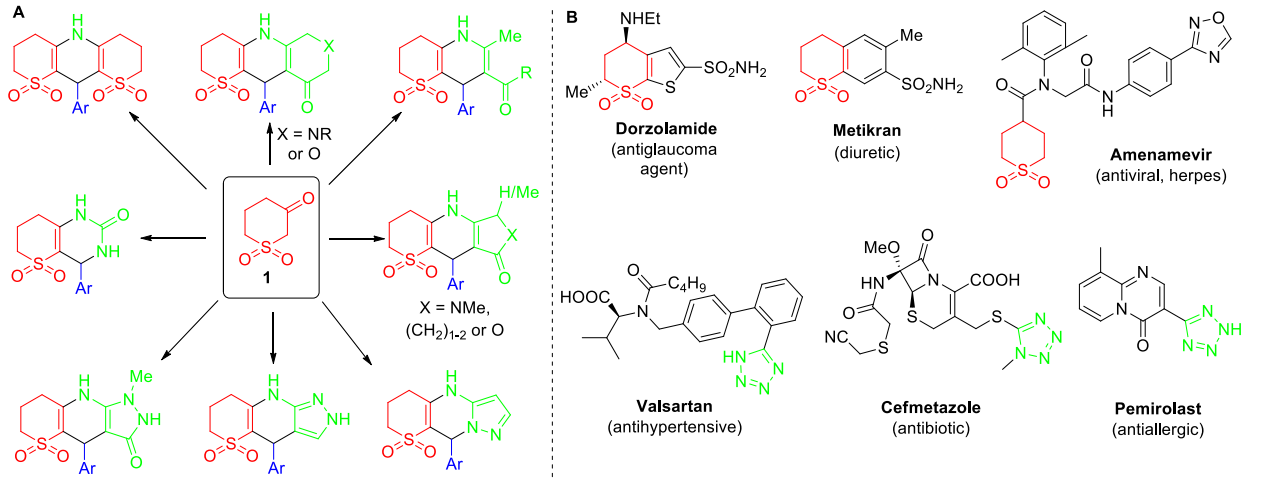
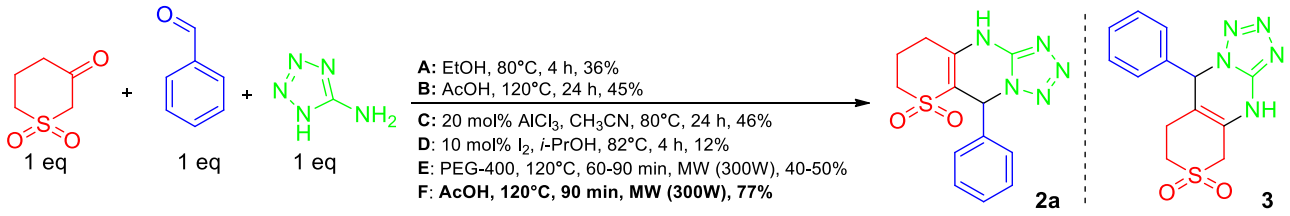


Fig. 3. Selected cases of heterocyclization of *β*-ketosulfone 1 *via* MCR approach leading to azaheterocycles (A) and marketed drugs containing sulfone and tetrazole subunits (B)

Results and discussion

Our strategy for the preparation of the desired 5-aryl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]thiopyrano[3,2-*d*]pyrimidine 6,6-dioxides **2** was quite straightforward and relied on MCR approach. The study commenced with optimization of the reaction conditions between equimolar amounts of ketosulfone **1**, benzaldehyde and 1*H*-tetrazol-5-amine (Scheme 1). We tried several known and suggested by us conditions for this chemistry. It was found that testing published protocols for this type of heretocyclization using 1*H*-tetrazol-5-amine *e.g.* $AlCl_3$-catalysis in acetonitrile [12] or I_2-catalysis in isopropyl alcohol [13] yielded the desired product **2a** in only 12–46 %. We, of course, turned our attention to classical MCR approach under microwave irradiation (300W). Using PEG-400 as a high boiling solvent [14], gave only 40-50 % of the desired product, but using acetic acid and decreasing the reaction time to 90 min led to significantly better outcome (77 % yield).

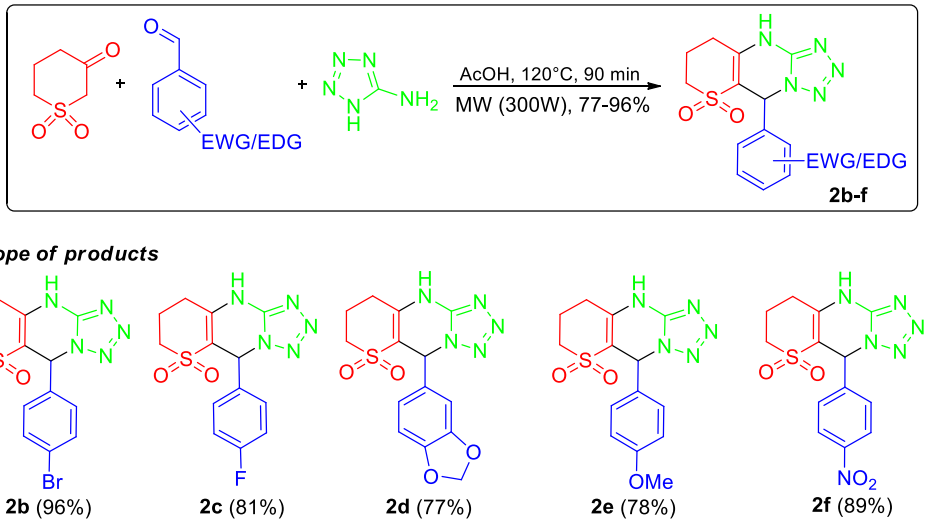


Scheme 1. Optimization of the reaction conditions

We also consider the possibility of the formation of an alternative regioisomer **3**, but we have not found any evidence of its formation. Regardless of the reaction conditions, 5-phenyl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]thiopyrano[3,2-*d*]pyrimidine 6,6-dioxide **2a** was isolated as reaction product and its structure was confirmed by spectral methods.

Having the optimized conditions in hands, we further explored the scope of current protocol using aromatic aldehydes containing electron withdrawing (EWG) and donating (EDG) groups. All aldehydes gave good to excellent yields for final products **2b-f** (Scheme 2).

These conclusions were made on the basis of spectral analysis data. ^{1}H NMR spectra of the reaction products **2a-f** exhibited the following signals: characteristic resonances for the aromatic ring protons (6.91–8.23 ppm), a singlet for Ar–CH proton (6.71–7.01 ppm), a broad singlet for pyrimidine NH group (11.32–11.52 ppm), complicated signals for three consecutive CH_2 groups of sulfone fragment (2.28–3.31 ppm), and appropriate signals for substituents in aromatic rings.



Scheme 2. Scope of products 2b-f

This set of signals can clearly correspond to depicted above heterocycles. A representative sample of ^{1}H and ^{13}C NMR spectra in the case of compound **2a** showed in Figure 4.

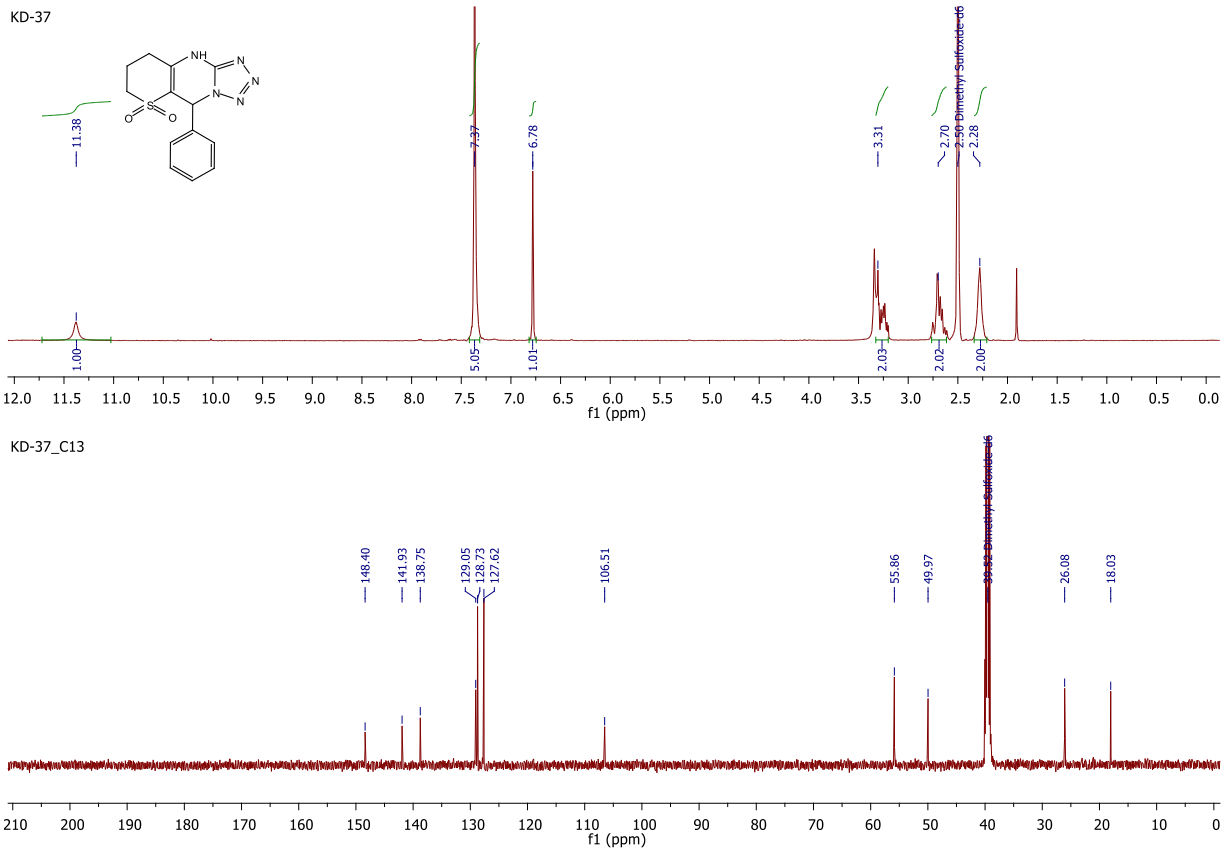
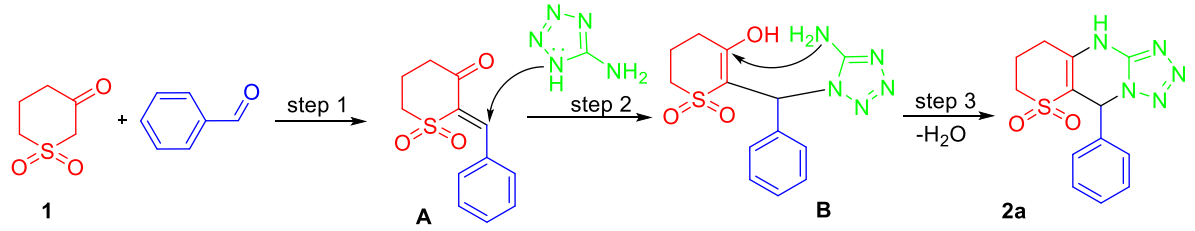


Fig. 4. ^{1}H (*up*) and ^{13}C (*down*) NMR spectra of compound 2a (DMSO-d_6, 500MHz for ^{1}H and 126MHz for ^{13}C nuclei)

Considering literature precedents [14] and our experimental results, the plausible reaction scheme includes three major steps (Scheme 3). Step 1 involves the Knoevenagel condensation (product A) when benzaldehyde reacts with *β*-ketosulfone **1**. In step 2 nucleophilic aminotetrazole attacks the electrophilic benzylic carbon atom to give B by simple hydroamination reaction. The final step 3 involves the thermal dehydration followed by cyclization to give final product **2a**. In the overall reaction mechanism, acetic acid acts as catalyst and high boiling solvent simultaneously.



Scheme 3. Proposed scheme for the formation of the product 2a.

In silico screening of the biological profile. Being inspired by the aforementioned results, we have evaluated *in silico* the biological profile of compounds **2a-f** using SwissADME (http://www.swissadme.ch) [15], ProTox-II (https://tox-new.charite.de) [16], and MolPredictX (https://www.molpredictx.ufpb.br) [17] tools. Chemical absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity (ADMET), play key roles in drug discovery and development. A high-quality drug candidate should not only have sufficient efficacy against the therapeutic target, but also show appropriate ADMET properties at a therapeutic dose. Considering druglikeness we can conclude that compounds **2a-e** and partially **2f** match parameters for Lipinski [18], Ghose [19], Veber [20], Egan [21] and Muegge [22] rules. Only nitro-derivative **2f** violates Veber and Egan rules. The estimation of octanol-water partition coefficient (lipophilicity) studies as of Log $P_{octanol/water}$ (given as consensus Log $P_{o/w*}$ an average of five predictions calculated *via* SwissADME tool) for our set of compounds is in the range 0.47–1.80. The topological polar surface area (TPSA) is another important descriptor of the appropriate physicochemical space for oral bioavailability and should be in the range 20 Å^2–130 Å^2. For the tested compounds the value is in the range 98–117 Å^2 (except compound **2f**). All compounds are soluble or moderately soluble in water, have high gastrointestinal (GI) absorption (except compound **2f**), good bioavailability score (0.55), no BBB permeability and no alerts for PAINS filter (*Table 1*).

The prediction of compound toxicities is an important part of the drug design development process. Computational toxicity estimations are not only faster than the determination of toxic doses in animals but can also help to reduce the amount of animal experiments. *In silico* prediction of LD_{50} values were performed by ProTox-II software. These data correspond to the V class of acute toxicity which may be harmful if swallowed ($2000 < LD_{50} \leq 5000$). MolPredictX is a web tool that allows the scientific community to obtain biological activities predictions of molecules. To our delight we found high (60 % and more) probability levels of activity against the following pathogens/species/diseases: *Candida albicans*, *Alphis gossypii*, *Tripomastigote Chagas*, *Tcruzi amastigota*, *Tcruzi epimastigota etc*. For more details see Table.

Table

Predicted druglikeness properties of the synthesized compounds 2a-f

Compd	Lipophi-licity Log $P_{o/w}$	Predicted toxicity, mg/kg	Topological surface area, Å	Biological profile
2a	1.17	2025	98.2	*Candida albicans* (100 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Tripomastigote Chagas* (60 %), *Tcruzi amastigota* (80 %), *Tcruzi epimastigota* (60 %)
2b	1.80	2025	98.2	*Sars-COVID* (60 %), *Candida albicans* (100 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Tripomastigote Chagas* (60 %), *Tcruzi amastigota* (80 %), *Tcruzi epimastigota* (60 %), *Tcruzi trypomastigota* (100 %)
2c	1.49	2025	98.2	*Candida albicans* (100 %), *Salmonella* (60 %), *Leishmania braziliensis* (60 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Alzheimer – NADPH* (100%), *Promastigote Ldonovani* (100%), *Tripomastigote Chagas* (100%), *Tcruzi amastigota* (100%), *Tcruzi trypomastigota* (100%)

Continuation of the table

2d	1.04	2100	116.6	*Sars-COVID* (80 %), *Candida albicans* (100 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Leishmania major* (80 %), *Promastigote Ldonovani* (60 %), *PTR L major* (100 %), *Tcruzi amastigota* (100 %), *Tcruzi epimastigota* (60 %), *Tcruzi trypomastigota* (100 %)
2e	1.17	2100	107.4	*Candida albicans* (80 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Tripomastigote Chagas* (60 %), *Tcruzi amastigota* (80 %), *Tcruzi epimastigota* (60 %), *Tcruzi trypomastigota* (100 %)
2f	0.47	2025	144.0	*Candida albicans* (100 %), *Alphis gossypii* (100 %), *Tripomastigote Chagas* (60 %), *Tcruzi amastigota* (100 %), *Tcruzi epimastigota* (60 %), *Tcruzi trypomastigota* (60 %)

Experimental

All chemicals were supplied by Enamine Ltd. (www.enamine.net). All solvents were purified according to standard methods. Thin layer chromatography (TLC) was carried out using Merck aluminium backed DC 60 F_{254} 0.2 mm precoated plates. Spots were then visualized by the quenching of ultraviolet light fluorescence (λ_{max} 254 nm) and then stained and heated with either anisaldehyde or potassium permanganate solutions as appropriate. ^{1}H NMR spectra were recorded at 500 MHz and ^{13}C NMR spectra were recorded at 126 MHz using Bruker 500 spectrometer. ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts are calibrated using residual undeuterated DMSO (δ = 2.50 ppm for ^{1}H, 39.52 ppm for ^{13}C). Coupling constants (*J*) are given in Hz, multiplicities are given as s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet) and br (broad). High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on an Agilent LC/MSD TOF mass spectrometer by electrospray ionization time-of-flight reflectron experiments.

General method for the synthesis of compounds **2a-f**. A stirred reaction mixture of dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one **1** (148 mg, 1 mmol), 1*H*-tetrazol-5-amine monohydrate (103 mg, 1 mmol), and aromatic aldehyde (1 mmol) in acetic acid (1 mL) was heated at 120 °C for 90 min under microwave irradiation (300 W). The progress of the reaction was monitored by ^{1}H NMR. After completion the reaction, solvent was evaporated *in vacuo* and the semi-crystalline residue was triturated or recrystallized from isopropyl alcohol where appropriate.

5-Phenyl-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2a).** Yield: 233 mg (77 %), m.p. 218-221°C, light-yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), *δ*, ppm (*J*, Hz): 11.38 (1H, br.s, NH), 7.37 (5H, m, H^{Ar}), 6.78 (1H, s, CH), 3.31 (2H, m, CH_2), 2.70 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 148.40, 141.93, 138.75, 129.05, 128.73, 127.62, 106.51, 55.86, 49.97, 26.08, 18.03. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 326.0682, calculated for $C_{13}H_{13}N_5O_2SNa$ $[M+Na]^+$ 326.0683.

5-(4-Bromophenyl)-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2b).** Yield: 368 mg (96 %), m.p. 210-213°C, light-yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), *δ*, ppm (*J*, Hz): 11.42 (1H, br.s, NH), 7.57 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H^{Ar}), 7.36 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H^{Ar}), 6.81 (1H, s, CH), 3.31 (2H, m, CH_2), 2.69 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 148.28, 142.10, 138.10, 131.69, 130.03, 122.47, 106.03, 55.36, 49.90, 26.10, 18. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 403.9788, calculated for $C_{13}H_{12}BrN_5O_2SNa$ $[M+Na]^+$ 403.9787.

5-(4-Fluorophenyl)-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2c).** Yield: 260 mg (81 %), m.p. 260-263°C, light-yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), *δ*, ppm (*J*, Hz): 11.39 (1H, br.s, NH), 7.46 (2H, dd, *J* = 8.5 and 5.5 Hz, H^{Ar}), 7.20 (2H, t, *J* = 8.5 Hz, H^{Ar}), 6.82 (1H, s, CH), 3.31 (2H, m, CH_2), 2.70 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 162.32 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 245.4 Hz), 148.27, 141.98, 135.03, 130.09 (d, $^3J_{C\text{-}F}$ = 8.8 Hz), 115.58 (d, $^2J_{C\text{-}F}$ = 21.8 Hz), 106.25, 55.21, 49.98, 26.09, 18.03. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 344.0585, calculated for $C_{13}H_{12}FN_5O_2SNa$ $[M+Na]^+$ 344.0588.

5-(Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2d).** Yield: 267 mg (77 %), m.p. 206-209°C, light-yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), *δ*, ppm (*J*, Hz): 11.32 (1H, br.s, NH), 6.91 (3H, m, H^{Ar}), 6.71 (1H, s, CH), 6.02 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, OCH_2O), 3.27 (2H, m, CH_2), 2.68 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 148.21, 147.83, 147.52, 141.92, 132.63, 121.79,

108.15, 107.93, 106.40, 101.40, 55.64, 50.00, 26.13, 18.03. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 370.0580, calculated for $C_{14}H_{13}N_5O_4SNa$ $[M+Na]^+$ 370.0581.

5-(4-Methoxyphenyl)-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2e).** Yield: 260 mg (78 %), m.p. 208-211°C, light-yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), δ, ppm (J, Hz): 11.32 (1H, br.s, NH), 7.30 (2H, d, J = 8.5 Hz, H^{Ar}), 6.91 (2H, d, J = 8.5 Hz, H^{Ar}), 6.73 (1H, s, CH), 3.74 (3H, s, CH_3), 3.27 (2H, m, CH_2), 2.68 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 159.66, 148.28, 141.68, 130.86, 129.04, 114.01, 106.66, 55.40, 55.14, 49.97, 26.07, 18.03. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 356.0790, calculated for $C_{14}H_{15}N_5O_3SNa$ $[M+Na]^+$ 356.0788.

5-(4-Nitrophenyl)-5,8,9,10-tetrahydro-7H-tetrazolo[1,5-a]thiopyrano[3,2-d]pyrimidine 6,6-dioxide **(2f).** Yield: 310 mg (89 %), m.p. 211-214°C, yellow powder. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6), δ, ppm (J, Hz): 11.52 (1H, br.s, NH), 8.23 (2H, d, J = 8.5 Hz, H^{Ar}), 7.70 (2H, d, J = 8.5 Hz, H^{Ar}), 7.01 (1H, s, CH), 3.26 (2H, m, CH_2), 2.71 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6), ppm: 148.34, 147.85, 145.35, 142.49, 129.43, 123.91, 105.67, 55.21, 49.97, 26.15, 18.05. HRMS (ESI-TOF), *m/z*: found 371.0531, calculated for $C_{13}H_{12}N_6O_4SNa$ $[M+Na]^+$ 371.0533.

Conclusions

In summary, starting from easily available dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one-1,1-dioxide we have developed valuable synthetic route to a new heterocyclic ensemble namely 5-aryl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]thiopyrano[3,2-*d*]pyrimidine 6,6-dioxide. An efficient, multicomponent, green protocol to access this class of azaheterocycles was elaborated. Considering druglikeness we can conclude that compounds match parameters for Lipinski, Ghose, Veber, Egan and Muegge rules. *In silico* screening of the biological profile showed that new derivatives correspond to the V class of acute toxicity and may have high activity against diseases related to these species: *Candida albicans, Alphis gossypii, Tripomastigote Chagas, Tcruzi amastigote* and *Tcruzi epimastigota*.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Virtual Scientist Engagement Fellowship Program for Ukrainian Scientists from STCU for financial support. The authors also thank Charite University of Medicine, Germany (Institute for Physiology, Structural Bioinformatics Group), Federal University of Paraíba, Brazil (Laboratory of Cheminformatics) and University of Lausanne, Switzerland (SIB Swiss Institute of Bioinformatics) for free online cheminformatics software. And, last but not least, we thank all brave defenders of Ukraine that made finalizing this work and this paper possible.

References

[1] Neochoritis, C. G., Zhao, T., Dömling, A. (2019). Tetrazoles via multicomponent reactions. *Chem. Rev., 119*, 1970–2042. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00564

[2] Pokhodylo, N. T., Tupychak, M. A., Palchykov, V. A. (2020). Dihydro-2H-thiopyran-3(4H)-one-1,1-dioxide – a new cyclic ketomethylenic reagent for the Dimroth-type 1,2,3-triazole synthesis. *Synth. Commun., 50*, 1835–1844. https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1757113

[3] Chabanenko, R. M., Mykolenko, S. Yu., Kozirev, E. K., Palchykov, V. A. (2018). Multigram scale synthesis of 3,4- and 3,6-dihydro-2H-thiopyran 1,1-dioxides and features of their NMR spectral behavior. *Synth. Commun., 48*, 2198–2205. https://doi.org/10.1080/00397911.2018.1486427

[4] Palchikov, V. A., Gaponov, A. A., Chabanenko, R. M., Mykolenko, S. Yu. (2018). Synthesis of a New Spiro System: 1-Oxa-7-thia-4-azaspiro[4.5]decane 7,7-Dioxide. *Russ. J. Org. Chem., 54*, 588–592. https://doi.org/10.1134/S1070428018040127

[5] Palchykov, V. A., Chabanenko, R. M., Konshin, V. V., Dotsenko, V. V., Krivokolysko, S. G., Chigorina, E. A., Horak, Y. I., Lytvyn, R. Z., Vakhula, A. A., Obushak, M. D., Mazepa, A. V. (2018). Dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one-1,1-dioxide – a versatile building block for the synthesis of new thiopyran-based heterocyclic systems. *New J. Chem., 42*, 1403–1412. https://doi.org/10.1039/C7NJ03846A

[6] Kolomoets, O. S., Voskoboynik, O. Yu., Antypenko, O. M., Berest, G. G., Nosulenko, I. S., Palchikov, V. A., Karpenko, O. S., Kovalenko, S. I. (2017). Design synthesis and Anti-inflammatory Activity of Derivatives 10-R-3-Aryl-6,7-dihydro-2H-[1,2,4]triazino[2,3-c]quinazolin-2-ones of Spiro-fused Cyclic Frameworks. *Acta Chim. Slov., 64*, 902–910. https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3575

[7] Voskoboynik, O. Yu., Kolomoets, O. S., Palchikov, V. A., Kovalenko, S. I., Belenichev, I. F., Shishkina, S. V. (2017). [1,2,4]Triazino[2,3-c]quinazolines 2*. Synthesis, structure, and anticonvulsant activity of new 3'-R1-spiro[(aza/oxa/thia)cycloalkyl1(3,4),6'-[1,2,4]triazino[2,3-c]quinazolin]-2'(7'H)-ones. *Chem. Het. Comp., 53*, 1134–1147. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2184-8

[8] Mohlala, R. L., Rashamuse, T. J., Coyanis, E. M. (2023). Multicomponent reactions as an efficient and facile alternative route in organic synthesis and applications. *Preprints. Org*. 2023060345. https://doi.org/10.20944/preprints202306.0345.v1

[9] Vishwakarma, R., Chandrakanth, G., Lakshmi, K. M. (2022) Advances in Tetrazole Synthesis – An Overview.

Chem. Select, 7, e202200706. https://doi.org/10.1002/slct.202200706

[10] John, E. S., Gulatia, Sh., Shankaraiah, N. (2021). Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: a triennium review. *Org. Chem. Front., 8*, 4237–4287. https://doi.org/10.1039/D0QO01480J

[11] Kozirev, E. K., Palchykov, V. A. (2019). Thiopyran-3-one 1,1-dioxides in the synthesis of heterocycles. *Chem. Heter. Comp. 55*, 349–351. https://doi.org/10.1007/s10593-019-02463-z

[12] Kour, P., Singh, V. P., Khajuria, B., Singh, T., Kumar, A. (2017). Al(III) chloride catalyzed multi-component domino strategy: synthesis of library of dihydrotetrazolo[1,5-a]pyrimidines and tetrahydrotetrazolo[1,5-a]quinazolinones. *Tetrahedron Letters., 58*, 4179–4185. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.052

[13] Wang, X-S., Yang, K., Zhou, J., Tu, S-J. (2010). Facile Method for the Combinatorial Synthesis of 2,2-Disubstituted Quinazolin-4(1H)-one Derivatives Catalyzed by Iodine in Ionic Liquids. *J. Comb. Chem. 12*, 35–40. https://doi.org/10.1021/cc900174p

[14] Shaik, F. B., Nagendra, T. P., Babu, V. G., Shanthi, V. K., Mulakayala, N., Anwar, Sh. (2019). An efficient, multicomponent, green protocol to access 4,7-dihydrotetrazolo[1,5-a]pyrimidines and 5,6,7,9-tetrahydrotetrazolo[5,1-b]quinazolin-8(4H)-ones using PEG-400 under microwave irradiation. *Synth. Comm., 49*, 3181–3190. https://doi.org/10.1080/00397911.2019.1659973

[15] Antoine D., Olivier, M., Vincent, Z. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, druglikeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports, 7*, 42717 https://doi.org/10.1038/srep42717

[16] Banerjee, P., Andreas, O. E., Schrey, A. K., Preissner, R. (2018). ProTox-II: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals. *Nucleic Acids Research, 46*, W257–W263 https://doi.org/10.1093/nar/gky318

[17] Scotti, M. T., Herrera-Acevedo, C., de Menezes, R. P. B., Martin, H-J., Muratov, E. N., Silva, Á.Í.d.S., Albuquerque, E. F., Calado, L. F., Ericsson, C.-B., Scotti, L. (2022). MolPredictX: online biological activity predictions by machine learning models. *Mol. Inf. 41*(12), e2200133. https://doi.org/10.1002/minf.202200133

[18] Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W., Feeney P. J. (2001). Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Adv. Drug. Deliv. Rev., 46*, 3–26. https://doi.org/10.1016/s0169-409x(00)00129-0

[19] Ghose, A. K., Viswanadhan, V. N., Wendoloski, J. J. (1999). A knowledge-based approach in designing combinatorial or medicinal chemistry libraries for drug discovery. A qualitative and quantitative characterization of known drug databases. *J. Comb. Chem., 1*, 55–68. https://doi.org/10.1021/cc9800071

[20] Veber, D. F., Johnson, S. R., Cheng, H-Y., Smith, B. R., Ward, K. W., Kopple, K. D. (2002). Molecular properties that influence the oral bioavailability of drug candidates. *J. Med. Chem., 45*, 2615–2623. https://doi.org/10.1021/jm020017n

[21] Egan, W. J., Merz, K. M., Baldwin J. J. (2000). Prediction of drug absorption using multivariate statistics. *J. Med. Chem., 43*, 3867–3877. https://doi.org/10.1021/jm000292e

[22] Muegge, I., Heald, S. L., Brittelli, D. (2001). Simple selection criteria for drug-like chemical matter. *J. Med. Chem., 44*, 1841–1846. https://doi.org/10.1021/jm015507e

Journal of Chemistry and Technologies, 2023, *31*(2), 419-429

Journal of Chemistry and Technologies

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

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

UDC 547.551:577.15]:615.277.3.012

SEARCH FOR NEW TYROSINE KINASE INHIBITORS AMONG 2-(3-R-1*H*-1,2,4-TRIAZOL-5-YL)ANILINES AS POTENTIAL ANTITUMOR AGENTS USING MOLECULAR DOCKING

Olena O. Pylypenko[1,2], Oleksiy Yu. Voskoboynik[3], Liudmyla K. Sviatenko[4], Serhiy I. Kovalenko[2], Sergiy I. Okovytyy[2]

[1]*Donetsk National Medical University, 4a Yuriy Kovalenko Str., Kropyvnytskyi, 25001, Ukraine*
[2]*Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Avenue, Dnipro 49010, Ukraine*
[3]*National University «Zaporizhzhia Polytechnic», Zhukovskyi st. 64, Zaporizhzhia, 69063 Ukraine*
[4] *Interdisciplinary Center for Nanotoxicity, Jackson State University, 1400 J.R. Lynch Street, Jackson, 39217, USA*
Received 1 July 2023; accepted 10 July 2023; available online 25 July 2023

Abstract

The present work is devoted to the *in silico* study of 2-(3-R-1H-1,2,4-triazol-5-yl)anilines as potential inhibitors of EGFR (epidermal growth factor receptor) and RET (rearranged during transfection)-, which play a significant role in regulating the physiological cycle of non-small cell lung cancer. The well-known docking software AutoDock Vina was used for the study. The seven studied compounds and two standard drugs (vandetanib and gefitinib) were docked to the crystal structures of EGFR and RET proteins. It was found that among the newly investigated substances, 2-(3-(indolyl-2)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)aniline (a5) has the highest affinity towards EGFR and RET with the binding energy of –9.7 and –8.7 kcal/mol, respectively. Visualization of the molecular docking results of this compound using the Discovery Studio software showed that it is characterized by similar to standard ligands location in the active sites of the enzymes, stable hydrogen bonds and π-stacking interactions, which are provided by the presence of indole and aniline fragments in the molecule. Thus, we have identified a new effective ligand that can be used as a "base" molecule for further fragment-oriented design using molecular hybridization methodology (fragment fusion, coupling or extension methods) or structural modification by introducing "pharmacophore" groups into the molecule. Summarizing the above screening results, we can say that 2-(3-R-1H-1,2,4-triazol-5-yl)anilines require further careful consideration as effective tyrosine kinase inhibitors for the search for promising anticancer agents for the treatment of non-small cell lung cancer.

Keywords: 2-(3-R-1,2,4-triazol-5-yl)anilines; tyrosine kinase inhibitors; molecular docking; non-small cell lung cancer; antitumor agents.

ПОШУК НОВИХ ІНГІБІТОРІВ ТИРОЗИНКІНАЗИ СЕРЕД 2-(3-R-1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ІЛ)АНІЛІНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ПРОТИПУХЛИННИХ АГЕНТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКІНГУ

Олена О. Пилипенко[1,2], Олексій Ю. Воскобойнік[3], Людмила К. Святенко[4], Сергій І. Коваленко[2], Сергій І. Оковитий[2]

[1]*Донецький національний медичний університет, вул. Юрія Коваленка, 4а, м. Кропивницький, 25001, Україна*
[2]*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, проспект Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010, Україна*
[3]*Національний університет «Запорізька політехніка», вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, Україна*
[4]*Міждисциплінарний центр нанотоксичності, Джексонський державний університет, 1400 J.R. Lynch Street, Джексон, 39217, США*

Анотація

Дана робота присвячена *in silico* дослідженню 2-(3-R-1H-1,2,4-триазол-5-іл)анілінів як потенційних інгібіторів EGFR (рецептор епідермального фактора росту) та RET (перебудований під час трансфекції), які відіграють значну роль у регуляції фізіологічного циклу недрібноклітинного раку легень. Для дослідження було використано загальноприйняту програму для проведення молекулярного докінгу AutoDock Vina. Сім досліджуваних сполук та два стандартних препарати (вандетаніб та гефітиніб) були зістиковані з кристалографічними структурами білків EGFR та RET. Встановлено, що серед нових досліджуваних речовин найбільшу аффініість до EGFR та RET має 2-(3-(індоліл-2)-1H-1,2,4-триазол-5-іл)анілін (a5) з найвищою енергією зв'язування –9.7 та –8.7 ккал/моль, відповідно. Візуалізація молекулярного докінгу зазначеної сполуки з використанням програми Discovery Studio показала, що для неї характерне подібне до стандартних лігандів розміщення у активних центрах ензимів, стабільні водневі зв'язки та π-стекінгові взаємодії, які забезпечуються наявністю у молекулі індольного та анілінового фрагментів. Отже, нами виявлено новий ефективний ліганд, який можна використовувати як «базову» молекулу для подальшого фрагмент-орієнтованого дизайну з використанням методології молекулярної гібридизації (методи злиття,

**Corresponding author: e-mail address: Pilipenkoolena1@gmail.com*
© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.284813

з'єднання або нарощування фрагментів) або структурної модифікації шляхом введення «фармакофорних» груп до молекули. Підсумовуючи наведені вище результати скринінгу, можна сказати, що 2-(3-R-1H-1,2,4-триазол-5-іл)аніліни потребують подальшого детального вивчення з точки зору ефективних інгібіторів тирозинкіназ для пошуку перспективних протипухлинних агентів для лікування недрібноклітинного раку легень.

Ключові слова: 2-(3-R-1,2,4-1*H*-триазол-5-іл)аніліни; інгібітори тирозинкінази; молекулярний докінг; недрібноклітинний рак легень; протипухлинні агенти.

Introduction.

Lung cancer is the most common cancer among oncological diseases. Different countries of the world describe mortality statistics from this disease at the level of 20–30 % of the total number of deaths from cancer [1–4]. Non-small cell lung cancer (NSCLC) accounts for 85 % of all types of cancer of this organ [5]. It develops with multiple changes in the DNA of epithelial cells, which lead to their uncontrolled division and the occurrence of malignant tumors. To date, it has been established that tyrosine kinase receptors play a significant role in regulating the physiological cycle of tumors. It has been proven that receptors belonging to the ErbB family provoke the development of NSCLC [6; 7]. One of these receptors is epidermal growth factor receptor (EGFR), which is recognized as one of the main targets for the treatment of malignant tumors, as it plays a role in controlling the growth, proliferation, and differentiation of cancer cells [8; 9]. Another member of this family is the transmembrane receptor (RET), which differs from other tyrosine kinases in that it requires a co-receptor to recognize and activate the ligand [10]. RET activates the kinase domain independently of the ligand by autophosphorylation or homodimerization, which leads to carcinogenesis [11]. This most often leads to the development of tumors such as medullary thyroid cancer (MTC) and NSCLC [12; 13].

Undoubtedly, the treatment of these diseases is aimed at inhibiting the catalytic activity of tyrosine kinases [14–16]. This group of drugs is collectively known as tyrosine kinase inhibitors (ITK) and is widely used in the treatment of cancer. One of the first and most widely known are multikinase drugs, such as imatinib, erlotinib, gefitinib, the latter two belonging to the anilinoquinazolines [14]. Patients with NSCLC are treated with EGFR TKIs as first-line treatment. Despite their promising clinical success, many patients remain unresponsive to these targeted drugs. The effectiveness of ITK in NSCLC, depends on the mutational status of the epidermal growth factor receptor (EGFR). Exon 19 deletion and L858R point mutation result in poor sensitivity to ITK such as erlotinib and gefitinib [17]. That is, most patients eventually develop resistance to reversible first-generation tyrosine kinase inhibitors, for example, through the T790M point mutation. Therefore, the development of resistance through various EGFR-dependent and EGFR-independent mechanisms posed a new problem, which is solved by the directed search for new «small» molecules of heterocyclic structure with the ability to affect inhibitor-resistant tyrosine kinases.

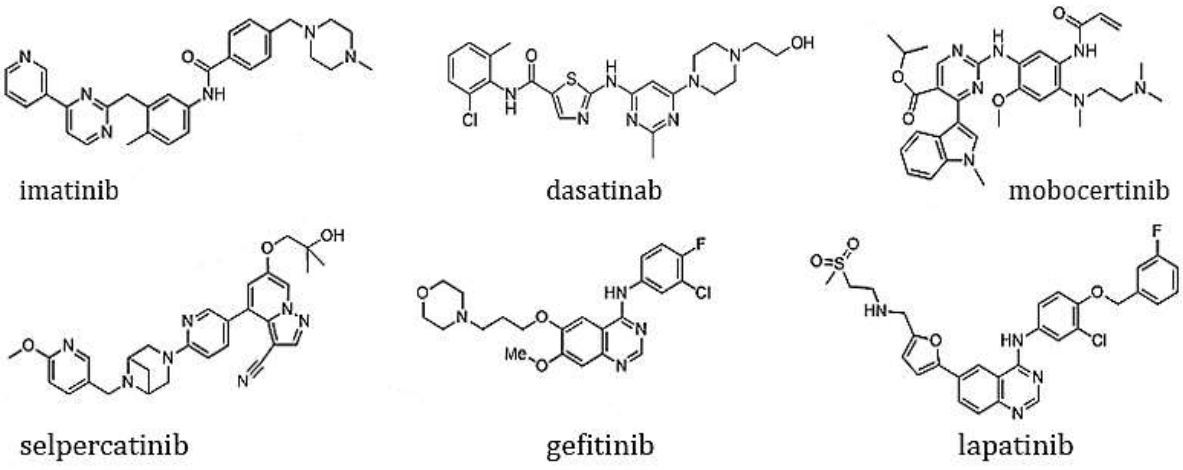


Fig. 1. Examples of medicinal products created using modern fragment-oriented design (methods of merging, connecting or increasing fragments)

The use of anilinoquinazolines as potential hit compounds with «drug-like» properties for enzymatic high-throughput screening (modern fragment-based design) attracted the attention of

medicinal chemists to the search for hybrid molecules or other heterocyclic compounds that bind to the biotarget and remain effective. Thus, new tyrosine kinase inhibitors were created using hybridization methodology (methods of fusion, joining or fragmentation) that combine different molecular fragments in structures (Fig. 1). This approach was used to develop second- and third-generation drugs (irreversible inhibitors) for targeted therapy of NSCLC, such as lapatinib, dasitinib, monocetinib, and others [14; 15; 17–21]

Despite significant advances in the treatment of NSCLC, the problem still remains the occurrence of mutations in kinase receptors and, as a result, a decrease in drug efficacy, as well as severe side effects that can occur in most patients during long-term use (skin rashes, diarrhea, constipation, hypertension, neutropenia, etc.) [18; 22; 23]. Thus, the targeted search for effective ITC drugs does not stop. The present study is devoted to this problem, namely, the search for new effective ligands among 2-(3-*R*-1,2,4-triazol-5-yl)anilines, using *in silico* methodology, which could be further used as «basic» molecules for the design of promising tyrosine kinase inhibitors.

Results and discussion

A series of 2-(3-R-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)anilines (**a1**–**a7**) were selected and studied on biological targets in molecular docking (Fig. 2). The results of the affinity calculations of the compounds were compared with the results of the calculations of the known tyrosine kinase inhibitors vandetanib and gefitinib (Table 1). It was found that the lowest affinity for EGFR- and RET-related proteins was characteristic of compound **a1**. Whereas the introduction of heterocyclic fragments (**a2**–**a7**) to position **3** of the triazole cycle leads to a significant increase in their affinity for the corresponding proteins. This aspect can be explained by the presence of additional donor-acceptor centers in the molecules. Thus, in the case of compounds **a2** and **a5**, the acceptor NH-acid center of pyrrole and indole, and in compounds **a3**, **a4**, a6 and **a7**, the donor center arises from the unshared electron pair of oxygen and sulfur in the corresponding heterocycles (Fig. 2, Table 1).

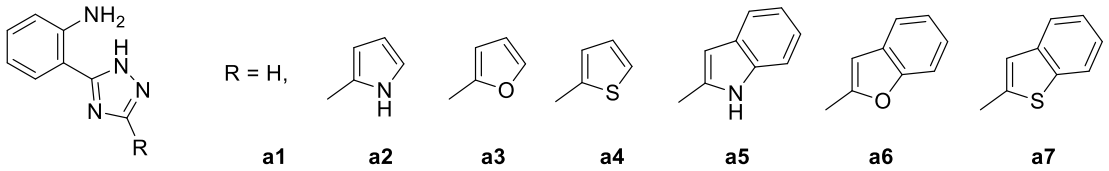


Fig. 2. Structures of 2-(3-R-1*H*-1,2,4-1,2,4-triazol-5-yl)anilines (a1-a7)

In our opinion, the presence of additional donor-acceptor centers will promote additional binding of compounds **a2**–**a7** to amino acids in the active site of the enzymes. In addition, compounds **a5–a7** have higher affinity compared to **a2**–**a4**, which is probably due to the presence of another benzene fragment and, as a result, their higher lipophilicity. Compound **a5** (2-(3-(indolyl-2)-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)aniline) showed the best affinity for biological targets, with values of -9.7 and -8.7 kcal/mol, respectively, for RET and EGFR proteins.

Table 1

Affinity of compounds a1-a7 to binding sites of EGFR-unrelated protein (2ITY) and RET-related protein (2IVU), kcal/mol

№	Compounds	Affinity (kcal/mol) for RET, PDB ID - 2IVU	Affinity (kcal/mol) for EGFR, PDB ID - 2ITY
1	**a1**	–6.6	–6.6
2	**a2**	–8.0	–7.2
3	**a3**	–8.1	–7.0
4	**a4**	–8.0	–7.0
5	**a5**	–9.7	–8.7
6	**a6**	–9.6	–8.7
7	**a7**	–9.7	–8.6
8	vandetanib	–10.0	–
9	gefitinib	–	–8.1

Subsequently, for the synthesized compounds **a1–a7**, the probable mechanism of biological activity was investigated by visualizing molecular docking to enzymes. To find out whether the reproducibility of the placement of the reference ligands (vandetanib and gefitinib) in the active site was observed, as well as the validity of the chosen methodology, a re-docking procedure was performed (Fig. 3).

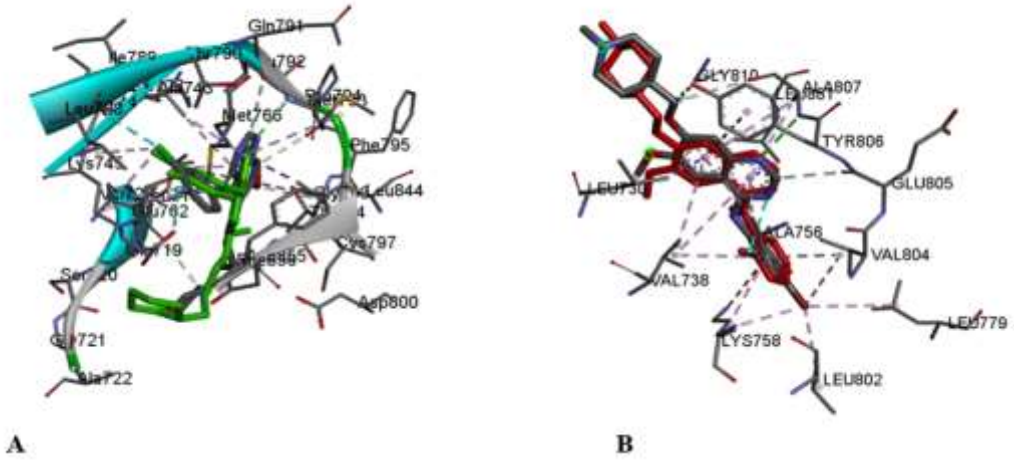


Fig. 3. Visualization of re-docking of reference ligands gefitinib (green color) and vandetanib (red color) relative to the native position (gray color): A for EGFR kinase, B for RET kinase

In this case, we achieved complete reproducibility of the bonds that are recorded in the active sites. Their identification was determined by computer visualization of the structures of 2ITY (gefitinib) and 2IVU (vandetanib), as well as by searching the literature data [24–26].

In addition to evaluating the inhibitory ability of compound **a5** by determining the affinity for reference ligands, the very placement of the compound in the active site was also analyzed: conformational arrangement, interaction with amino acid residues, and types of bonds formed (Table 2, Fig. 4, 5).

Comparison of the affinity of compound **a5** for the RET receptor showed that its value is slightly lower than that of the standard ligand, respectively –9.7 and –10.0 kcal/mol (Table 1). Visualization revealed that the amino acid residues of the active site were all involved in binding to the target compound. Only the absence of hydrophobic interaction was observed, which is provided by Leu802 (4.50 Å) and Leu779 (4.96 Å) with vandetanib bromine (Table 2, Fig. 4). This is due to the absence of halogen in the structure of compound **a5**. Instead, additional hydrogen bonds appear between Glu775 (2.20 Å), Asp892 (2.75 and 2.97 Å), and SER891 (2.50 Å) and the amino group of the aniline fragment of the molecule **a5**. Such interactions indicate strong fixation of compound **a5** in the receptor pocket, and hydrogen bonds with the above-mentioned amino acids create additional conformational stability [26]. In addition, compound **a5** is well located in the hydrophobic pocket, with the same size and location as vandetanib bromine (Fig. 6A). In the earlier studies [27; 28] a direct correlation between the formation of hydrogen bonds and the stability of inhibitor molecules was observed. The presence of a π-cationic bond as an electrostatic interaction between the receptor and the ligand, in this case between the LYS758 residue (4.82 Å) and the benzene ring of aniline moiety, contributes to high specificity, selectivity, increases the probability of recognition by the target protein, and improves the bioavailability of the compound [29; 30].

Table 2

Main types of interaction of compounds a1–a7 and pharmacological standards with amino acid residues of enzymes

№	Compound	RET, PDB ID - 2IVU*	EGFR, PDB ID - 2ITY*
1	**a1**	Asp892 (2.59)[a], Asp892 (2.59)[a], Asp892 (4.79)[d], Val738(3.98)[c], Val738 (3.91)[c], Val804 (4.89)[c], Val804 (3.97)[c], Leu881 (3.72)[c], Ala756(4.81)[c], Lys758 (4.88)[c], Ile788*(4.77)[c]	Gln791 (2.18)[a], Thr790 (3.56)[c], Leu844 (3,73)[c], Met766 (5.12)[c], Gys775 (5.98)[d], Val726 (5.18)[c], Ala743 (3.90)
2	**a2**	Asn879 (2.86)[a], Asp874 (3.01)[a] Asp874 (4.34)[d], Gly736(2.36)[a], Asp892(3.41)[d], Phe735 (4.63)[c], Leu895 (4.74)[c], Val738 (4.97)[d]	Met793 (2,55)[a], Leu718 (3.68)[c], Thr790(3.67)[c], Met766 (5.61)[d], Leu844 (3.67)[c], Ala743 (3.60)[c], Ala743 (5.27) [c], Lys745 (5.00)[c]
3	**a3**	Glu805 (2.76)[a], Ala756 (5.05)[c], Ala756 (4.28)[c], Lys758 (4.97)[d], Lys758 (4.76)[c], Asp892 (4.91)[d], Leu730 (3.90)[c], Val804 (3.73)[c], Val804 (3.99)[c], Leu881 (3.59)[c],	Thr854 (2.15)[a], Leu718 (3.87)[c], Leu718 (3.87)[c], Leu718 (3.87)[c], Thr790(3.82)[c], Met766 (5.29)[d], Leu844 (3.60)[c], Ala743 (3.63)[c], Ala743 (5.19)[c], Lys745 (4.95)[c]

Continued table 2

		Leu881 (3.91)[c], Tyr806 (5.54)[c], Val738 (4.28)[c], (5.49)[c], Ala756 (5.05)[c], Ala756 (4.28)[c], Ala807 (4.68)[c], Lys758 (4.76)[c]	
4	**a4**	Ser891 (2.22)[a], Asp892 (2.31)[a], Lys758 (4.88)[d], Lys758 (3.68)[c], Val738 (3.71)[c], Val738 (5.35)[c], Leu730 (5.04)[c], Val804 (3.59)[c], Val804 (3.92)[c], Leu881 (3.93)[c], Leu881 (3.73)[c], Ala756 (5.32)[c], Ala756 (4.75)[c], Tyr806(5.80)[b], Ala756 (4.99)[d], Ala756 (4.33)[c], Ala807 (4.75)[c]	Leu718 (3.70)[c], Thr790 (3.76)[c], Leu844 (3.65)[c], Met766 (5.31)[d], Ala743 (3.61)[c], Ala743 (5.34)[c], Lys745 (4.98)[c]
5	**a5**	Ser891 (2.50)[a], Asp892 (2.75)[a] Asp892 (2.97)[a], Glu775* (2.20)[a], Lys758 (4.82)[d], Lys758 (3.70)[c], Leu730 (3.42)[c], Leu730 (4.80)[c], Val738 (3.72)[c], Val738 (4.74)[c], Val804(3.62)[c], Val804 (3.97)[c], Leu881 (3.91)[c], Leu881 (3.65)[c], Ala756 (5.32)[c], Ala756 (4.75)[c]	Met793 (2.79)[a], Thr854 (2.35)[a], Leu718 (3.67)[c], Leu718 (3.87)[c], Leu718 (3.87)[c], Thr790 (3.63)[c], Met766 (5.13)[d], Leu844 (3.63)[c], Ala743 (3.67)[c], Ala743 (5.24)[c], Lys745 (5.01)[c]
6	**a6**	Glu775 (2.31)[a], Ser891 (2.82)[a], Asp892 (2.49)[a], Lys758 (4.84)[d], Lys758 (3.72)[c], Val738 (3.74)[c], Val738 (4.74)[c], Leu730 (3.43)[c], Leu730 (4.85)[c], Val804 (3.57)[c], Val804 (3.97)[c], Leu881 (3.91)[c], Leu881 (3.66)[c], Tyr806 (5.80)[b], Ala756 (4.65)[d], Ala756 (5.21)[c]	Leu718 (3.71)[c], Leu718 (3.70)[c], Leu718 (3,96)[c], Thr790 (3.75)[c], Leu844 (3.62)[c], Met766 (5.18)[d], Ala743 (3.61)[c], Ala743 (5.04)[c], Lys745 (4.94)[c]
7	**a7**	Glu775 (2.21)[a], Ser891 (2.35)[a], Asp892 (2.92)[a], Asp892 (2.88)[a], Lys758 (4.83)[d], Lys758 (4.69)[c], Val738 (3.70)[c], Val738 (4.62)[c], Leu730 (3.42)[c], Leu730 (4.74)[c], Val804 (3.62)[c], Val804 (3.95)[c], Leu881 (3.92)[c], Leu881 (3.65)[c], Ala756 (5.44)[c], Ala756 (5.00)[c]	Thr854 (1.97)[a], Leu718 (3.65)[c], Leu718 (3.80)[c], (3.81)[c], Thr790 (3.63)[c], Leu844 (3.65)[c], Met766 (5.11)[d], Ala743 (3.65)[c], Lys745 (4.99)[c]
8	gefitinib	–	Met793 (2.67)[a], Met793 (5.38)[c], Gly796 (3.42)[b], Leu718 (3.40)[b], Leu718 (5.0)[c], Leu718 (4.08)[c], Pro794 (3.37)[b], Gln791 (3.42)[b], Leu788 (3.18)[d], Glu762 (3.41)[d], Leu844 (3.78)[c], Leu844 (5.24)[c], Lys745 (4.25)[c], Lys745 (4.68)[c], Val726 (5.44)[c], Ala743 (3.79)[c], Ala743 (5.09)[c]
9	vandetanib	Ala807 (3.08)[a], Ala807 (4.57)[c], Ala807 (3.69)[b], Gly810 (3.28)[b], Tyr806 (3.65)[b], Tyr806 (5.98)[c], Tyr806 (5.19)[c] Tyr806 (4.57)[c], Glu805 (3.31)[b], Ala756 (3.65)[d], Ala756 (4.08)[c], Ala756 (3.63)[c], Lys758 (4.88)[d], Lys758 (3.99)[c], Lys758 (4.28)[c], Leu730 (3.77)[c], Leu730 (4.86)[c], Leu881 (3.77)[c], Leu881 (3.81)[c], Leu779 (4.96)[c], Leu802 (4.50)[c], Val804 (4.43)[c], Val804 (4.34)[c], Val738 (5.30)[c], Val738 (4.85)[c]	–

Notes: * – bond length is in Å, a – conventional hydrogen bond; b – carbon-hydrogen bond; c – hydrophobic bond; d – other type of bond.

The docking of compound **a5** to EGFR indicates a higher affinity compared to gefitinib, that is –8.7 and –8.1 kcal/mol, respectively (Table 1). The placement of compound **a5** in the hydrophobic pocket is optimal and fully ensures the fixation of the molecule with amino acid residues of the active site, that are similar to the reference ligand (Fig. 5B). However, compound **a5** has an additional hydrogen bond between Thr854 (2.35 Å) and the amino group of the aniline fragment (Fig. 5). It is important to note that the hydrogen bond of the indole NH group with Met793 (2.79 Å) is the leading stabilizing bond, which is also observed in anilinoquinazoline inhibitors of EGFR [31–33].

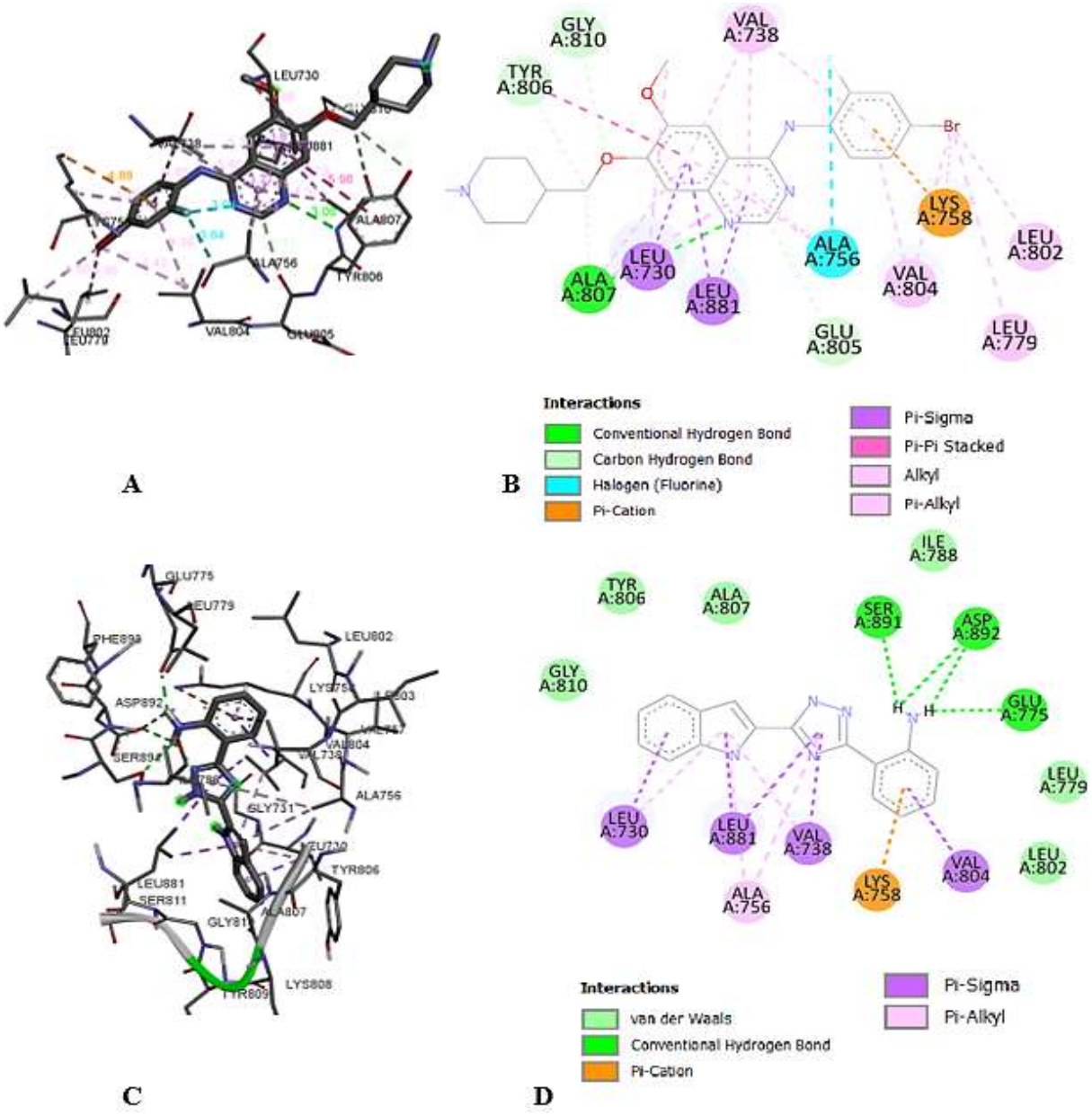


Fig. 4. Interaction of vandetanib (A, B) and compound a5 (C, D) with amino acids in the active site of RET

In addition, there is a π-sulfide bond of Met766 (5.13 Å), a π-sigma bond of Thr790 (3.63 Å), and a π-alkyl interaction of Lys745 (5.01 Å) with the benzene fragment of aniline. Additionally, the π-alkyl interaction between Ala743 (5.24 Å) and the triazole system of the ligand **a5** can be traced. In general, the existing π-stacking in this receptor-ligand interaction has an impact on receptor stabilization and enzyme catalysis [34].

The molecular docking results showed that the presence of an indole fragment in compound **a5** provides a significant number of bonds with enzymes, π-alkyl bonds with RET, π-sigma bonds and hydrogen bonds with EGFR. In addition, in both cases, compound **a5** has more hydrogen bonds with proteins than the standard ligands, that should ensure a more stable structure with the receptor.

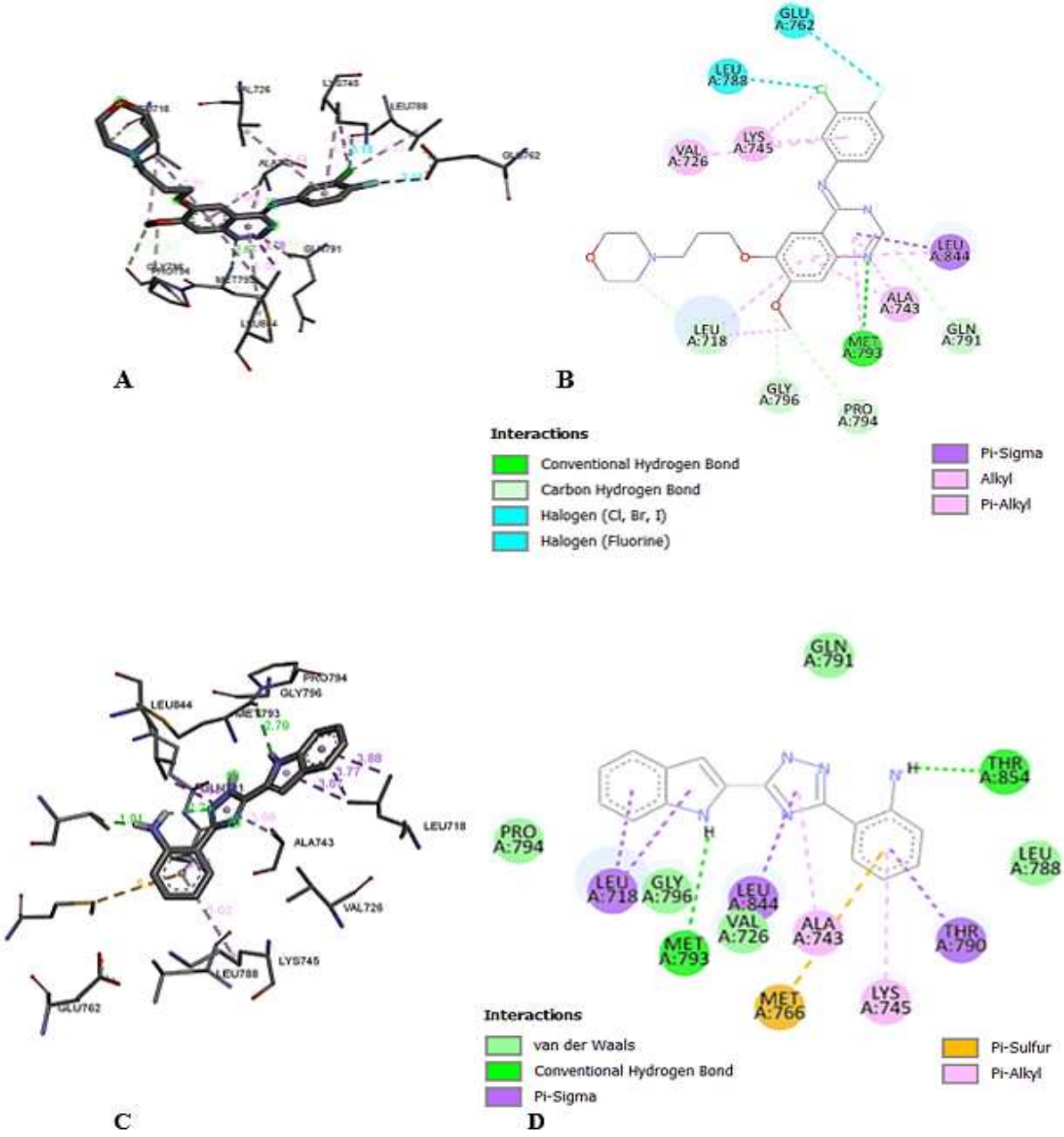


Fig. 5 Interaction of gefitinib (A, B) and compound a5 (C, D) with amino acid residues in the active site of EGFR

In general, as for the aniline fragment in compound **a5**, which is the result of nucleophilic degradation of the quinazoline cycle [35], it stabilizes the ligand-receptor interaction more rigidly due to hydrogen bonds and π-bonds, compared to the standard ligands. In both cases, the triazole fragment is fixed in the pocket by means of π-sigma and π-alkyl interactions, i.e., hydrophobic bonds prevail. All of the above contributes to the similar placement of the structure **a5** in the receptor pocket as in the case of standard ligands (Fig. 6).

According to calculations the 2-(3-R-1,2,4-1*H*-triazol-5-yl)anilines are effective ligands with high affinity for EGFR and RET enzymes, and visualization confirmed the important role of the aniline fragment at position **5** and the donor-acceptor substituents at position **3** of the triazole molecule on the location in the active site of the enzymes and their conformational stability. The structures **a5–a7** can be further used in fragment-oriented design (molecular modeling, virtual screening, ADME analysis) due to the unlimited functionalization of benzene fragments and position **3** of the triazole moiety, that will increase their antitumor activity [36; 37].

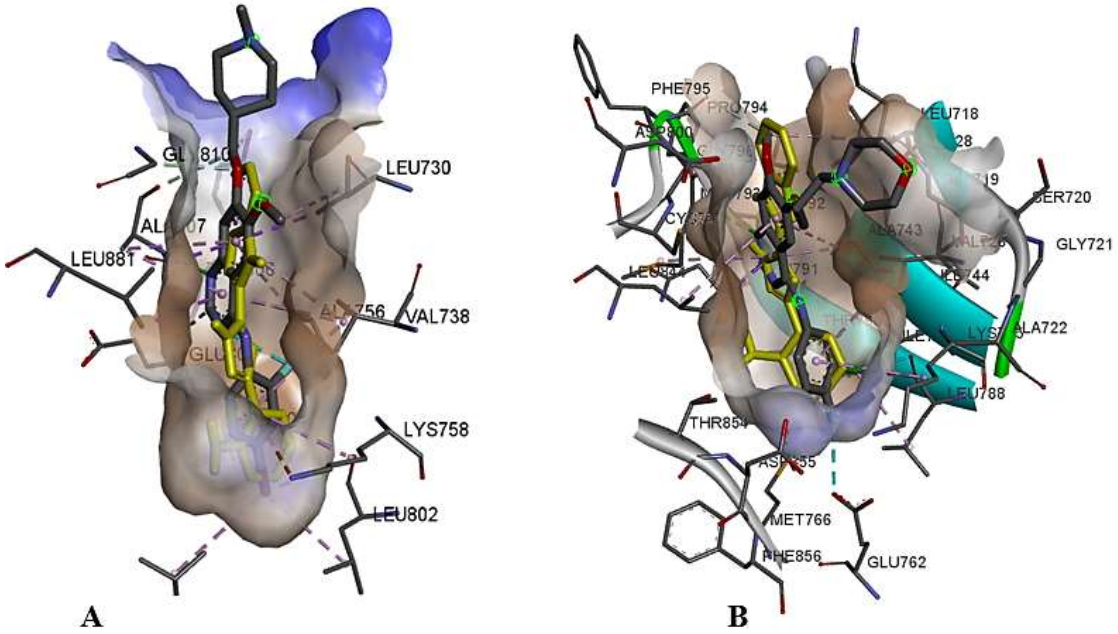


Fig. 6 Compatible conformation and placement in the hydrophobic pocket of compound a5 (yellow) with vandetanib (A) and gefitinib (B)

Moreover, the analysis of the results of molecular docking of compound **a5** and its comparison with standard ligands (gefitinib, vandetanib) allows us to unequivocally state that compound **a5** has antitumor activity. This has been confirmed by previous studies [38]. Thus, the dose-dependence on NSCLC cell lines in the concentration range of 100-0.01μM was studied for compound **a5** according to the standard procedure of the National Cancer Institute and it was shown that it exhibits significant anticancer activity against 9 NSCLC cell lines (Table 3).

Table 3

Anticancer activity of compound a5 against NSCLC cell lines in the concentration range of 100-0.01μM according to data [41]

Cell lines *	$logGI_{50}$	logTGI	$logLC_{50}$
A549/ATCC	–5.66	–4.57	>–4.00
EKVX	–5.40	>–4.00	>–4.00
HOP-62	–5.33	–4.71	–4.25
HOP-92	–4.72	–4.21	>–4.00
NCI-H226	–5.30	–4.69	–4.31
NCI-H23	–5.48	–4.69	–4.08
NCI-H322M	–5.37	–4.46	>–4.00
NCI-H460	–5.53	–4.57	>–4.00
NCI-H522	–5.89	–4.92	–4.38

Note: $logGI_{50}$ – inhibition level, logTGI - cytostatic effect, $logLC_{50}$ – cytotoxic effect

Experimental Section

For molecular docking, 2-(3-R-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)anilines (**a1–a7**) were selected, the methods of synthesis of which are known [38].

The study was conducted by the method of flexible molecular docking, as an approach to finding molecules with affinity for a specific biological target. The crystal structures of EGFR (PDB code 2ITY) and RET (PDB code 2IVU) proteins from the Protein Data Bank were used to determine the inhibitory activity of compounds **a1–a7** [39]. The choice of biological targets was based on the literature data on the mechanism of action of anticancer drugs [24; 25].

Preparation of the protein macromolecule

The tyrosine kinase molecules were prepared for docking by removing water molecules and ligands in the structure in the Discovery Studio

program. Using the program AutoDockTool-1.5.7, the lost enzymes atoms were found, and the structure of the enzymes was restored, polar hydrogen atoms were added, and charges were distributed. The structures were saved in pdbqt format. A grid-box was created in the prepared molecule at the defined active site. For RET, the active site corresponds to the following amino acid residues: LEU730, VAL738, ALA756, LYS758, LEU779, LEU802, VAL804, GLU805, TYR806, ALA807, GLY810, LEU 881. The dimensions of the grid-box, according to the described active site, are as follows: center_x = −21.431center_y = 5.522, center_z = −10.612, size_x = 40 size_y = 64 size_z = 50. For EGFR, the active site was determined by the following amino acids: LEU718, VAL726, ALA743, LYS745, GLU762, LEU788, GLN791, MET793, PRO794, GLY796, LEU718. The dimensions of the grid box, according to the described active site, are as follows: center_x = −52.773 center_y = −1.805, center_z = −24.680, size_x = 64 size_y = 60 size_z = 72.

Preparation of ligands

Structures of the studied ligands (**a1**–**a7**) were created using Gauss View5.0 and optimized using Gaussian 09W at the pm3 level of theory. For docking, the compound files were converted to pdb format using OpenBabel. The torsional angles and centers for ligand rotation were determined using AutoDockTool-1.5.7. The substances were saved in the pdbqt format. As a comparison, two compounds were selected - vandetanib and gefitinib, which are contained in the X-ray crystallographic structures of EGFR (PDB code 2ITY) and RET (PDB code 2IVU) proteins. The calculations required for docking were performed using the AutoDock Vina program [40]. To control the accuracy of the results, re-docking of vandetanib and gefitinib inhibitors in the corresponding protein structures was performed. The results were visualized using the Discovery Studio v21.1.20298 program [41].

Conclusions

The *in silico* study of 2-(3-R-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)anilines revealed a new effective ligand, 2-(3-(indolyl-2)-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)aniline (**a5**), which is the potentially good inhibitor of EGFR and RET with the highest binding energy of −9.7 and
−8.7 kcal/mol, respectively. It has been shown that the affinity for receptors directly depends on the aniline fragment at position **5** and the donor-acceptor substituents at position 3 of the triazole moiety. Visualization of the molecular docking of compound **a5** showed that it is characterized by location similar to standard ligands in the active sites of enzymes, stable hydrogen bonds and π-stacking interactions, which are provided by the presence of indole and aniline fragments in the molecule. These structures can be further used as "basic" molecules in the fragment-oriented design due to unlimited functionalization of benzene fragments and the **3**-position of triazole, that will increase their antitumor activity.

References

[1] Khan, I., Garikapati, K. R., Setti, A., Shaik, A. B., Makani, V. K. K., Shareef, M. A., Rajpurohit, H., Vangara, N., Pal-Bhadra, M., Kamal, A. (2019) Design, synthesis, in silico pharmacokinetics prediction and biological evaluation of 1, 4-dihydroindeno[1,2-*c*]pyrazole chalcone as EGFR/Akt pathway inhibitors. *Eur J Med Chem,* 163, 636–648. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.12.011.

[2] Tsim, S., O'dowd, C. A., Milroy, R., Davidson, S. (2010). Staging of non-small cell lung cancer (NSCLC): a review. *Respiratory medicine, 104*(12), 1767–1774. https://doi.org/10.1016/j.rmed.2010.08.005.

[3] Evison, M., AstraZeneca, U. K. (2020). The current treatment landscape in the UK for stage III NSCLC. *British Journal of Cancer*, *123*(Suppl 1), 3–9. https://doi.org/10.1038/s41416-020-01069-z.

[4] Kong, L. L., Ma, R., Yao, M. Y., Yan, X. E., Zhu, S. J., Zhao, P., Yun, C. H. (2017). Structural pharmacological studies on EGFR T790M/C797S. *Biochemical and Biophysical Research Communications, 488*(2), 266–272. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2017.04.138.

[5] Ibrahim, M. T., Uzairu, A., Shallangwa, G. A., Uba, S. (2021). Computer-aided design of some quinazoline analogues as epidermal growth factor receptor inhibitors. Egyptian *Journal of Medical Human Genetics, 22*(62), 1–10. https://doi.org/10.1186/s43042-021-00181-w.

[6] Yarden, Y., Sliwkowski, M. X. (2001). Untangling the ErbB signalling network. Nature reviews Molecular cell biology, *2*(2), 127–137. https://doi.org/10.1038/35052073.

[7] Schlessinger, J. (2004). Common and distinct elements in cellular signaling via EGF and FGF receptors. Science, *306* (5701), 1506–1507/. https://doi.org/10.1126/science.1105396.

[8] Chan, B.A., Hughes, B.G. (2015) Targeted therapy for non-small cell lung cancer: current standards and the promise of the future. *Translat Lung Cancer Res. 36*, *4*(1), 36–54. https://doi.org/10.3978/j.issn.2218-6751.2014.05.01.

[9] Zhang, Q., Wang, Z., Guo, J., Liu, L., Han, X., Li, M, Fang, S., Bi, X., Tang, N., Liu, Y. (2015). Comparison of single-agent chemotherapy and targeted therapy to first-line treatment in patients aged 80 years and older with advanced non-small-cell lung cancer. *Onco Targets Ther., 8*, 893–898. https://doi.org/10.2147/OTT.S81837.

[10] Wang, X. (2013). Structural studies of GDNF family ligands with their receptors—Insights into ligand recognition and activation of receptor tyrosine kinase RET. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics, 1834*(10), 2205–2212. https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2012.10.008.

[11] Drilon, A., Hu, Z. I., Lai, G. G., Tan, D. S. (2018). Targeting RET-driven cancers: lessons from evolving preclinical and clinical landscapes. *Nature reviews Clinical oncology, 15*(3), 151–167. https://doi.org/10.1038/nrclinonc.2017.175.

[12] Kato, S., Subbiah, V., Marchlik, E., Elkin, S. K., Carter, J. L., Kurzrock, R. (2017). RET Aberrations in Diverse Cancers: Next-Generation Sequencing of 4,871 Patients RET Aberrations in Cancer. *Clinical Cancer Research, 23*(8), 1988-1997. https://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-16-1679.

[13] Gainor, J. F., Shaw, A. T. (2013). Novel targets in non-small cell lung cancer: ROS1 and RET fusions. *The oncologist, 18*(7), 865–875. https://doi.org/10.1634/theoncologist.2013-0095.

[14] Abourehab, M. A., Alqahtani, A. M., Youssif, B. G., Gouda, A. M. (2021). Globally approved EGFR inhibitors: Insights into their syntheses, target kinases, biological activities, receptor interactions, and metabolism. *Molecules*, *26*(21), 6677 https://doi.org/10.3390/molecules26216677.

[15] Bhatia, P., Sharma, V., Alam, O., Manaithiya, A., Alam, P., Kahksha, Alam M. T., Imran, M. (2020). Novel quinazoline-based EGFR kinase inhibitors: A review focussing on SAR and molecular docking studies (2015-2019). *European Journal of Medicinal Chemistry*, https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112640.

[16] Das, D., Hong, J. (2019). Recent advancements of 4-aminoquinazoline derivatives as kinase inhibitors and their applications in medicinal chemistry, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 170, 52–57. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.03.004.

[17] Slobbe, P., Windhorst, A. D., Stigter-van Walsum, M., Smit, E. F., Niessen, H. G., Solca, F., Stehle, G., Guus van Dongen, A. M. S., Poot, A. J. (2015). A comparative PET imaging study with the reversible and irreversible EGFR tyrosine kinase inhibitors [^{11}C] erlotinib and [^{18}F] afatinib in lung cancer-bearing mice. *EJNMMI Res,* 5, 14 https://doi.org/10.1186/s13550-015-0088-0.

[18] Guo, Q., Liu, L., Chen, Z., Fan, Y., Zhou, Y., Yuan, Z., Zhang, W. (2022). Current treatments for non-small cell lung cancer. *Frontiers in Oncology*, 12. https://doi.org/10.3389/fonc.2022.945102.

[19] Xiaoxia, L., Qian, Y., Pan, W., Changliang, H., Lizi, Y., Funeng X., Zhongqiong, Y., Guizhou, Y., Yuanfeng, Z., Lixia, L., Xu, S., Cheng, L., Wei, Z., Bo, J. (2021). The synthesis review of the approved tyrosine kinase inhibitors for anticancer therapy in 2015–2020 . *Bioorganic Chemistry,* 113, 105011. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105011.

[20] Bronte, G., Ulivi, P., Verlicchi, A., Cravero, P., Delmonte, A., Crinò, L. (2019). Targeting RET-rearranged non-small-cell lung cancer: future prospects, *Lung Cancer: Targets and Therapy*, 27–36. https://doi.org/10.2147/LCTT.S192830.

[21] Ferrara, R., Auger, N., Auclin, E., Besse, B. (2018). Clinical and translational implications of RET rearrangements in non–small cell lung cancer. *Journal of Thoracic Oncology, 13*(1), 27–45. https://doi.org/10.1016/j.jtho.2017.10.021.

[22] Ramesh, P., Veerappapillai, S. (2022). Designing novel compounds for the treatment and management of RET-positive non-small cell lung cancer-fragment based drug design strategy. *Molecules, 27*(5), 1590. https://doi.org/10.3390/molecules27051590.

[23] Subbiah, V., Yang, D., Velcheti, V., Drilon, A., Meric-Bernstam, F. (2020). State-of-the-art strategies for targeting RET-dependent cancers. *J Clin Oncol., 38*(11), 1209–21. https://doi.org/10.1200/JCO.

[24] Knowles, P. P., Murray-Rust, J., Kjær, S., Scott, R. P., Hanrahan, S., Santoro, M., Ibáñez, C. F., McDonald, N. Q. (2006). Structure and chemical inhibition of the RET tyrosine kinase domain. *Journal of biological chemistry, 281*(44), 33577–87. https://doi.org/10.1074/jbc.M605604200.

[25] Yun, C. H., Boggon, T. J., Li, Y., Woo, M. S., Greulich, H., Meyerson, M., Eck, M. J. (2007). Structures of lung cancer-derived EGFR mutants and inhibitor complexes: mechanism of activation and insights into differential inhibitor sensitivity. *Cancer cell, 11*(3), 217–227. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.12.017.

[26] Guodong, Z., Shenqian, X., Wuxia, L., Tingting, D., Jingfeng, Z., Minyu, L., Chen, C., Hong, S. (2021). Deciphering the resistance mechanism of RET kinase mutant against vandetanib and nintedanib using molecular dynamics simulations, *Journal of Experimental Nanoscience, 16*(1), 278–293. https://doi.org/10.1080/17458080.2021.1970141

[27] Reddy, P. S., Lokhande, K. B., Nagar, S., Reddy, V. D., Murthy, P. S., Swamy, K. V. (2018). Molecular modeling, docking, dynamics and simulation of gefitinib and its derivatives with EGFR in non-small cell lung cancer. *Current Computer-Aided Drug Design*, *14*(3), 246–252. https://doi.org/10.2174/1573409914666180228111433

[28] Bommu, U. D., Konidala, K. K., Pamanji, R., Yeguvapalli, S. (2018). Computational screening, ensemble docking and pharmacophore analysis of potential gefitinib analogues against epidermal growth factor receptor. *Journal of Receptors and Signal Transduction*, 38(1) 48-60. https://doi.org/10.1080/10799893.2018.1426603.

[29] Liang Z, Li Q. X. (2018). π–Cation interactions in molecular recognition: perspectives on pharmaceuticals and pesticides. *J Agric Food Chem*.; 66(13), 3315–23. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00758.

[30] Ramesh P., Karuppasamy R., Veerappapillai S. (2022). A machine learning-based drug rescheduling strategy to identify potential RET inhibitors against non-small cell lung cancer. *Medical Oncology*, 40 (1), 56. https://doi.org/10.1007/s12032-022-01924-4

[31] Zhao, B., Xiao, Z., Qi, J., Luo, R., Lan, Z., Zhang, Y., Zhu, W. (2019). Design, synthesis and biological evaluation of AZD9291 derivatives as selective and potent EGFRL858R/T790M inhibitors. *European journal of medicinal chemistry, 163*, 367–380. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.11.069

[32] Cross, D. A., Ashton, S. E., Ghiorghiu, S., Eberlein, C., Nebhan, C. A., Spitzler, P. J., Pao, W. (2014). AZD9291, an Irreversible EGFR TKI, overcomes T790M-mediated resistance to EGFR inhibitors in Lung Cancer. *Cancer discovery, 4*(9), 1046–1061. https://doi.org/10.1158/2159-8290.CD-14-0337.

[33] Tanveer, F., Anwar, M. F., Siraj, B., Zarina, S. (2022). Evaluation of anti-EGFR potential of quinazoline derivatives using molecular docking: An in silico approach. *Biotechnology and Applied Biochemistry, 69*(3), 1226–1237. https://doi.org/10.1002/bab.2199

[34] Uma, D. B., Kranthi, K. K., Rishika, P., Suneetha, Y. (2018). Computational screening, ensemble docking and pharmacophore analysis of potential gefitinib analogues against epidermal growth factor receptor, *Journal of Receptors and Signal Transduction, 38*(1), 48–60. https://doi.org/10.1080/10799893.2018.1426603

[35] Bilyi, A. K., Kovalenko, S. I., Prykhodko, O. B., Emets, T. I. (2013). [Investigation of the rist-stimulating activity of 2-heteryl[1,2,4]tryazolo[1,5-s]quinazolines and products of their nucleophilic degradation]. *Zaporizkyi medychnyi zhurnal, 2*(77), 83–86. https://doi.org/10.14739/2310-1210.2013.2.15606

[36] Karaman, M. W., Herrgard, S., Treiber, D. K., Gallant, P., Atteridge, C. E, Campbell, B, T, Chan, K, W., Ciceri, P., Davis, M. I., Edeen, P. T. (2008). A quantitative analysis of kinase inhibitor selectivity. *Nat Biotechnol, 26*(1), 127–132. https://doi.org/10.1038/nbt1358

[37] El Khatabi, K., El-mernissi, R., Moukhliss, Y., Hajji, H., Rehman, H. M., Yadav, R., Bouachrine, M. (2022). Rational design of novel potential EGFR inhibitors by 3D-QSAR, molecular docking, molecular dynamics simulation, and pharmacokinetics studies. *Chemical Data Collections*, 39, 100851. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100851

[38] Bilyi, A. K., Kovalenko, S. I., Katsev, A. M., Kholodniak, S. V., Fedotova, O.S. (2012). [Investigation of cytotoxicity and antitumor activity of quinazoline derivatives and its condensed analogues]. *Zaporozhskyi medytsynskyi zhurnal, 4*(73), 60–65. (In Ukrainian).

[39] Protein Data Bank. https://www.rcsb.org/

[40] Trott, O., Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J Comput Chem., 31*(2), 455–61. https://doi.org/10.1002/jcc.21334.

[41] Discovery Studio Visualizer v21.1.20298. Accelrys Software Inc., https://www.3dsbiovia.com

.

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 31, Issue 1–2, 2023
(in Ukrainian and English languages)

Editor S. I. Okovytyy
Corrector K. A. Plyasovskaya
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication 1.03.2023. Format 60 x 84 1/8. Print Digital.
Conv. print. sh. 33. 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 Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Sertificate of Registration ДК №6024 from 26.02.2018.