



Journal of Chemistry and Technologies

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

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



UDC 544.773.432; 547.995.1

CATIONIC STARCHES AS FLOCCULANTS

Oksana A. Kostyk, Olha H. Budishevskaya, Volodymyr B. Vostres, Zoriana Y. Nadashkevych, Stanislav A. Voronov

Lviv Polytechnic National University, 12, Stepan Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Received 23 April 2020; accepted 1 June 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The cationic starch obtained by the simplified method was used and studied as a flocculant of curd cheese whey. The facilitated one-pot method for synthesizing a cationizing reagent is offered, namely 2-hydroxy-3-chloropropyltriethylammonium chloride with a yield of 79 %. The composition of the reaction products and cationizing reagent structure were examined by ^1H NMR spectroscopy. Afterwards we had to employ the latter to cationize corn starch. Thermogravimetric investigations showed that the introduction of the 2-hydroxypropyltriethylammonium moiety with quaternary nitrogen atom reduced the thermal stability of the cationic starch compared with starting gelatinization corn starch, which can be interpreted in some decrease in the orderliness of the macrochains. The synthesized cationic starch with the degree of substitution equal to 0.21 then was researched as a flocculant for whey clarification. According to factual evidence, flocculation effectiveness depended upon the cationic starch concentration and the pH level of whey. It was revealed that the optimal concentration of the flocculant was in the range of 43.7 – 58.0 mg/l. Moreover, the effective flocculation was monitored at the pH of 3.8, which is intentionally below the isoelectric point of whey proteins. The obtained results were compared to whey flocculation by the solution of chitosan with deacetylation degree equal to 82% in the very same conditions. It was estimated that chitosan was more effective flocculant due to the greater content of ammonium groups. The employment of the cationic starch at the whey pH above the protein isoelectric point was not accompanied by clarification and flocculation.

Keywords: cationizing reagent; 2-hydroxy-3-chloropropyltriethylammonium chloride; thermogravimetry; cationic starch; flocculation; whey.

КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ЯК ФЛОКУЛЯНТ

Оксана А. Костик, Ольга Г. Будішевська, Володимир Б. Вострес, Зоряна Я. Надашкевич, Станіслав А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Анотація

Катіонний крохмаль, одержаний спрощеним методом, використано і досліджено як флокулянт сироватки після одержання кисломолочного сиру. Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид одержали однореакторним спрощеним методом із виходом 79 %. Досліджено склад продуктів реакції і будову катіонуючого реагенту ^1H ЯМР спектроскопією. Катіонуючий реагент використали для катіонування кукурудзяного крохмалю. Термогравіметричні дослідження показали, що введення у макромолекулу крохмалю 2-гідроксипропілтриетиламонійного фрагменту з кватернізованим атомом нітрогену зменшує термостійкість катіонного крохмалю у порівнянні з вихідним кукурудзяним крохмалем після клейстеризації, що пояснено зменшенням впорядкованості макроланцюгів. Синтезований катіонний крохмаль із ступенем заміщення 0.21 досліджено як флокулянт для освітлення сироватки. Показано, що ефективність флокуляції залежить від концентрації катіонного крохмалю і рН сироватки. Знайдено інтервал оптимальних концентрацій флокулянта: 43.7 – 58.0 мг/л. Показано, що ефективна флокуляція спостерігалась при рН сироватки нижче ізоелектричних точок протеїнів сироватки – рН 3.8. Одержані результати порівнювали з флокуляцією сироватки розчином хітозану із ступенем деацетилювання 82 % в аналогічних умовах. Визначено, що хітозан є ефективнішим флокулянтом унаслідок більшого вмісту амонійних груп. Показано, що використання катіонного крохмалю при рН сироватки вище ізоелектричної точки протеїнів не супроводжується освітленням і флокуляцією.

Ключові слова: катіонуючий реагент; 3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній хлорид; термогравіметрія; катіонний крохмаль; флокуляція; сироватка.

*Corresponding author: e-mail address: olha.h.budishevskaya@lpnu.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082003

КАТИОННЫЙ КРАХМАЛ КАК ФЛОКУЛЯНТ

Оксана А. Костык, Ольга Г. Будишевская, Владимир Б. Вострес, Зоряна Я. Надашкевич,
Станислав А. Воронов

Национальный университет «Львівська політехніка», ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина

Аннотация

Катионный крахмал, полученный упрощенным методом, использован и исследован в качестве флокулянта творожной сыворотки. Катионирующий реагент 2-гидрокси-3-хлоропропилтриэтиламоний хлорид получили одnoreакторным упрощенным методом с выходом 79 %. Исследован состав продуктов реакции и строение катионирующего реагента с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Катионирующий реагент использовали для катионирования кукурузного крахмала. Термогравиметрические исследования показали, что введение в макромолекулу крахмала 2-гидроксипропилтриэтиламониевого фрагмента с кватернизованным атомом азота уменьшает термостойкость катионного крахмала по сравнению с исходным кукурузным крахмалом после клейстеризации, что объяснено уменьшением упорядоченности макроцепей. Синтезированный катионный крахмал со степенью замещения 0.21 исследован в качестве флокулянта для осветления сыворотки. Показано, что эффективность флокуляции зависит от концентрации катионного крахмала и pH сыворотки. Найден интервал оптимальных концентраций флокулянта: 43.7 – 58.0 мг/л. Показано, что эффективная флокуляция наблюдалась при pH сыворотки ниже изоэлектрической точки белков сыворотки – pH 3.8. Полученные результаты сравнивали с флокуляцией сыворотки раствором хитозана со степенью деацетилирования 82 % в аналогичных условиях. Показано, что хитозан является эффективным флокулянтом вследствие большего содержания аммонийных групп. Показано, что использование катионного крахмала при pH сыворотки выше изоэлектрической точки белков не сопровождается осветлением и флокуляцией.

Ключевые слова: катионирующий реагент; 3-хлор-2-гидроксипропилтриэтиламоний хлорид; термогравиметрия; катионный крахмал; флокуляция; сыворотка.

Вступ

Проблема очищення як побутових стічних вод, так і стічних вод промислових процесів є важливою екологічною проблемою. Широко відоме використання синтетичних аніонактивних флокулянтів, таких як похідні гідролізованого поліакриламід (ПАМ), кополімери акриламід (АМ) і акрилової кислоти або катіонактивних флокулянтів, таких як катіонований ПАМ, кополімери АМ з метакрилоксиетилтриметиламонійхлоридом тощо [1]. Важливою бажаною властивістю коагулянтів і полімерних флокулянтів є сприяння зневодненню дисперсних твердих речовин, мікробіологічне кондиціонування мулу, низьке дозування реагентів, агрегування і утворення великих агрегатів, висока швидкість седиментації, збільшення когезії в осаді, велика молекулярна маса тощо [2; 3].

З іншої сторони, колоїдні частинки у стічних водах і шламів зазвичай негативно заряджені, тому катіонні флокулянти оптимально підходять для нейтралізації заряду і сприятливі для флокуляції. Однак синтетичні катіонні полімери, такі як катіонізований ПАМ, кополімери АМ з катіонізованими мономерами акрилоїл-оксиетилдиметил-бензиламоній хлорид, акрилоїл-оксиетил-триметиламоній хлорид та метакрилоїл-оксиетилтриметиламоній хлорид [1; 4; 5] є недешевими, а також, як усі

карболанцюгові полімери, важко розкладаються у природі. Відомо також, що мономер АМ має нейротоксичні і канцерогенні властивості [6]. Крім того, молекулярні маси цих полімерів зазвичай не є достатньо високими, що є недоліком для флокулянтів. Отже, використання таких синтетичних катіонних поліелектролітів є сумнівним у процесі очищення питної води [7].

Важливою і вкрай бажаною властивістю флокулянтів є нетоксичність і біодеградабельність [8]. Це дозволило би використовувати деякі дисперсні тверді осадки у сільському господарстві і не спричинити вторинне забруднювання природного середовища [6; 7]. Таким чином, одержання екологічно чистих флокулянтів на основі природних біополімерів залишається перспективним і актуальним питанням.

Останнім часом опубліковано багато досліджень з пошуку і використання поновлюваних і біодеградабельних флокулянтів стічних вод для заміни синтетичних полімерних флокулянтів. Як природні полімерні флокулянти пропонують похідні хітозану [9], амілопектину, карбоксиметилцелюлози, гуарової камеді, крохмалю та глікогену [10]. Для зменшення вимивання ґрунту як осаджуючі добавки у воду для поливу були запропоновані суспензії і розчини полісахаридів хітозану, ксантогенату крохмалю і целюлози та

мікрофібрили з целюлози або гідролізованної целюлози [11]. Як флокулянти досліджували соєві білки, свинячий желатин та екстракт м'ясо-кісткового борошна [12]. Отже, синтез і використання катіонного біополімерного флокулянта на основі полісахаридів, зокрема крохмалю, є ефективним і вкрай бажаним [13].

У харчовій промисловості вилучення білкової фракції та інших речовин з сироватки при одержанні сиру здійснюють різними методами: мембранною фільтрацією [14], хроматографічними, флокуляцією хітозаном [15] тощо.

Метою представленої роботи є синтез катіонуючого реагенту 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду однореакторним способом, дослідження впливу катіонування цим реагентом кукурудзяного крохмалю на термостійкість катіонного крохмалю та дослідження осадження компонентів сироватки після виробництва кисломолочного сиру дією одержаного катіонного крохмалю як флокулянта.

Експериментальна частина

Матеріали. Крохмаль кукурудзяний (Кр) (Оптіма) використовували без додаткового очищення. Епіхлоргідрин (ЕХГ) (Aldrich), хітозан (Хіт) (Aldrich) із ступенем деацетилювання 82 % і молекулярною масою 30100 Да, гексадецилтриметиламоній бромід (ГТМБ) (Aldrich) використовували без додаткового очищення. Триетиламін (ТЕА) (Aldrich) висушували над КОН і переганяли. Ізопропіловий спирт (ІПС) (Aldrich) переганяли. NaOH 8.0 % водний розчин. HCl 35.4 % та 20.0 % водні розчини. Сироватка після виробництва кисломолочного сиру.

Методики. Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид (АР) одержували однореакторним методом взаємодією триетиламоній хлориду з ЕХГ у присутності води і каталізатора ГТМБ за методикою [16] (основна реакція відбувається за рівнянням (1)). У реактор завантажували ТЕА (9.826 г, 97.11 ммоль), 98.26 г H₂O та HCl 35.4 % (11.34 г, 110.1 ммоль) при 20 °С і перемішували протягом 30 хв. Потім завантажували ЕХГ (10.807 г, 116.75 ммоль) та каталізатор ГТМБ (2.176 г, 5.97 ммоль). Суміш термостатували при 30 °С, перемішували і рН 8.0–8.5 протягом 7 год. Після цього проводили відгонку води і летких речовин у вакуумі за кімнатної температури

[16].

Катіонний крохмаль (Кр-АР) одержували взаємодією продукту реакції (1) АР з крохмалем у присутності NaOH «напівсухим методом» за методикою [16]. По закінченні реакції суміш нейтралізували 20.0 % водним розчином HCl і додавали ІПС в об'ємному співвідношенні реакційної суміші і ІПС 1 : 10. Кр-АР, який випадав в осад, відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин. Після цього Кр-АР двічі екстрагували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1). Після кожного екстрагування осад відцентрифугували [16]. Після такого очищення Кр-АР не містив непрореагованих реагентів та низькомолекулярних побічних продуктів.

Колоїдний розчин хітозану одержували розчиненням 1.0 г Хіт у 99 мл 0.75 % оцтової кислоти за кімнатної температури і постійному перемішуванні. Розведення здійснювали дистильованою водою.

Вміст нітрогену у Кр-АР визначали методом К'ельдаля [16].

Ступінь заміщення (СЗ) атомів гідрогену у гідроксильній групі у ланці крохмалю фрагментами з амонійною групою визначали як відношення кількості катіонуючих замісників до загальної кількості глюкопіранозних ланок в макромолекулах за формулою [16]:

$$DS = \frac{162 N(\%)}{1400 - 194 N(\%)}$$

де 162 – молярна маса ланки крохмалю; 194 – молярна маса замісника 2-гідроксипропілтриетиламоній хлориду у катіонованій ланці; N(%) – відсотковий вміст нітрогену.

¹H ЯМР спектр продуктів реакції утворення АР отримували у дейтеродиметилсульфоксиді при їх концентрації 12.5 мг/мл за допомогою ПМР спектрометра Varian Inova при частоті 500 МГц. Розчинник містив внутрішній стандарт ТМС. Аналіз ¹H ЯМР спектрів проводили за моделюванням у програмі ChemBioDraw Ultra 11.0.1.

Термогравіметричний аналіз проводили за допомогою дериватографа Q-1500 D системи "Паулік-Паулік-Ердей". Зразки аналізували в динамічному режимі в атмосфері повітря. Швидкість нагрівання дорівнювала 2.5 °С/хв.

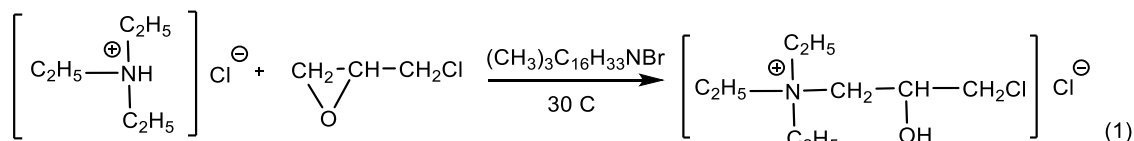
Підготовка зразків для термогравіметричного аналізу:

а) зразок очищеного Кр-АР із СЗ 0.172 (вміст N 1.23 %) висушували за кімнатної температури

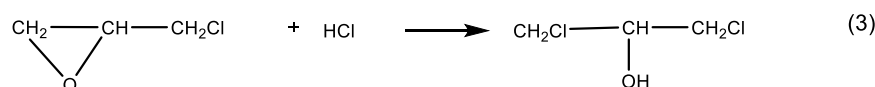
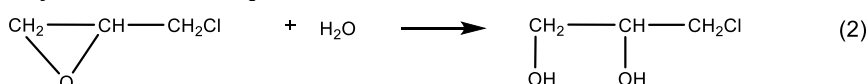
у вакуумі.

б) Кукурудзяний крохмаль (0.119 г, 0.734 ммоль) змішували з дистильованою водою (7.4 г) і термостатували при 80 °С і перемішуванні протягом 4 годин. Потім крохмаль висаджували ІПС, осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин і двічі висаджували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1) і відцентрифугували. Висушували при 20 °С у вакуумі. Одержували зразок клейстеризованого Кр.

в) Кукурудзяний крохмаль (0.119 г, 0.734 ммоль) змішували з дистильованою водою (7.4 г) і 8.0 % водним розчином NaOH (0.734 г, 1.468 ммоль) та термостатували при 40 °С і перемішуванні протягом 4 годин. Після цього реакційну суміш нейтралізували 20.0 % водним розчином HCl. Потім крохмаль висаджували ІПС, осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин і двічі висаджували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1) і відцентрифугували. Висушували при 20 °С у вакуумі. Одержували зразок гідролізованого Кр.



По закінченні синтезу з реактора у вакуумі відганяли воду і леткі речовини. Продукт реакції представляв собою пастоподібну речовину білого кольору. Вважали, що в одержаному продукті основною речовиною є



Аналіз ¹H ЯМР спектру продуктів реакції (рис. 1) за допомогою моделювання у програмі ChemBioDraw Ultra 11.0.1 дозволив зробити висновок, що у реакторі після відгонки низькомолекулярних продуктів (води і надлишку HCl) як основний продукт був присутній AP, а також побічний продукт ДГХП. Мультиплетний сигнал із δ 1.2 м.ч. (3H, CH₃) (A) віднесено до метильних фрагментів у складі AP та каталізатора ГТМБ. Мультиплетні сигнали, що накладаються, із δ 3.39 м.ч. (2H, CH₂) (B) та δ 3.64 м.ч. (2H, CH₂) (Z) віднесено до метиленових груп у AP та у ДГХП. Уширений сигнал із δ 4.28 м.ч. (1H, CH)

Турбідиметричні дослідження флокуляції у сироватці здійснювали з використанням світлофотометра UNICO 1201. 5 мл сироватки вносили у скляну кювету об'ємом 5 мл і товщиною 0.5 см, додавали 0.1 мл водного розчину флокулянта Кр-АР або Хіт певної концентрації, швидко перемішували та негайно проводили вимірювання абсорбції при λ 560 нм і температурі 18 ±1 °С через певні проміжки часу у порівнянні з дистильованою водою у відносних одиницях (в.о.). Будували графічні залежності абсорбції від часу для кожної концентрації флокулянта.

Результати та обговорення

Амінуючий реагент AP одержували однореакторним методом, описаним нами раніше у [16]. У реактор завантажували ТЕА і воду і при охолодженні 35.4 % HCl для утворення триетиламоній хлориду, після чого завантажували ЕХГ і каталізатор ГТМБ. Основна реакція відбувалась з утворенням амінуючого реагенту 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду за рівнянням

(1).

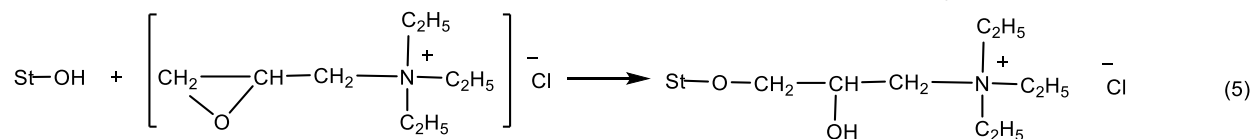
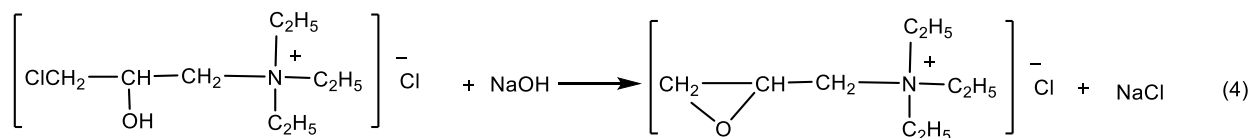
AP, а також побічні продукти 1,2-дигідрокси-3-хлоропропан (ДГХП) та 2-гідрокси-1,3-дихлоропропан (ГДХП), які могли утворюватися згідно з рівняннями (2) і (3) відповідно.

(E) і δ 3.9 м.ч. (F) (1H, CH) віднесено до СН при третинному Карбоні у AP і ДГХП відповідно. Сигнали із δ 6.44 м.ч. (K) і δ 5.91 м.ч. (K¹) належать протонам OH груп AP і ДГХП.

Вихід AP оцінювали як відношення інтегралу сигналу E (OH у AP) до частки триетиламонійного фрагменту в інтегралі сигналів A і дорівнював 79 % мольн.

Одержаний AP використовували надалі для амінування кукурудзяного крохмалю згідно рівнянь (4) і (5). У рівнянні (5) Кр позначено як St-OH. Продукт не очищували, тому що домішки побічних продуктів априорі не впливали на амінування гідроксильних груп

та ступень заміщення гідрогенів в OH- групах у ланках крохмалю.



Після реакції взаємодії AP з Кр катіонний крохмаль очищали згідно з наведеною методикою, в результаті чого низькомолекулярні домішки видалялись.

Для того, щоб оцінити вплив введених у ланки крохмалю 2-гідроксипропілентриетиламонійних фрагментів на термостійкість Кр-AP, проводили термогравіметричні (TG) дослідження зразків Кр-AP. Криву TG Кр-AP порівнювали з кривими TG Кр після клейстеризації та з TG гідролізованого Кр.

На кривих TG усіх зразків в інтервалі від 20 °C до 400 °C спостерігались три ділянки (рис. 2). Перша ділянка на кривих TG (20°C – 110°C) у всіх трьох зразках приблизно співпадає і відповідає втраті абсорбованої води.

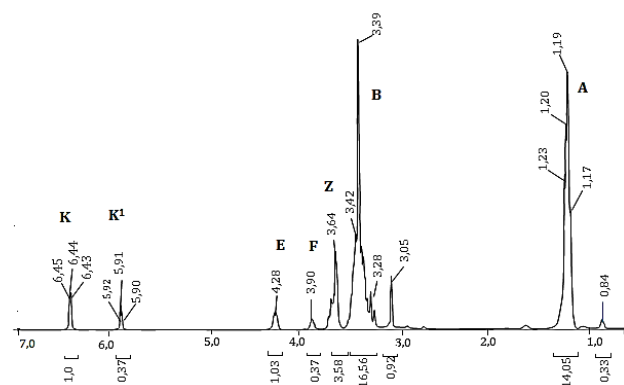


Fig. 1. The ^1H NMR spectrum of the product after the interaction of triethylammonium chloride with epichlorohydrin.

Рис.1. ^1H ЯМР спектр продуктів реакції взаємодії триетиламоній хлориду з ЕХГ.

Друга ділянка починається при температурі, вищій за 110 °C – ділянка постійної маси. Ця ділянка закінчується для кожного зразка при різній температурі, а її довжина може свідчити про термостійкість досліджуваних зразків. Третя ділянка відповідає максимальній швидкості втрати маси і зумовлена деструкцією макроланцюгів та фрагментацією і розкладом α -D-глюкопіранозних ланок, а у випадку катіонного крохмалю – ланок з амонійним фрагментом з утворенням низько-

молекулярних продуктів розкладу [17; 18]. Після закінчення ділянок швидкої втрати маси спостерігається карбонізація зразків.

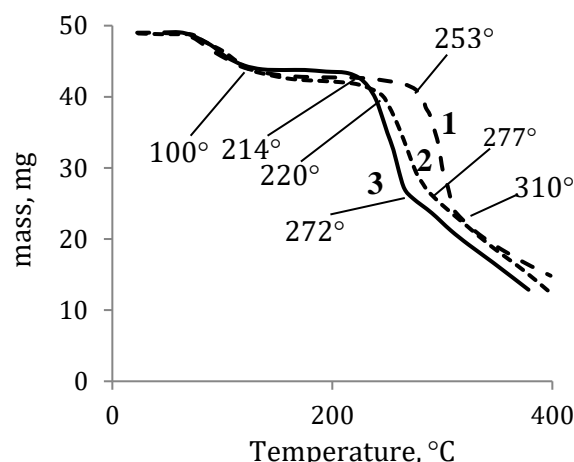


Fig. 2. The thermogravimetric (TG) curves of specimens: the gelated starch (curve 1), the cationic starch with the degree of substitution (DS) equal to 0.17 (curve 2) and the hydrolyzed starch (curve 3).

Рис. 2. Термогравіметричні криві зразків: крохмалю після клейстеризації (крива 1), катіонного крохмалю із ступенем заміщення СЗ 0.17 (крива 2) та гідролізованого крохмалю (крива 3).

Криві TG на рис. 2 свідчать, що найбільш термостійким є зразок негідролізованого Кр після клейстеризації, тому що ділянка максимально швидкої втрати маси на кривій TG починається і закінчується при найвищих температурах: 253 °C і 310 °C, відповідно, а ділянка сталої маси – найдовша. Кр-AP менш термостійкий, ніж Кр після клейстеризації. Температури початку і кінця ділянки інтенсивної втрати маси Кр-AP менші, ніж у Кр (220 °C і 277 °C, відповідно), а довжина ділянки сталої маси також менша. Очевидно, що катіонування крохмалю руйнує впорядковану кристалічну структуру крохмалю, а присутність фрагменту з кватернізованим нітрогеном зменшує міжмолекулярну взаємодію макроланцюгів Кр-AP (зокрема, за рахунок водневих зв'язків) і їх впорядкованість у порівнянні з Кр після клейстеризації, що знижує термостійкість.

Це узгоджується з опублікованими результатами термогравіметричних досліджень катіонного крохмалю, одержаного у іонній рідині [19], хітозану з кватернізованим нітрогеном [20; 21] та катіонізованої целюлози [22; 23], у яких зроблені висновки, що термостійкість полісахаридів зменшується унаслідок зменшення кристалічності і впорядкованості макроланцюгів з кватернізованими атомами нітрогену.

З рис. 2 видно, що найменш термостійким є гідролізований крохмаль. Температури початку і кінця ділянки інтенсивної втрати маси гідролізованим крохмалем найнижчі (214 °C і 272 °C відповідно), а довжина ділянки сталої маси найменша. Очевидно, що впродовж гідролізу у присутності NaOH при 80 °C відбувається часткова деградація ланцюгів крохмалю і їх олігомеризація – зменшення довжини ланцюгів, що полегшує розклад і фрагментацію макроланцюгів і α -D-глюкопіранозних ланок.

Дослідження флокуляції у сироватці. Синтезований Кр-АР із СЗ 0.21 використали для осадження речовин сироватки, що утворюється після одержання кисломолочного сиру у промисловості.

Дослідження осадження у сироватці проводили турбідиметричним методом за наведеною методикою при рН меншому і більшому, ніж ізоелектричні точки протеїнів сироватки: рН 3.8 і рН 7.4, відповідно. Турбідиметричні дослідження свідчать, що відразу після додавання флокулянта Кр-АР у сироватку з рН 3.8 відбувається флокуляція і спостерігається освітлення протягом перших 10 хвилин, на що вказує зменшення абсорбції. Після цього абсорбція набуває майже постійного значення – плато на кривих (рис. 3а).

Швидкість флокуляції може бути інтерпретована як швидкість освітлення сироватки або швидкість зменшення абсорбції світла під дією флокулянта. За даними турбідиметрії (рис. 3а) одержали залежність швидкості освітлення сироватки від концентрації флокулянта Кр-АР протягом перших 5 хвилин (рис. 3б). Встановлено, що існують оптимальні значення концентрацій Кр-АР, при яких швидкість освітлення сироватки максимальна. Найбільшу швидкість освітлення спостерігали при концентраціях флокулянта Кр-АР в межах 43.7 – 58.0 мг/л.

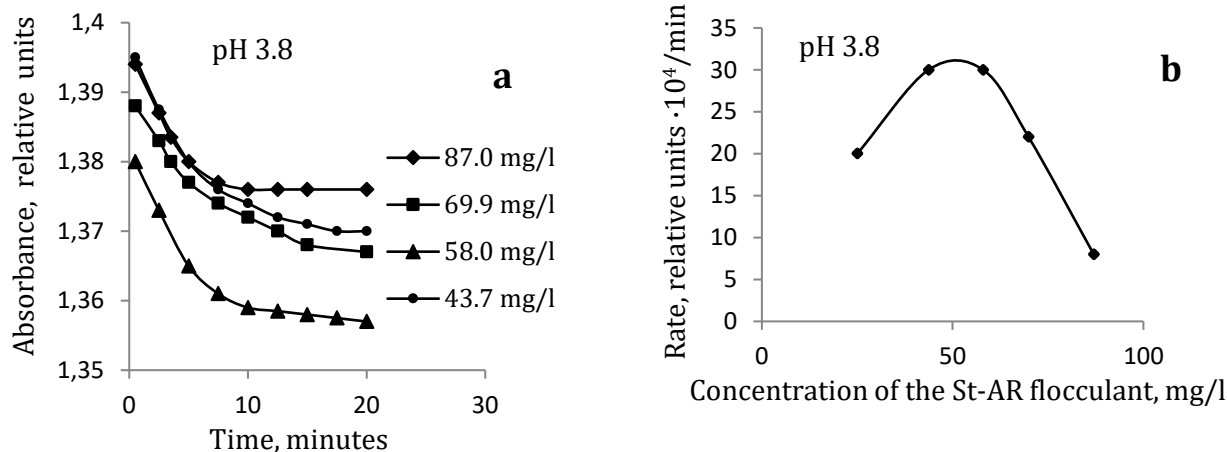


Fig. 3. Whey clarification kinetics at different St-AR flocculant concentrations (a) and clarification rate against St-AR concentration during 5 minutes initial period. Nitrogen content in St-AR [N] = 1.46%, DS 0.21, the whey pH of 3.8.

The starting whey absorbance without St-AR at the pH of 3.8 equals 1.48 relative units.

Рис. 3. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій флокулянта Кр-АР (а) та залежність швидкості освітлення від концентрації Кр-АР протягом перших 5 хвилин (б). Вміст нітрогену у Кр-АР [N] = 1.46%, СЗ 0.21, рН сироватки 3.8. Початкова абсорбція сироватки без Кр-АР з рН 3.8 дорівнює 1.48 в.о.

Наявність максимуму швидкості освітлення в інтервалі невеликих концентрацій Кр-АР можна пояснити зміною конформації макромолекул полісахариду, а саме, їх «розгортанням» при менших концентраціях та поліпшенням умов міжмолекулярної взаємодії макрокатионів Кр-АР з макромолекулами протеїнів та

кислотами сироватки. У результаті цього утворюються нерозчинні комплекси протеїн – полісахарид та нерозчинні солі з кислотами сироватки, їх швидка нуклеація та швидка вторинна агрегація [24] (рис. 3а). При більших концентраціях Кр-АР електростатична і дисперсійна взаємодія макромолекул

протеїну і полісахариду є меншою унаслідок щільнішої конформації Кр-АР.

Відомо, що як ефективний флокулянт стічних вод широко досліджувався Хіт [1; 25;

26], хоча для такої мети він є досить дорогим. Для порівняння проведено турбідиметричне дослідження освітлення сироватки розчином Хіт (рис. 4).

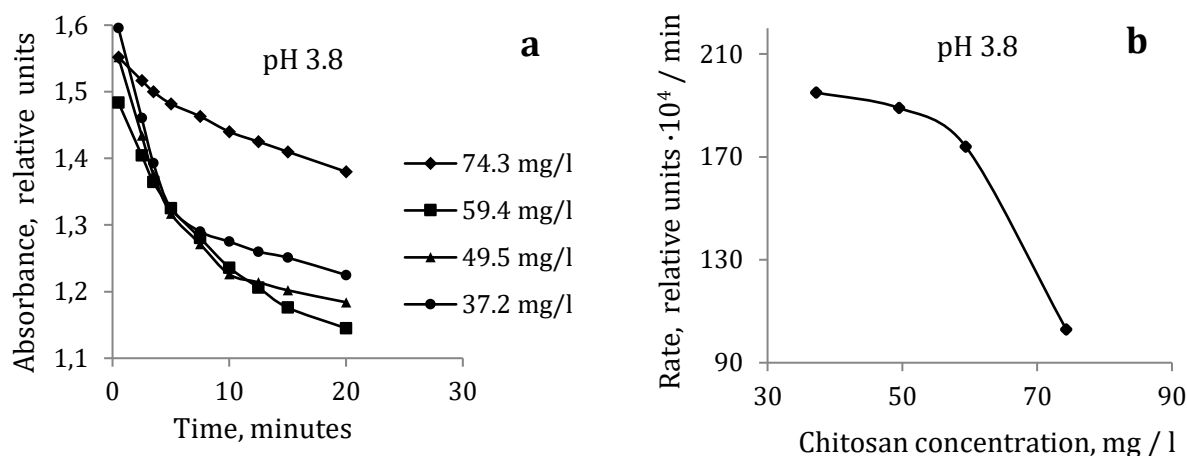


Fig. 4. Whey clarification kinetics at different chitosan-based flocculant concentrations (a) and clarification rate against chitosan concentration during 20 minutes initial period (b). The whey pH of 3.8.

Рис. 4. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій флокулянта хітозану (a) та залежність швидкості освітлення сироватки від концентрації Хіт протягом перших 20 хвилин (б). pH сироватки 3.8.

З рис. 4а видно, що абсорбція після додавання Хіт поступово зменшується протягом 20 хвилин. Значення постійної абсорбції (плато) при певній концентрації флокулянта Хіт досягається протягом тривалішого часу, ніж Кр-АР, а також з меншими значеннями абсорбції, що може бути пояснено більшим вмістом аміногруп і більшою щільністю позитивних зарядів у макрокатіоні Хіт. Швидкості освітлення під дією Хіт збільшується при зменшенні концентрації Хіт до 37.2 мг/л. Дослідження при меншій концентрації не проводили. Очевидно, що і у випадку Хіт існує оптимальна концентрація, за якої швидкість флокуляції найбільша.

При порівнянні рис. 3а та 4а видно, що швидкості освітлення у сироватці під дією Хіт за однакових умов (pH 3.8 та концентрація флокулянта) на порядок більші, ніж під дією Кр-АР. Це, очевидно, зумовлено більшим вмістом амонійних груп у Хіт. До аналогічних висновків прийшли автори [27], які показали, що ефективність осадження дисперсій каоліну катіонними крохмалю збільшується при більших значеннях СЗ і довжини макромолекули катіонних крохмалів.

Показано, що ефективність освітлення сироватки дією катіонного крохмалю залежить від pH середовища. При проведенні турбідиметричних досліджень при pH 7.4

встановлено, що освітлення сироватки не відбувається (рис. 5).

Початкова абсорбція сироватки перед додаванням Кр-АР при pH 7.4 дорівнює 1.38 в.о., а при pH 3.8 – 1.48 в.о. Це можна пояснити зміною конформації протеїнів сироватки при pH, більшому або меншому за їх ізoeлектричну точку, та зміною електростатичної взаємодії протеїнів, кислот та інших складників сироватки, що змінює оптичну густину колоїдної системи сироватки.

Вміст сухих речовин у досліджуваній сироватці складає 7.25 %. Кислотна складова (молочна кислота, інші органічні кислоти, хлоридна кислота тощо) досліджуваної сироватки складає 0.0067 г-екв/л, що відповідає 67°Т (pH 3.8). У склад протеїнів сирної сироватки входять в основному глобуліни та сироватковий альбумін. Ізоелектрична точка α -лактоглобулінів – pH 4.8, β -лактоглобуліну – близька pH 5.3, а сироваткового альбуміну – pH 5.3 згідно з [24]. З огляду на це, протеїни сироватки при pH 7.4 переважно знаходяться у вигляді макроаніонів, які електростатично миттєво взаємодіють з макрокатіонами флокулянта Кр-АР. При цьому утворюються стійкі міжмолекулярні полімерні комплекси, а абсорбція світла у сироватці миттєво зростає з 1.38 в.о. до більших значень (рис. 5).

Протягом певного часу мутність зростає, або залишається постійною. Очевидно, що збільшення мутності сироватки при рН 7.4, який є більшим ізоелектричної точки протеїнів сироватки, протягом перших 20

хвилин у присутності Кр-АР зумовлено утворенням стійких міжмолекулярних комплексів Кр-АР з протеїнами та з присутніми кислотами [24].

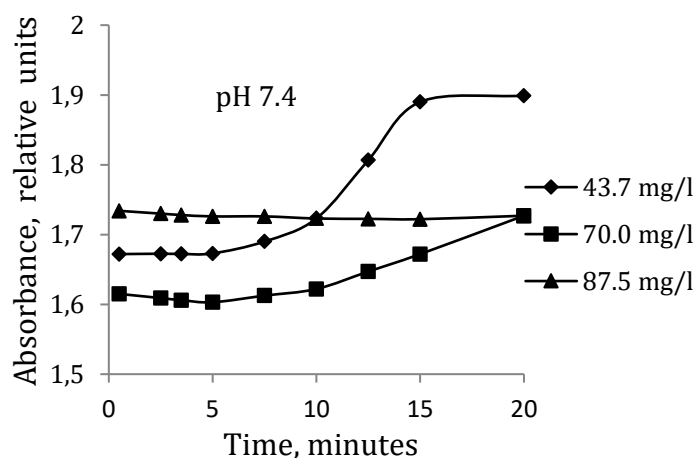


Fig. 5. Whey clarification kinetics at different St-AR flocculant concentrations. Nitrogen content in St-AR [N] = 1.46%, DS 0.21, the whey pH of 7.4. The starting whey absorbance without St-AR the pH of 7.4 equals 1.38 relative units.
Рис. 5. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій Кр-АР. Вміст нітрогену у Кр-АР [N] = 1.46%, СЗ 0.21, сироватка з рН 7.4. Початкова абсорбція сироватки без Кр-АР з рН 7.4 дорівнює 1.38 в.о.

Висновки

Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид одержали однореакторним методом з виходом 79 % і використали для катіонування кукурудзяного крохмалю.

Термогравіметричні дослідження показали, що термостійкість катіонного крохмалю зменшується у порівнянні з вихідним кукурудзяним крохмалем після клейстеризації, що пояснено зменшенням міжмолекулярних взаємодій і впорядкованості макроланцюгів в результаті введення у макромолекулу 2-гідроксипропілтриетиламонійного фрагменту з кватернізованим атомом нітрогену.

Синтезований катіонний крохмаль із ступенем заміщення 0.21 досліджено як флокулянт для освітлення сироватки після виробництва кисломолочного сиру. Показано, що швидкість освітлення залежить від концентрації катіонного крохмалю і рН сироватки. Найбільша швидкість освітлення спостерігається при концентраціях Кр-АР 43.7 – 58.0 мг/л і рН сироватки нижче ізоелектричних точок протеїнів сироватки – рН 3.8. Одержані результати дозволяють розглядати катіонний крохмаль, одержаний спрощеним методом, як перспективний, недорогий, біодеградабельний, нетоксичний флокулянт для осадження речовин сироватки після виробництва кисломолочного сиру і

подальших досліджень використання катіонного крохмалю як флокулянта.

Bibliography

- [1] Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment / V. Vajihinejad, S. P. Gumfekar, B. Bazoubandi [et al.] // *Macromolecular Materials and Engineering*.-2019. – 304, 800526. 1. – 43 p.
- [2] Synthesis, Characterization, and Sludge Dewaterability Evaluation of the Chitosan-Based Flocculant CCPAD / C. Shi, W. Sun, Y. Sun [et al.] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, N1. – 95.
- [3] Investigation of the role of flocculation conditions in recuperative thickening on dewatering performance and biogas production. / J. Cobbleddick, V. Zhang, S. Rollings – Scattergood, D.R. Latulippe // *Environmental Technology*. – 2017. – Vol. 38(21). – P.2650 – 2660.
- [4] Synthesis of a Cationic Polyacrylamide under UV Initiation and Its Flocculation in Estrone Removal / J. Sun, X. Ma, X. Li [et al.] // *International Journal of Polymer Science*. – 2018. – Vol. 2018, Article ID 8230965.
- [5] Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification / J. Ma, K. Fu, X. Fu [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 182. – P. 134 – 143.
- [6] Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates / K. Okaiyeto, U. U. Nwodo, S. A. Okoli [et al.] // *Microbiology Open*. – 2016. – Vol. 5(2). – P.177 – 211.
- [7] Synthesis, characterization and application of a novel starchbased flocculant with high flocculation and dewatering properties / J.-P. Wang, S. J. Yuan, Y. Wangb

- [et al.] // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47(8). – P.2643 – 2648.
- [8] Salehizadeh H. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants / H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood // *Biotechnology Advances*. – 2018. – Vol. 36(1). – P.92–119.
- [9] V-Initiated Graft Copolymerization of Cationic Chitosan – Based Flocculants for Treatment of Zinc Phosphate – Contaminated / Y. Sun, M. Ren, C. Zhu [et al.] // *Wastewater. Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 20016. – Vol. 55(38). – P.10025 – 10035.
- [10] S. Pal Synthesis, characterization and flocculation characteristics of cationic glycogen: a novel polymeric flocculant / S. Pal, D. Mal, R. P. Singh // *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*. – 2006. – Vol. 289(1-3). – P. 193 – 199.
- [11] Orts Biopolymer additives to reduce erosioninduced soil losses during irrigation. / W. J. Orts, R. E. Sojka, G. M. Glenn // *Ind. Crops Prod*. – 2000.- – Vol. 11(1). – P.19 – 29.
- [12] Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants / G. J. Piazza, R. A. Garcia // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol.101(2). – P. 781 – 787.
- [13] A novel way to obtain effective cationic starch flocculants / E. Lekniute-Kyzike, J. Bendoraitiene, P. P. Danilovas [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – Vol. 57(50). – P. 23728 – 23738.
- [14] Properties of acid whey as a function of pH and temperature / J. Chandrapala, M. C. Duke, S. R. Gray [et al.] // *Journal of Dairy Science*. – 2015. – Vol. 98(7). – P. 4352 – 4363.
- [15] Use of Chitosan for Selective Removal of β -Lactoglobulin from Whey / E. Casal, A. Montilla, F. J. Moreno [et al.] // *Journal of Dairy Science*. – 2006. – Vol. 89(5). – P.1384 – 1389.
- [16] Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin / O. A. Kostyk, O. H. Budishevskaya, V. B. Vostres [et al.] // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – N 6. – P.113 – 120.
- [17] Mohomane S. M. Thermal Degradation Kinetics of Sugarcane Bagasse and Soft Wood Cellulose / S. M. Mohomane, T. E. Motaung, N. Revaprasadu // *Materials*. – 2017. – Vol. 10(11). – P.1246 – 1258.
- [18] Thermal Behavior of Sweet Potato Starch by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis / Y. Liu, L. Yang, C. Ma, Y. Zhang // *Materials (Basel)*. – 2019. – Vol. 12(5). – P.699 – 710.
- [19] Y. Wang Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid / Y. Wang, W. Xie // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 80(4). –P.1172 – 1177.
- [20] A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂ / J. Tharun, Y. Hwang, R. Roshan [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – Vol. 2(8). – P.1674 – 1680.
- [21] Preparation and Characterization of Quaternized Chitosan Derivatives and Assessment of Their Antioxidant Activity / F. Luan, L. Wei, J. Zhang [et al.] // *Molecules*. – 2018. –Vol. 23(3). – 516.
- [22] A comparison of methods to quantify cationization of cellulosic pulps / N. Odabas, H. Amer, U. Henniges. [et al.] // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2016. – Vol. 37(2). – P.136 – 147.
- [23] [23] Preparing cationic cotton linter cellulose with high substitution degree by ultrasonic treatment / F. Zhang, Z. Pang, C. Dong, Z. Liu // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol. 132. – P.214 – 220.
- [24] Wagoner T. Designing Whey Protein – Polysaccharide Particles for Colloidal Stability / T. Wagoner, B. Vardhanabhuti, E. A. Foegeding // *Annual Review Food Science and Technology*. – 2016. – Vol. 7(1). – P.93 – 116.
- [25] Zeng D. Application of a chitosan flocculant to water treatment / D. Zeng, J. Wu, J. F. Kennedy // *Carbohydr. Polym.* – 2008. – Vol. 71(1). – P.135 – 139.
- [26] Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer / Lijun You, Feifei Lu, Dan Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. –Vol. 172. – P.38 – 45.
- [27] Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives / D.-O. Krentz, C. Lohmann, S. Schwarz [et al.] // *Starch - Stärke*. – 2006. – Vol. 58 (3 – 4). – P. 161 – 169.

References

- [1] Vajihinejad, V., Gumfekar, S. P., Bazoubandi, B., Rostami Najafabadi, Z., Soares, J. B. P. (2018). Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304, 800526, 1 – 43 p. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- [2] Shi, C., Sun, W., Sun, Y., Chen, L., Xu, Y., Tang, M. (2019). Synthesis, Characterization, and Sludge Dewaterability Evaluation of the Chitosan-Based Flocculant CCPAD. *Polymers*, 11(1), 95 – 115. <https://doi:10.3390/polym11010095>
- [3] Cobbleddick, J., Zhang, V., Rollings-Scattergood, S., Latulippe, D. R. (2017). Investigation of the role of flocculation conditions in recuperative thickening on dewatering performance and biogas production. *Environmental Technology*, 38(21), 2650 – 2660. <http://doi.org/10.1080/09593330.2016.1272639>
- [4] Sun, J., Ma, X., Li, X., Fan, J., Chen, Q., Liu, X., Pan J. (2018). Synthesis of a Cationic Polyacrylamide under UV Initiation and Its Flocculation in Estrone Removal *International Journal of Polymer Science*. 2018 (Article ID 8230965), 11. <https://doi.org/10.1155/2018/8230965>
- [5] Ma J., Fu, K., Fu, X., Guan, Q., Ding, L., Shi, J., Zhu, G., Zhang, X., Zhang, S., Jiang, L. (2017). Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. *Separation and Purification Technology*, 182, 134 – 143. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.048>
- [6] Okaiyeto, K., Nwodo, U. U., Okoli, S. A., Mabinya, L. V., Okoh, A. I. (2016). Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates. *Microbiol. Open*. 5(2), 177 – 211. <http://doi.org/10.1002/mbo3.334>
- [7] Wang, J.-P., Yuan, S. – J., Wang, Y., Yu, H. – Q. (2013). Synthesis, characterization and application of a novel starchbased flocculant with high flocculation and dewatering properties. *Water Research*, 47(8), 2643 – 2648.
- [8] Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R. (2018). Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances*, 36(1), 92 – 119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- [9] Sun, Y., Ren, M., Zhu, C., Xu, Y., Zheng, H., Xiao, X., Wu, H., Xia N., You, Z. (2016). UV-Initiated Graft Copolymerization of Cationic Chitosan-Based Flocculants for Treatment of Zinc Phosphate-

- Contaminated Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(38), 10025 – 10035. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02855>
- [10] Pal, S., Mal, D., Singh, R. P. (2006). Synthesis, characterization and flocculation characteristics of cationic glycogen: a novel polymeric flocculant. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 289(3), 193 – 199. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.034>
- [11] Orts, W. J., Sojka, R. E., Glenn, G. M. (2000). Biopolymer additives to reduce erosion-induced soil losses during irrigation. *Ind. Crops Prod*, 11(1), 19 – 29. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00030-8)
- [12] Piazza, G. J., Garcia, R. A. (2010). Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants. *Bioresource Technology*, 101(2), 781 – 787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.078>
- [13] Lekniute-Kyzike, E., Bendoraitiene, J., Danilovas, P. P., Zemaitaitis, A. (2016). A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23728 – 23738. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1138892>
- [14] Chandrapala, J., Duke, M. C., Gray, S. R., Zisu, B., Weeks, M., Palmer, M., Vasiljevic, T. (2015). Properties of acid whey as a function of pH and temperature. *Journal of Dairy Science*. 98(7), 4352 – 4363. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2015-9435>
- [15] Casal, E., Montilla, A., Moreno, F. J., Olano, A., Corzo, N. (2006). Use of Chitosan for Selective Removal of β -Lactoglobulin from Whey. *Journal of Dairy Science*, 89(5), 1384 – 1389. [doi:10.3168/jds.s0022-0302\(06\)72206-8](https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(06)72206-8)
- [16] Kostyk, O. A., Budishevskaya, O. H., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov S. A. (2019). Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. *Issues of chemistry and chemical technology*, 6, 113 – 120. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-113-120>
- [17] Mohomane, S. M., Motaung, T. E., Revaprasadu, N. (2017). Thermal Degradation Kinetics of Sugarcane Bagasse and Soft Wood Cellulose. *Materials*, 10(11), 1246 – 1258. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10111246>
- [18] Liu, Y., Yang, L., Ma, C., Zhang, Y. (2019). Thermal Behavior of Sweet Potato Starch. by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis. *Materials (Basel)*, 12(5), 699-710. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12050699>
- [19] Wang, Y., Xie, W. (2010). Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1172 – 1177. [doi:10.1016/j.carbpol.2010.01.042](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.042)
- [20] Tharun, J., Hwang, Y., Roshan, R., Ahn, S., Kathalikkattil, A. C., Park, D.-W. (2012). A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂. *Catalysis Science & Technology*, 2(8), 1674 – 1680. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20137b>
- [21] Luan, F., Wei, L., Zhang, J., Tan, W., Chen, Y., Dong, F., Li, Q., Guo, Z. (2018). Preparation and Characterization of Quaternized Chitosan Derivatives and Assessment of Their Antioxidant Activity. *Molecules*, 23(3), 516. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23030516>
- [22] Odabas, N., Amer, H., Henniges, U., Potthast, A., Rosenau, T. (2016). A comparison of methods to quantify cationization of cellulosic pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37(2), 136 – 147. [doi:10.1080/02773813.2016.1253100](https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1253100)
- [23] Zhang, F., Pang, Z., Dong, C., Liu, Z. (2015). Preparing cationic cotton linter cellulose with high substitution degree by ultrasonic treatment. *Carbohydrate Polymers*, 132, 214 – 220. [doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.055](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.055)
- [24] Wagoner, T., Vardhanabhuti, B., Foegeding, E. A. (2016) Designing Whey Protein – Polysaccharide Particles for Colloidal Stability. *Annual Review of Food Science and Technology*, 7(1), 93 – 116. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-041715-033315>
- [25] Zeng, D., Wu, J., Kennedy, J. F. (2008). Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydr. Polym.* 71(1), 135 – 139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.039>
- [26] You, L., Lu, F., Li, D., Qiao, Z., Yin, Y. (2009). Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 38 – 45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.120>
- [27] Krentz, D. O., Lohmann, C., Schwarz, S., Bratskaya, S., Liebert, T., Laube, J., Heinze, T., Werner – Michael Kulicke, W. – M. (2006). Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. *Starch – Stärke*, 58, 161 – 169. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500431>