

UDC 544.773.432; 547.995.1

CHITOSAN AND CATIONIC STARCH AS A FLOCCULANTS FOR THE DISPERSION OF SILICON DIOXIDE

Olha H. Budishevskaya*, Viktoria V. Kochubei, Oksana A. Kostyk

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandery str., 79013, Lviv, Ukraine
Received 22 May 2023; accepted 23 September 2023; available online 25 October 2023

Abstract

The polysaccharides chitosan with deacetylation degree equal to 82 % and cationic starch with a degree of hydrogen substitution in glucopyranose links for N,N,N-triethyl-N-2-hydroxypropylammonium fragment (20 %) were used as flocculants in a 0.5 % aqueous dispersion of ground quartz (silica, SiO₂). Using the spectrophotometric method it was shown that the flocculation rate of SiO₂ particles depends on the pH value and the setting method of the dispersion medium pH. The spectrophotometric method and thermal analysis show that effective flocculation occurs when the SiO₂ dispersion is acidified to pH 2, followed by the addition of flocculant and setting the value of pH 5 by adding NaOH. This is explained by the greatest adsorption of cationic polysaccharides on the surface of SiO₂ particles in the acidic environment (pH 2) of the SiO₂ dispersion. Flocculation in a 0.5 % aqueous SiO₂ dispersion has an extreme dependence on the concentration of flocculants, both chitosan and cationic starch. The highest flocculation rate is observed at a chitosan concentration of 588 mg/L and a cationic starch concentration of 560 mg/L. At lower concentrations the optimum density of adsorption layers on the dispersion particles surface is insufficient for effective flocculation, and at higher concentrations the adsorption layers of flocculants are formed, which partially stabilize the dispersed phase.

Keywords: cationic starch; chitosan; flocculation; SiO₂ dispersion; spectrophotometry; thermal analysis.

ХІТОЗАН ТА КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ЯК ФЛОКУЛЯНТИ ДИСПЕРСІЇ ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ

Ольга Г. Будішевська, Вікторія В. Кочубей, Оксана А. Костик

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

Анотація

Полісахарид хітозан із ступенем деацетилювання 82 % та катіонний крохмаль із ступенем заміщення гідрогену у глюкопіранозних ланках на (N,N,N-триетил-N-2-гідроксипропіламонійний фрагмент) 20 % використані як флокулянти у 0.5 %-вій водній дисперсії кварцу меленого (силіцій (IV) оксиду, SiO₂). Спектрофотометричним методом доведено, що швидкість флокуляції частинок SiO₂ залежить від значення рН та способу встановлення рН середовища дисперсії. Спектрофотометричним методом та термічним аналізом встановлено, що найефективніша флокуляція спостерігається у випадку, коли дисперсію SiO₂ підкислюють до рН 2, після чого вносять флокулянт, а потім підлужнюють NaOH до рН 5. Це пояснюється максимальною адсорбцією катіонних полісахаридів на поверхні частинок SiO₂ в умовах кислого середовища дисперсії (за рН 2). Флокуляція у 0.5 %-вій водній дисперсії SiO₂ має екстремальну залежність від концентрації флокулянтів – як хітозану, так і катіонного крохмалю. Найбільша швидкість флокуляції спостерігається за концентрації хітозану 588 мг/л, а катіонного крохмалю – 560 мг/л. За концентрацій флокулянтів менше оптимальної, щільність адсорбційних шарів на поверхні частинок дисперсії недостатня для ефективної флокуляції, а за умови перевищення оптимальної концентрації утворюються адсорбційні шари флокулянтів, які частково стабілізують дисперсну фазу.

Ключові слова: катіонний крохмаль; хітозан; флокуляція; дисперсія SiO₂; спектрофотометрія; термічний аналіз.

*Corresponding author: e-mail: budishevskaya@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.279904

Вступ

Питання очищення стічних та промислових вод у сучасному світі має особливе значення. Забруднення водного і повітряного басейнів на даний час набуває загрозливих для людства розмірів. Об'єми промислових і побутових стоків безперервно збільшуються. Разом з тим зростає споживання чистої води. Тому актуальною проблемою є пошук і розробка нових ефективних і сучасних методів очищення стічних вод, які не супроводжуються негативним впливом на інші сектори життя та не викликають забруднення ґрунтів, збільшення об'єму твердих токсичних відходів тощо.

Одним з методів очищення стічних вод є осадження забруднюючих речовин коагуляцією та флокуляцією. Широко відоме використання синтетичних аніоноактивних флокулянтів, таких як похідні гідролізованого поліакриламід (ПАМ), кополімери акриламід (АМ) та акрилової кислоти або катіоноактивних флокулянтів, таких як катіонований ПАМ, кополімери АМ з метакрилоксиетилтриметиламмонийхлоридом тощо [1].

Полімерні флокулянти повинні взаємодіяти з поверхнею дисперсної фази колоїдних систем стічних вод та забезпечувати: агрегування частинок або макромолекул та утворення великих агрегатів або флокул; достатньо велику швидкість їх осідання; утворення осаду з великою когезією дисперсної фази [2]. На ефективність флокуляції впливає природа поверхні дисперсної фази, рН та іонна сила середовища, а також властивості полімерного флокулянта – вміст іонізованих аніонних чи катіонних функціональних груп, молекулярна маса та довжина полімерного ланцюга, його конформація, концентрація полімеру у дисперсній системі тощо [3]. Якщо поверхня дисперсної фази негативно заряджена або містить негативно заряджені ділянки, наприклад, як у неорганічних оксидів та каоліну, то найбільш ефективними флокулянтами для таких систем є полімери, які у водному середовищі існують у вигляді полікатионів [4]. У роботах [4–6] наведені дані по використанню таких катіоноактивних флокулянтів для осадження каоліну.

Відсутність токсичності та біодеградабельність є важливими та бажаними властивостями полімерних флокулянтів та продуктів їх розкладу.

Синтетичні полімери, які використовують як флокулянти, зокрема на основі ПАМ, у процесі деполімеризації утворюють токсичні продукти. На відміну від них флокулянти на основі природних полімерів, такі як хітозан, модифікований крохмалем, альгінати та інші полісахариди є не токсичними, біодеградабельними, ефективними та економічно вигідними [7]. Зокрема відомо, що катіонізований хітозан показав себе ефективним флокулянтом у виробництві паперу [8], для флокуляції каоліну [9], в процесі видалення з водного середовища молібдат-аніонів у складі тетрагідрат гептамолібдату амонію, що містить Mo^{IV} [10; 11] та дихромат-аніонів у складі калій дихромату, що містять Cr^{VI} [12; 11]. Гібридні органо-неорганічні матеріали, одержані з катіонізованого хітозану та силікату, проявляють хорошу антимікробну активність [11].

Такий катіоноактивний полісахарид як хітозан використовують у харчовій промисловості, медицині, на його основі створені носії лікарських препаратів [12–13].

Катіонні крохмалі, одержані катіонуванням крохмалів катіонуючим реагентом 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлоридом, досліджено як флокулянти дисперсій каоліну [11; 16–18].

У роботі [19] катіонний крохмаль та хітозан досліджено в якості флокулянтів для осадження залишкових речовин з кисломолочної сироватки. Такі осади, одержані з використанням нетоксичних флокулянтів в процесі очищення стічних вод харчових виробництв, можуть бути повторно використані у сільському господарстві. З огляду на сказане, застосування полісахаридів катіонного крохмалю та хітозану як флокулянтів для очищення стічних вод є перспективним.

Слід відмітити, що одною з проблем очищення стічних та природних вод є видалення мікро- та нанорозмірного діоксиду силіцію різних поліморфних модифікацій. У стічні та природні води високодисперсний діоксид силіцію потрапляє як викид напівпровідникової, машинобудівної, будівельної та інших галузей промисловості, в яких застосовуються сучасні нанотехнології [20].

Завдяки розвиненій поверхні будь-які ультрамікродисперсні та наночастинки, зокрема наночастинки SiO_2 , можуть генерувати з іншими хімічними речовинами

шкідливі оксирадикали і викликати цитотоксичність. Крім того, наночастинки мають здатність дифундувати у клітини організму і забезпечувати потенційні шляхи для доставки зв'язаних з ними токсичних забруднювачів [21].

З огляду на вищесказане, дослідження флокуляції у водних дисперсіях нанорозмірного діоксиду силіцію з використанням біодеградабельних нетоксичних флокулянтів природнього походження залишається актуальним питанням.

Метою даної роботи є дослідження процесу флокуляції у водній дисперсії силіцій (IV) оксиду під дією катіонних полісахаридів хітозану та катіонного крохмалю, які використані як флокулянти.

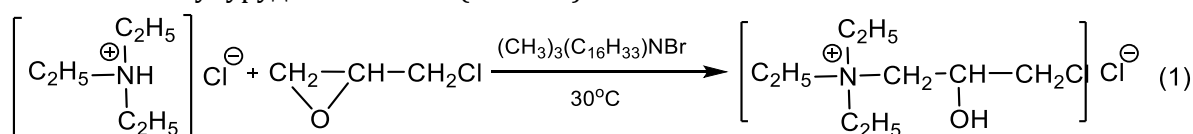
Експериментальна частина

Матеріали. Кварц мелений (діоксид силіцію, SiO₂) пиловидний марки А, ГОСТ 9077-82, ТзОВ «ЛабАгро»: вміст основної речовини SiO₂ ≥ 98 %, оксиду заліза Fe₂O₃ ≤ 0.05 %, оксиду алюмінію Al₂O₃ ≤ 0.5 %; просіювання через сито № 005 ≥ 85 %. Крохмаль кукурудзяний (Оптіма)

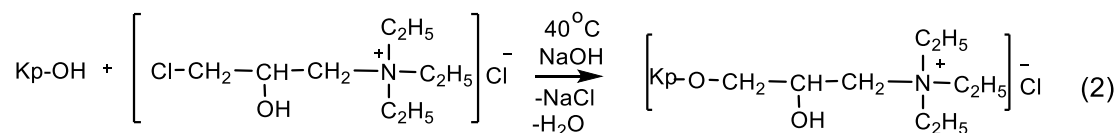
використовували без додаткового очищення. Епіхлоргідрин (ЕХГ) (Aldrich) переганяли. Хітозан (Хіт) (Aldrich) із ступенем деацетилювання 82 % та молекулярною масою 30100 Да. Катіонуючий реагент N-2-гідрокси-3-хлоропропіл-N,N,N-триетиламоній хлорид (КР) одержували за методикою [22]. Катіонний крохмаль (КК) одержували за методикою [22]. Гексадецилтриметиламоній бромід (ГТМБ) (Aldrich) використовували без додаткового очищення. Триетиламоній (ТЕА) (Aldrich) висушували над КОН та переганяли. Ізопропіловий спирт (ІПС) (Aldrich) переганяли. NaOH 8.0 %-вий водний розчин. HCl – 35.4 % та 20.0 % водні розчини.

Методики. Катіонуючий реагент одержували однореакторним методом взаємодією триетиламоній хлориду з ЕХГ у присутності води та каталізатора ГТМБ за методикою [22] (основна реакція відбувається згідно з рівнянням (1)).

Катіонний крохмаль (КК) одержували взаємодією катіонуючого реагенту КР – продукту реакції (1) – з кукурудзяним крохмалем у присутності NaOH «напівсухим методом» за методикою [22].



Реакція взаємодії катіонуючого реагенту з кукурудзяним крохмалем у присутності NaOH представлена рівнянням (2):



Дисперсію SiO₂ 0.5 %, яку використовували для досліджень, одержували наступним чином: 0.5 г SiO₂ змішували зі 100 мл дистильованої води, перемішували механічною мішалкою протягом 5 хв за 200 об/хв. Після цього доводили рН дисперсії до значення рН 2 за допомогою 20 %-го водного розчину HCl, перемішували механічною мішалкою ще протягом 10 хв за 200 об/хв. Після цього у дисперсію вносили розраховану кількість 2 %-го колоїдного розчину флокулянта, перемішували та встановлювали необхідне значення рН середовища додаванням водного розчину NaOH. Після цього перемішували та негайно проводили спектрофотометричні дослідження дисперсії.

Слід відмітити, що наведена методика виключає процеси кислотного гідролізу КК за

рН 2, оскільки експериментальні дослідження проводили протягом нетривалого часу (не більше 16 хв) за кімнатної температури [23].

Для порівняння проводили дослідження з 0.5 %-вою дисперсією SiO₂, яку одержували змішуванням 0.5 г SiO₂ зі 100 мл дистильованої води, після чого перемішували механічною мішалкою протягом 5 хв за 200 об/хв та не встановлювали рН 2 додаванням HCl.

Колоїдний водний розчин хітозану одержували розчиненням 2.0 г Хіт у 98 мл 0.5 %-го водного розчину оцтової кислоти за кімнатної температури і постійному перемішуванні. Необхідні розведення здійснювали дистильованою водою.

Вміст нітрогену у катіонному крохмалі визначали методом К'ельдаля [24].

Ступінь заміщення (СЗ) атомів гідрогену у ланці катіонного крохмалю фрагментами з амонійною групою визначали за наступною формулою [22]:

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

Для досліджень використовували катіонний крохмаль із СЗ 0.2.

Спектрофотометричні дослідження флокуляції дисперсій SiO_2 під дією флокулянтів хітозану та катіонного крохмалю здійснювали за допомогою спектрофотометра ULAB 102UV SPECTROPHOTOMETER та програмного забезпечення до нього.

Швидкість флокуляції оцінювали як швидкість освітлення дисперсії або швидкість зменшення оптичної густини D досліджуваних зразків під дією флокулянта:

$$D = -\log \frac{I_i}{I_0}$$

де I_i – інтенсивність світла, яке пройшло через досліджувану систему, I_0 – інтенсивність падаючого світла.

Спектрофотометричні вимірювання здійснювали за $\lambda = 560$ нм, температурі 18 ± 1 °С, у скляних кюветах об'ємом 5 мл та шириною 1.0 см за різних концентрацій флокулянтів та рН середовища. 4.8 мл дисперсії SiO_2 наливали у кювету, додавали 0.2 мл водного розчину флокулянту полісахариду розрахованої концентрації, за необхідності встановлювали рН, швидко перемішували, поміщали кювету у прилад та негайно проводили вимірювання.

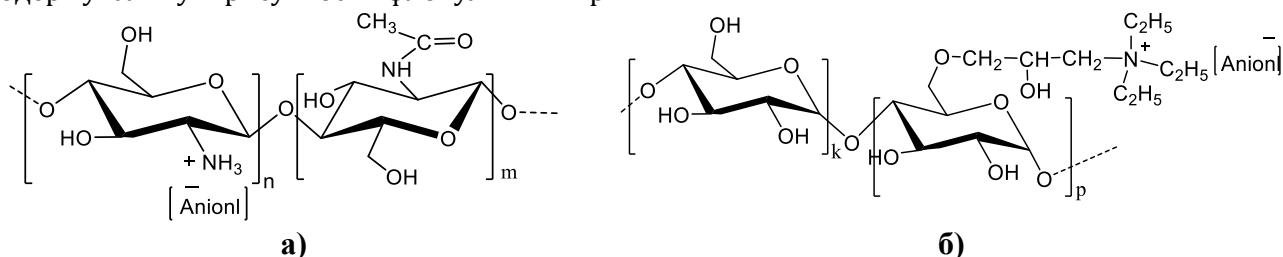
Термічний аналіз зразків осадів SiO_2 з адсорбованими на них флокулянтами хітозаном або катіонним крохмалем проводили на дериватографі Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей, з'єднаним з персональним комп'ютером в діапазоні температур 20–1000 °С [25]. Зразки аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 70–100 мг.

Зразки осадів SiO_2 для термічного аналізу одержували у присутності флокулянтів при

концентрації хітозану 588 мг/л та концентрації КК 560 мг/л з використанням різних способів встановлення рН середовища. Зразки 2 та 4 готували наступним чином: у 0.5 %-ву дисперсію SiO_2 , одержану за наведеною методикою (з встановленим додаванням HCl рН 2) вносили розраховану кількість 2.0 %-го водного колоїдного розчину флокулянта, перемішували та встановлювали рН 5 додаванням NaOH, перемішували протягом 30 хв, після чого відцентрифугували осад та висушували його за кімнатної температури до постійної ваги. Зразки 1 та 3 готували наступним чином: у 0.5 %-ву дисперсію SiO_2 , одержану змішуванням SiO_2 з дистильованою водою (без встановлення рН 2 додаванням HCl), вносили розраховану кількість 2 %-го водного колоїдного розчину флокулянта, перемішували та встановлювали рН 5 додаванням NaOH, перемішували протягом 30 хвилин, відцентрифугували осад та висушували його за кімнатної температури до постійної ваги.

Результати та обговорення

Основним завданням представленої роботи було різними методами дослідити процес флокуляції водної дисперсії діоксиду силіцію під дією флокулянтів природного походження – полісахаридів хітозану та катіонного крохмалю. У водному середовищі ці полісахариди представляють собою макрокатиони, уздовж макромолекул яких розташовані позитивно заряджені амонійні фрагменти. У водному колоїдному розчині уздовж макромолекули хітозану розташовані амонійні групи, які виникають під час розчинення хітозану у 0.5 %-му водному розчині оцтової кислоти та протонування аміногруп. А у макромолекулах катіонного крохмалю із СЗ 0.2 знаходяться глюкопіранозидні ланки з N-2-гідроксипропіл-N,N,N-триетиламонійними фрагментами (схема 1).



Scheme 1. The structure of flocculants in water environment: a) chitosan, where $n \sim 0.82$, $m \sim 0.18$; b) cationic starch, where $k \sim 0.80$, $p \sim 0.20$

Схема 1. Структура флокулянтів у водному середовищі: а) хітозан, де $n \sim 0.82$, $m \sim 0.18$; б) катіонний крохмаль, де $k \sim 0.80$, $p \sim 0.20$

З попередніх досліджень відомо, що поверхневий заряд іонізованої поверхні частинок дисперсій SiO_2 у водному середовищі набуває негативної величини унаслідок гідролізу SiO_2 з утворенням силанольних груп та їхньою наступною дисоціацією та іонізацією за певних значень рН [20]. Величина заряду може залежати від діелектричної проникності, рН та іонної сили середовища [26].

Дослідження процесу флокуляції у 0.5 %-вій водній дисперсії SiO_2 під дією флокулянтів полісахаридів Хіт та КК спектрофотометричним методом показали, що швидкість флокуляції залежить від концентрації флокулянтів, від рН водного середовища та від способу встановлення рН – послідовності додавання флокулянтів та встановлення рН середовища.

Флокуляція дисперсії діоксиду силіцію під дією хітозану. Під час дослідження флокуляції SiO_2 спектрофотометричним методом встановлено, що освітлення дисперсії відбувається ефективніше у тому випадку, коли перед внесенням хітозану рН дисперсії SiO_2 доведена до рН 2.0–2.5 водним розчином HCl . З рис. 1 видно, що швидкість освітлення у випадку, коли у дисперсію, одержану у дистильованій воді додають хітозан, є невисокою (крива 1, рис. 1). Слід відмітити, що за змішування дисперсії SiO_2 , яка одержана у дистильованій воді з розчином хітозану в 0.5 %-вій водній оцтовій кислоті, показник кислотності дорівнює рН 5.

У випадку, коли хітозан вносять у дисперсію SiO_2 , у якій попередньо встановлено рН 2 додаванням HCl , швидкість освітлення незначна (крива 2, рис. 1), але більша, ніж у описаному вище випадку. Криві 3 та 4 на рис. 1 ілюструють кінетику освітлення у випадках, коли Хіт вносили у дисперсії SiO_2 , у яких попередньо встановлено рН 2, після чого додаванням розчину NaOH створювали рН 11 та рН 5 відповідно.

Раніше встановлено, що заряд поверхні частинок SiO_2 у водних дисперсіях залежить від рН середовища за інших сталих, причому змінюється і розмір частинок [20]. Відмічено також, що за зменшення показника кислотності від рН 11 до рН 2 спостерігається

зниження абсолютної величини негативного заряду поверхні частинок [20]. Така залежність пояснюється пригніченням дисоціації $-\text{OH}$ груп на поверхні частинок SiO_2 , що зумовлює поступове наближення заряду поверхні до нульового значення за зростання кислотності середовища [20].

Очевидно, що у кислому середовищі дисперсії SiO_2 , в яку додавали HCl до рН 2, макромолекула полікатіону хітозану максимально іонізована внаслідок протонування $-\text{NH}_2$ у 82 % глюкозамінних ланок з перетворенням їх на амонійні групи $-\text{NH}_3^{\oplus}$, які є сольватованими. За такого рН макромолекула хітозану має розгорнуту конформацію, що дає можливість частині флокулянта адсорбуватись на поверхні частинок SiO_2 .

З рис. 1 видно, що найбільша швидкість освітлення спостерігається за встановлення у дисперсійному середовищі рН 5 додаванням NaOH після внесення у дисперсію флокулянта (крива 4, рис. 1). Внесення гідроксиду натрію до рН 5 до певної міри зменшує іонізацію та сольватацію ланцюгів флокулянту в адсорбційному шарі на поверхні частинок дисперсії, що супроводжується зменшенням колоїдної стабільності та флокуляцією. Швидкість освітлення за рН 2 та за рН 11 значно менша, ніж за рН 5. Очевидно, що макромолекули Хіт, адсорбовані на поверхні частинок SiO_2 за рН 2, гідратовані і не сприятимуть ефективній флокуляції. У випадку ж сильно лужного середовища за рН 11.0 адсорбційні шари Хіт втрачають розчинність та зникає їхня розгалужена будова, що також не супроводжується ефективним флокулюванням. Кислотність середовища рН 5 є оптимальною для флокулювання частинок SiO_2 .

Спектрофотометричні дослідження кінетики освітлення 0.5 %-вої дисперсії SiO_2 за однакового значення рН дисперсійного середовища (встановленому за вказаною методикою – рН 5) за різних концентрацій флокулянта показало, що існує оптимальне значення концентрації хітозану. За концентрації хітозану меншій або більшій, ніж оптимальна, швидкість освітлення дисперсії зменшується (рис. 2).

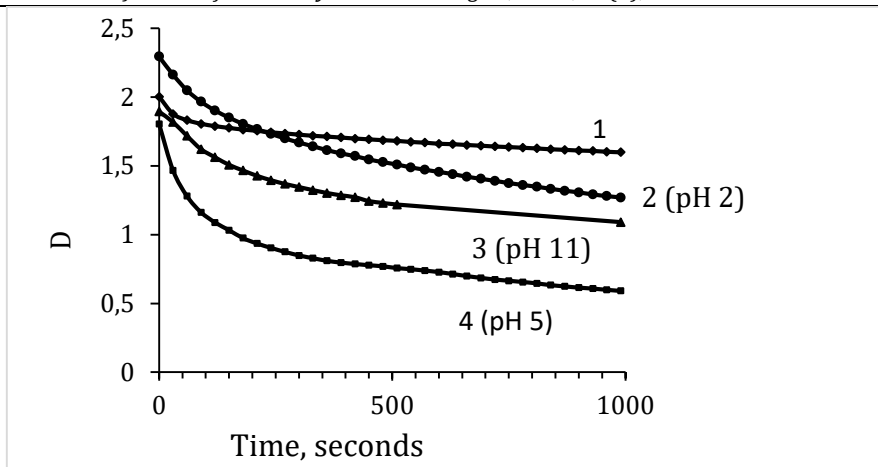


Fig. 1. Kinetics of clarification of a 0.5 % aqueous SiO_2 dispersion in the presence of 400 mg/L Chit at different pH values and different sequences of Chit addition and pH setting: 1 - Chit solution was added to the SiO_2 dispersion in distilled water (pH 5); 2, 3, 4 - pH 2 was set in the SiO_2 dispersion, after that Chit solution was added and pH was set: 3 - pH 11.0; 4 - pH 5.0

Рис. 1. Кінетика освітлення 0.5 %-вої водної дисперсії SiO_2 у присутності 400 мг/л Хіт за різних значень pH та різної послідовності додавання Хіт та встановлення pH: 1 - у дисперсію SiO_2 у дистильованій воді додавали розчин Хіт (pH 5.0); 2, 3, 4 - у дисперсіях SiO_2 створювали pH 2.0, після чого додавали розчин Хіт та встановлювали pH: 3 - pH 11.0; 4 - pH 5.0

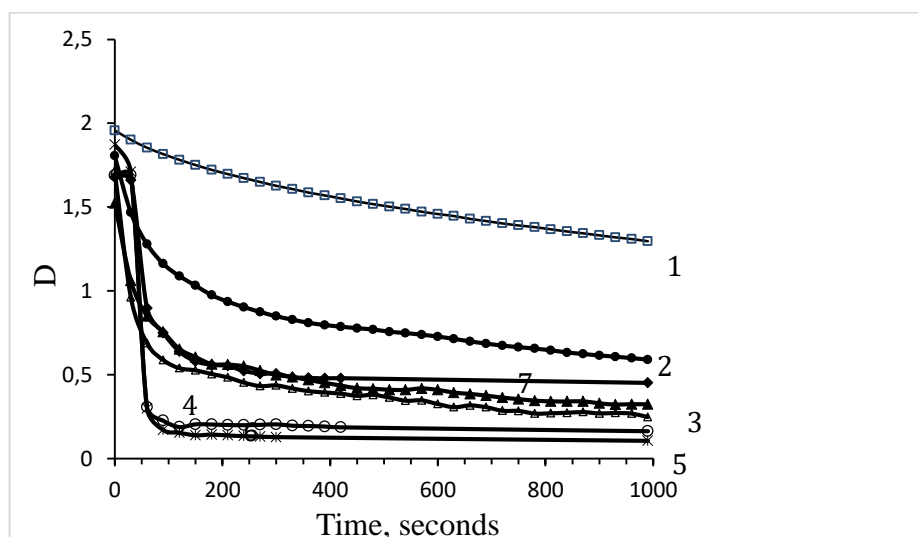


Fig. 2. Kinetics of clarification of a 0.5 % aqueous SiO_2 dispersion at pH 5.0-5.2 at different concentrations of chitosan flocculant: 1 - in the absence of flocculant; 2 - 40 mg/L; 3 - 200 mg/L; 4 - 400 mg/L; 5 - 588 mg/L; 6 - 679 mg/L; 7 - 769 mg/L

Рис. 2. Кінетика освітлення 0.5 %-вої водної дисперсії SiO_2 за pH 5.0-5.2 за різних концентрацій флокулянта хітозану: 1 - за відсутності флокулянту; 2 - 40 мг/л; 3 - 200 мг/л; 4 - 400 мг/л; 5 - 588 мг/л; 6 - 679 мг/л; 7 - 769 мг/л

З рис. 2 видно, що освітлення дисперсії у відсутності флокулянта відбувається суттєво повільніше, ніж у присутності Хіт (рис. 2, крива 1). Найбільша швидкість освітлення дисперсії спостерігається за концентрації хітозану 588 мг/л. За оптимальної концентрації додавання флокулянта у дисперсію з pH 2 формує на поверхні частинок адсорбційний шар полікаціону Хіт. Наступне збільшення pH дисперсійного середовища додаванням NaOH викликає зниження розчинності полісахариду, руйнування сформованих ними адсорбційно-сольватних

оболонки на поверхні частинок SiO_2 , що зумовлює процеси флокуляції.

Концентрація Хіт, менша за оптимальну знижує швидкість освітлення (рис. 2, криві 2, 3, 4). Очевидно, що за меншої концентрації Хіт не забезпечується формування адсорбційного шару флокулянта на поверхні частинок за pH 2.0, який був би достатнім для ефективної флокуляції після зменшення кислотності середовища до pH 5.0 додаванням NaOH. За концентрації Хіт більше оптимальної, очевидно, відбувається формування розвиненого адсорбційно-сольватного шару

полісахариду на поверхні частинок SiO_2 , який зменшує ефективність флокуляції. Навіть після збільшення рН шар хітозану, адсорбований на поверхні SiO_2 , частково стабілізує частинки дисперсії.

Флокуляція дисперсії діоксиду силіцію під дією катіонного крохмалю. Спектрофотометричні дослідження флокуляції у 0.5 %-ній дисперсії SiO_2 у присутності катіонного крохмалю показали, що швидкість освітлення дисперсії залежить від рН дисперсійного середовища (рис. 3) та від концентрації КК (рис. 4).

Встановлено, що залежності процесу флокуляції від рН та концентрації флокулянта під дією КК подібні до залежності флокуляції від дії хітозану. На рис. 3 наведені кінетичні криві освітлення дисперсій SiO_2 , у яких за допомогою HCl попередньо встановлювали рН 2.0, після чого вносили флокулянт КК, а потім додаванням NaOH створювали різні значення рН. З рис. 3 видно, що найбільша швидкість освітлення спостерігається за рН 5.0, а за рН 2.0 та рН 11.0 вона значно менша.

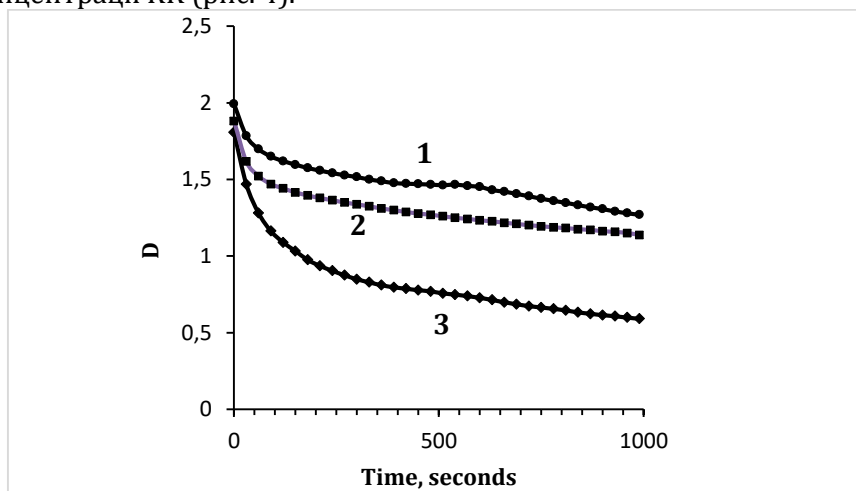


Fig. 3. Kinetics of clarification of a 0.5 % aqueous SiO_2 dispersion in the presence of 560 mg/L cationic starch at different pH values: 1 – pH 2.0; 2 – pH 11.0; 3 – pH 5.0

Рис. 3. Кінетика освітлення 0.5%-вої водної дисперсії SiO_2 у присутності 560 мг/л катіонного крохмалю за різних значень рН: 1 – рН 2.0; 2 – рН 11.0; 3 – рН 5.0

На рис. 4 наведені кінетичні криві освітлення 0.5 %-вої дисперсії SiO_2 у залежності від концентрації КК. Найменше значення оптичної густини (найбільше освітлення) через 1000 с спостерігали за

концентрації КК 560 мг/л, яка прийнята як оптимальна. За концентрації КК більшої або меншої за оптимальну значення оптичної густини значно більше.

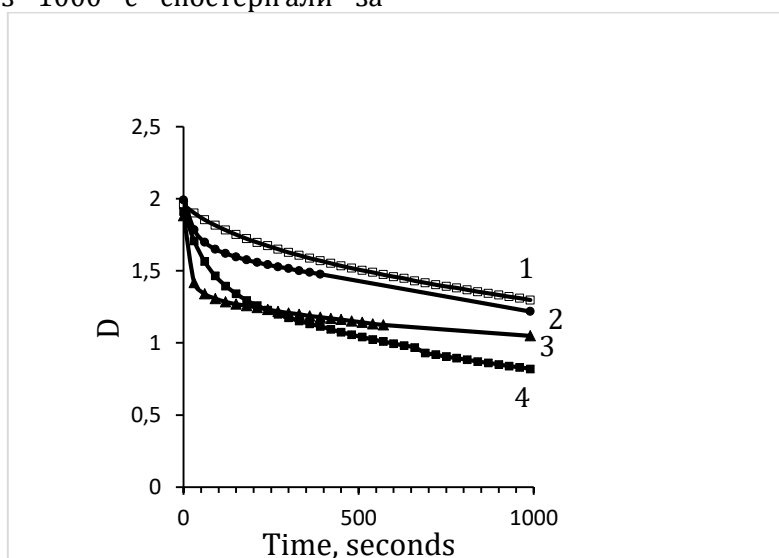


Fig. 4. Kinetics of clarification of a 0.5 % aqueous SiO_2 dispersion at pH 5.0-5.2 at different concentrations of cationic starch flocculant: 1 – in the absence of flocculant; 2 – 280 mg/L; 3 – 1120 mg/L; 4 – 560 mg/L

Рис. 4. Кінетика освітлення 0.5 %-вої водної дисперсії SiO_2 при рН 5.0-5.2 за різних концентрацій флокулянта катіонного крохмалю: 1 – за відсутності; 2 – 280 мг/л; 3 – 1120 мг/л; 4 – 560 мг/л

Очевидно, за менших концентрацій адсорбційні шари флокулянта КК недостатні для ефективної флокуляції, а у розвинених адсорбційно-сольватних оболонках може виникати фактор часткової стабілізації частинок, що пригнічує процес флокуляції.

Дослідження адсорбції флокулянтів на поверхні частинок дисперсії діоксиду силіцію під час флокуляції. Процес флокуляції априорі передбачає адсорбцію флокулянтів на поверхні дисперсної фази. Адсорбцію у даному дослідженні підтверджували термічним аналізом осадів, що утворювались

у присутності флокулянтів. Термічний аналіз є важливим методом дослідження. Він дає можливість дослідити кількісний вміст компонентів в композиції, а також термічну стійкість індивідуальних речовин та композицій, характер деструктивних процесів за їх нагрівання.

У таблиці та на рис. 5 та рис. 6 наведено результати термічного аналізу зразків осадів SiO₂, одержаних у присутності флокулянтів хітозану та КК за значення показника кислотності середовища рН 5.0, встановленого різними способами.

Table

Results of thermal analysis of samples

Таблиця

Результати термічного аналізу зразків

№ зразка	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Втрата маси, %
Зразок 1	20-170	0.10	Втрата води
	170-250	0.10	Втрата адсорбованого хітозану 0.62
	250-390	0.32	
	390-650	0.20	
Зразок 2	20-170	16.43	Втрата води
	170-270	6.73	Втрата адсорбованого хітозану 21.56
	270-410	10.04	
	410-600	4.79	
Зразок 3	20-190	1.51	Втрата води
	190-287	4.64	Втрата адсорбованого катіонного крохмалю 8.68
	287-360	2.19	
	338-700	1.85	
Зразок 4	20-190	1.87	Втрата води
	190-300	5.75	Втрата адсорбованого катіонного крохмалю 11.35
	300-396	2.97	
	396-700	2.63	

Слід відмітити, що зразок 1 представляє собою осад, який одержано після змішування 0.5 %-вої дисперсії SiO₂ у дистильованій воді та розчину хітозану, одержаного за наведеною методикою, а рН дисперсії становив близько 5, концентрація хітозану – 588 мг/л.

Зразок 2 представляє собою осад, одержаний з дисперсії SiO₂ у присутності хітозану, рН якої встановлено у запропонованих (оптимальних) умовах, а саме: 0.5 %-ва дисперсія SiO₂ була підкислена додаванням НСІ до рН 2, після чого був внесений у дисперсію розчин хітозану оптимальної концентрації 588 мг/л, після чого значення рН довели до рН 5 додаванням NaOH.

Зразок 3 представляє собою осад, який одержано після змішування 0.5 %-вої дисперсії SiO₂ у дистильованій воді та колоїдного розчину КК, а рН дисперсії становив 4.5, концентрація КК – 560 мг/л.

Зразок 4 представляє собою осад, який одержано у присутності КК, рН якої

встановлено в оптимальних умовах, аналогічно до умов одержання зразка 2, а саме: 0.5 %-ва дисперсія SiO₂ була підкислена додаванням НСІ до рН 2, після чого був внесений у дисперсію КК оптимальної концентрації 560 мг/л, після чого значення рН довели до рН 5 додаванням NaOH.

Термогравіметричні криві (TG) відповідають втратам маси зразка під час нагрівання, диференційні термогравіметричні криві (DTG) – швидкості втрати маси зразка, криві диференційного термічного аналізу (DTA) ілюструють теплові ефекти процесів на відповідних стадіях.

Втрата маси (16.43 %) зразка 2 в температурному інтервалі 20–170 °С відповідає виділенню води, адсорбованої поверхнею частинок SiO₂ та зв'язаної у процесі сольватації адсорбованими макромолекулами хітозану. Про це свідчить також значний ендоефект у цьому температурному інтервалі на кривій диференційного термічного аналізу DTA, що характерно для випаровування води (рис. 5б).

На відміну від зразка 2, зразок 1 відзначається незначним вмістом води (0.10 %), яка втрачається в області температур 20–170°C, що можна пояснити невеликою кількістю адсорбованого хітозану (табл., рис. 5а).

Втрата маси зразка 2 у температурному інтервалі 170–270 °C зумовлена перебігом деструктивних та термоокисних процесів хітозану, адсорбованого поверхнею частинок SiO₂. Вони супроводжуються значною втратою маси зразка (6.73 %), появою чіткого екстремуму на кривій DTG та екзотермічного ефекту на кривій DTA (табл., рис. 5б).

У температурних інтервалах 270–410 °C та 410–600 °C відбувається згоряння продуктів

деструкції органічної складової та піролітичного залишку у зразку 2. Ці процеси супроводжуються втратою маси (10.04 % та 4.79 %) та появою значних екзотермічних ефектів на кривій DTA (табл., рис. 5б).

За втратою маси в області температур 170–600 °C розраховано вміст адсорбованого хітозану в зразку 2, який складає 21.56 %.

Подібні процеси в температурних інтервалах 170–250 °C, 250–390 °C, 390–650 °C відбуваються у зразку 1. На відміну від зразка 2, їм відповідає незначна втрата маси (0.10 %, 0.32 %, 0.20 % відповідно), що можна пояснити незначним вмістом адсорбованого хітозану у зразку 1 (0.62 %) (табл., рис. 5а).

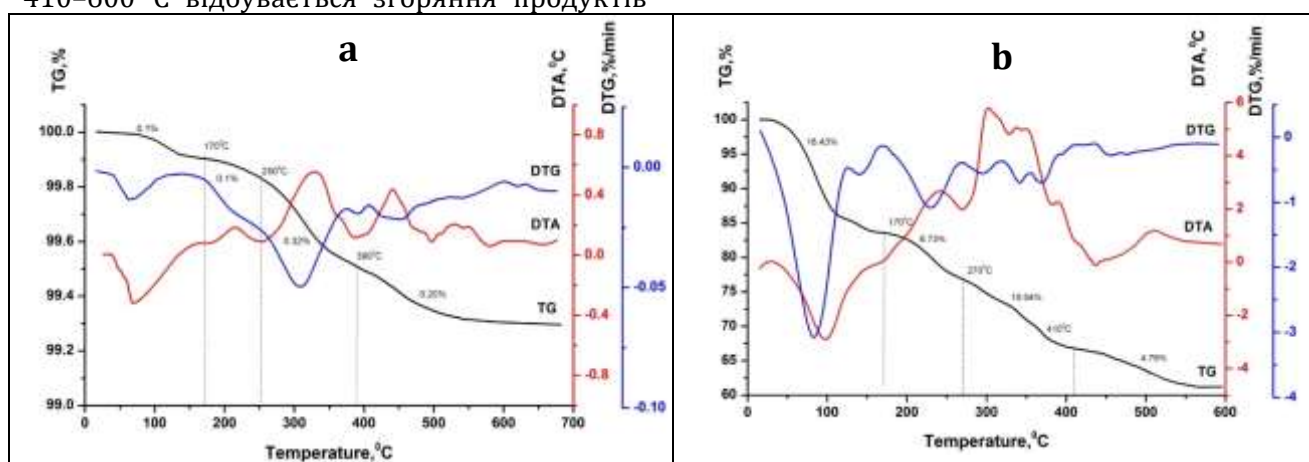


Fig. 5. Thermograms of SiO₂ precipitate obtained from a 0.5% dispersion in the presence of 588 mg/L chitosan at pH 5.0, set in different ways: a) sample 1; b) sample 2

Рис. 5. Термограми осаду SiO₂, одержаного з 0.5 %-ної дисперсії у присутності 588 мг/л хітозану за pH 5.0, встановленого різними способами: а) зразок 1; б) зразок 2

За результатами термограм (рис. 6) можна зробити висновок, що адсорбція хітозану на поверхню частинок SiO₂ дисперсії, яку не підкислювали перед додаванням Хіт за pH 5, дуже незначна у порівнянні з адсорбцією Хіт у дисперсії, у якій перед додаванням розчину Хіт встановлювали pH 2 додаванням HCl, а після внесення флокулянту Хіт додаванням NaOH доводили показник кислотності суміші до pH 5. Очевидно, що під час внесення Хіт у дисперсію SiO₂ з кислим середовищем (pH 2) відбувається максимальне протонування аміногруп Хіт з перетворенням їх на амонійні, та їхня сольватація. Водночас конформація макромолекул Хіт стає розгорнутою, що сприяє ефективній адсорбції Хіт на поверхні частинок SiO₂. Після додавання NaOH до pH 5 частково втрачається розчинність Хіт в адсорбційному шарі, що супроводжується флокуляцією.

У випадку, коли розчин Хіт потрапляє у середовище дисперсії з pH 5, конформація

макромолекул не сприяє ефективному адсорбуванню на частинках SiO₂ через недостатній ступінь іонізації макрокатиону Хіт.

Термограми осаду, одержаного у дисперсії SiO₂ під дією катіонного крохмалю, представлені на рис. 6а та 6б. Втрата маси зразка 3 у температурному інтервалі 20–90 °C дорівнює 1.51 % та відповідає виділенню води, адсорбованої поверхнею частинок SiO₂ та зв'язаної з макромолекулами катіонного крохмалю (табл., рис. 6а). Про це свідчить також ендоефект у цьому температурному інтервалі на кривій диференційного термічного аналізу DTA, що характерно для випаровування води.

Інтенсивна втрата маси (4.64 %) зразка 3 у температурному інтервалі 190–287 °C зумовлена перебігом активних деструктивних та термоокисних процесів катіонного крохмалю, адсорбованого поверхнею частинок SiO₂ (табл., рис. 6а). Вони

супроводжуються появою стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA (рис. 6а).

У температурному інтервалі 287–360 °C відбувається згоряння залишків деструкції КК у зразку 3. Ці процеси супроводжуються втратою маси зразка 3 (2.19 %) та появою екзотермічного ефекту на кривій DTA. Втрата маси (1.85 %) у температурному інтервалі 360–700 °C зумовлена згорянням піролітичного залишку у зразку 3, про що свідчить поява чітких екзотермічних ефектів на кривій DTA (табл., рис. 6а).

За втратою маси зразка 3 в області температур 190–700 °C розраховано вміст катіонного крохмалю, який складає 8.68 % (табл., рис. 6а).

Термограма зразка 4, одержаного у дисперсії SiO₂ під дією катіонного крохмалю, у якій рН встановлювали запропонованим способом, наведена на рис. 6б.

Втрата маси зразка 4 у температурному інтервалі 20–190 °C дорівнює 1.87 % та відповідає виділенню води, адсорбованої поверхнею частинок SiO₂ та зв'язаної з

макромолекулами катіонного крохмалю. Цей процес супроводжується ендотермічним ефектом на кривій DTA (табл., рис. 6б).

Інтенсивна втрата маси (5.75 %) зразка 4 у температурному інтервалі 190–300 °C, яка супроводжується стрімким екзотермічним ефектом, зумовлена перебігом деструктивних та термоокисних процесів катіонного крохмалю, адсорбованого поверхнею частинок SiO₂ (табл., рис. 6б).

У температурному інтервалі 300–396 °C відбувається згоряння залишків деструкції у зразку 4. Ці процеси супроводжуються втратою маси (2.97 %) та появою екзотермічного ефекту на кривій DTA. Втрата маси (2.63 %) у температурному інтервалі 396–700 °C зумовлена згорянням піролітичного залишку у зразку 4, про що свідчить поява чітких екзотермічних ефектів на кривій DTA (табл., рис. 6б).

За втратою маси зразка 4 в області температур 190–700 °C розраховано вміст адсорбованого катіонного крохмалю, який складає 11.35 %.

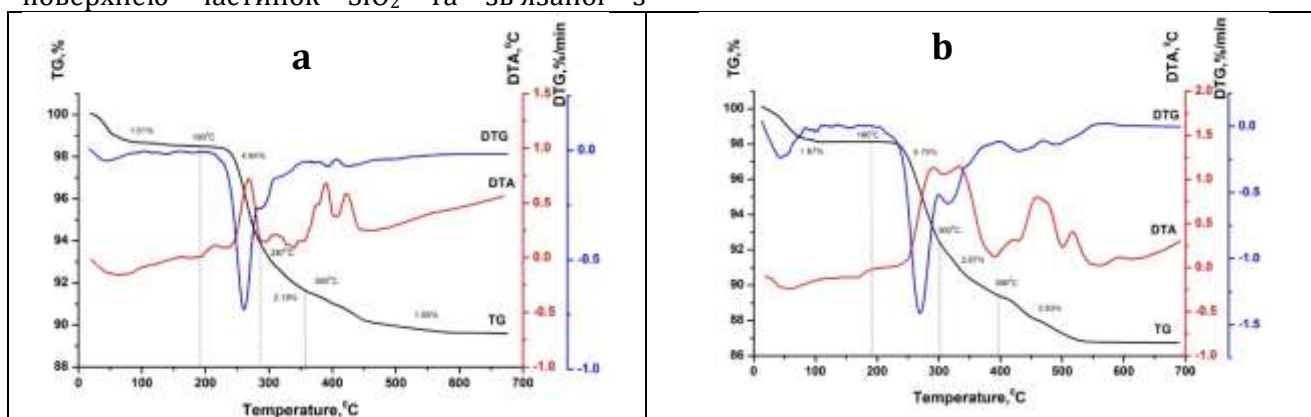


Fig. 6. Thermogram of SiO₂ precipitate obtained from a 0.5% dispersion in the presence of 560 mg/L cationic starch at pH 4.5 and pH 5.0, set in different ways: a) sample 3; b) sample 4

Рис. 6. Термограма осаду SiO₂, одержаного з 0.5 %-ної дисперсії у присутності 560 мг/л катіонного крохмалю за рН 4.5 та рН 5.0, встановленого різними способами: а) зразок 3; б) зразок 4

Із результатів комплексного термічного аналізу видно, що зразок 4 містить більше адсорбованого катіонного крохмалю, ніж зразок 3. Про це свідчить більш інтенсивна втрата маси зразка 4 у порівнянні із зразком 3 під час перебігу деструктивних, термоокисних процесів органічної складової, згорянні залишків деструкції та піролітичного залишку. Зразок 4 у порівнянні із зразком 3 також відзначається більшим вмістом зв'язаної макромолекулами катіонного крохмалю води, яка втрачається на першій стадії термолізу. Слід відмітити, що вплив підкислення середовища дисперсії SiO₂ і додавання NaOH на адсорбцію катіонного

крохмалю впливає суттєво менше, ніж у випадку флокулянта Хіт. Очевидно, що ступінь іонізації КК з кватернізованим нітрогеном у 20 % глюкопіранозних ланок залежить менше від рН середовища, ніж ступінь іонізації Хіт.

З порівняння термограм осадів, отриманих у 0.5 %-вій дисперсії SiO₂ під дією катіоноактивних флокулянтів полісахаридів хітозану та катіонного крохмалю видно, що за приблизно однакових умов флокуляції – рН 5, встановленому оптимальним методом та за оптимальної концентрації флокулянтів (588 мг/л – хітозану та 560 мг/л – катіонного крохмалю) вміст адсорбованих флокулянтів

більший, ніж у випадках, коли флокулянти додавали у дисперсії SiO₂ у дистильованій воді.

Представлені термограми підтверджують припущення стосовно механізму флокуляції дисперсії SiO₂. Видно, що адсорбція хітозану на осаді SiO₂ у середовищі дистильованої води без підкислення (рН~5) дуже мала (близько 0.62 %). У той самий час вміст хітозану у зразку 2 складає біля 22 % (рис. 5б), а вміст катіонного крохмалю у зразку 4 – 11.35 % (рис. 6б). Це підтверджує доцільність обраних умов флокулювання дисперсії SiO₂ та послідовність операцій – підкислення дисперсії хлоридною кислотою, введення флокулянту, а потім встановлення необхідного рН додаванням розчину NaOH. Очевидно, що підкислення дисперсії забезпечує ефективне адсорбування катіонних полісахаридів, особливо хітозану, на поверхні частинок SiO₂.

Висновки

Встановлено, що полісахариди хітозан із ступенем деацетилювання 82 % та катіонний крохмаль із ступенем заміщення 20 % проявляють властивості флокулянтів у 0.5 %-ній водній дисперсії SiO₂. Спектрофотометричним методом показано, що швидкість флокуляції у водній дисперсії SiO₂ залежить від значення рН, способу встановлення рН середовища та концентрації флокулянта.

References

- [1] Vajihinejad, V., Gumfekar, S. P., Bazoubandi, B., Najafabadi, R. Z., Soares, J. B. P. (2018). Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304, 800526, 1–43. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- [2] 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. <https://doi:10.1080/09593330.2016.1272639>
- [3] Su, Yu., Xu, Y., Xiong Sh., Zhao, S. (2015). Investigation in the flocculation performance of cationic starch flocculants. *Academia Journal of Food Research*, 3(1), 001–008. doi: 10.15413/ajfr.2015.0102
- [4] Sableviciene, D., Klimaviciute, R., Bendoraitiene, J., Zemaitaitis, A. (2005). Flocculation properties of high-substituted cationic starches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 259(1-3), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.004>
- [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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.048>
- [6] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.120>
- [7] Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R. (2018). Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances*. 36(1), 92–119. doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.10.002
- [8] Li, H., Du, Yu., Wu, X., Zhan H. (2004). Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 242(1–3), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.051>
- [9] Suresha, P.R., Manohar, V. Badiger (2022) Cationic chitosan graft flocculants: Synthesis, characterization and applications in kaolin separation. *Materialstoday: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.223>
- [10] Elwakeel, Kh. Z., Atia Asem, A., Donia, A. M. (2009) Removal of Mo(VI) as oxoanions from aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins. *Hydrometallurgy*. 97(1-2), 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.009>

- [11] Prado, H. J., Matulewicz, M. C. (2014) Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. *European Polymer Journal*. 52, 53-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>
- [12] Spinelli, V.A, Laranjeira, M.C.M., Favere, V.T. (2004) Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. *React Funct Polym*. 61(3), 347-352. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.06.010>,
- [13] Wang, X., Du, Y., Luo, J., Yang, J., Wang, W., Kennedy, J.F. (2009). A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity. *Carbohydr Polym*. 77, 449-56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.015>
- [14] Popadyuk, N., Zholobko, O., Donchak, V., Harhay, K., Budishevskaya, O., Voronov, A., Kohut, A., Voronov, S. (2014). Ionically and Covalently Crosslinked Hydrogel Particles Based on Chitosan and Poly(ethylene glycol). *Chemistry and chemical technology*. (8)2, 171-176. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Chemistry_2014_8_2_11
- [15] Budishevskaya, O., Popadyuk, N., Musyanovych, A., Kohut, A., Donchak, V., Voronov, A., Voronov, S. (2020). Formation of three-dimensional polymer structures through radical and ionic reactions of peroxychitosan. *Studies in Natural Products Chemistry (Bioactive Natural Products)*. 64, 365-390. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817903-1.00012-7>
- [16] Klimaviciute, R., Sableviciene, D., Bendoraitienė, J., Zemaitaitis, A. (2010) Kaolin dispersion destabilization with microparticles of cationic starches. *Desalination and Water Treatment*., 20, 243-252. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1547>
- [17] Krentz, D.-O., Lohmann, C., Schwarz, S., Bratskaya, S., Liebert, T., Laube, J., Heinze, T., Kulicke W.-M. (2006). Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. *Starch/Stärke*. 58(3-4), 161-169. <https://doi.org/10.1002/star.200500431>
- [18] Lekniute-Kyzike, E., Bendoraitiene, J., Danilovas, P. P., Algirdas, Z. (2016). A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. *Desalination and Water Treatment*., 1-11. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1138892>
- [19] Kostyk, O. A., Budishevskaya, O.H., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov, S. A. (2020). Cationic starches as flocculants. *Journal of Chemistry and Technologies*. 28(1), 17-26. <https://doi.org/10.15421/082003>
- [20] Yee T. Y., and Fatehah, M. O. (2017). Characterization and Transformation of Silicon Dioxide Nanoparticles in Aqueous Suspensions: Influence of pH. *Iranian Journal of Energy and Environment*, 8(4), 262-268. [doi.10.5829/IJEE.2017.08.04.03](https://doi.org/10.5829/IJEE.2017.08.04.03)
- [21] Moore, M.N. (2006). Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? *Environment International*. (32), 967-976. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.06.014>
- [22] 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. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. (6), 113-120. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-113-120>
- [23] Chen, P., Xie, F., Zhao, L., Qiao, Q., Liu, X. (2017). Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. *Food Hydrocolloids*, (69), 359-368. [doi:10.1016/j.foodhyd.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.003)
- [24] Cheronis, T. S., Nicholas D., Ronzio, A. R., Ma. (1954). *Micro and Semimicro Methods (Technique of Organic Chemistry, Volume VI)*. Interscience Publishers Inc.
- [25] Krasinskyi, V. V., Kochubei, V. V., Klym Y., Suberlyak, O.V. (2017). Thermogravimetric research into composites based on the mixtures of polypropylene and modified polyamide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 4/12(88), 44-49. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108465>
- [26] Kokot, G., Bepalova, M. I., Krishnan M. (2016) Measured electrical charge of SiO₂ in polar and nonpolar media. *J. Chem. Phys*. 145(19), 194701. <https://doi.org/10.1063/1.4967401>