


Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Киево-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота
освітній ступінь - магістр

на тему: «ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПВДФ МЕМБРАН З
ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У ПРОЦЕСІ
УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ ПИВА»


Виконав: студент 2-го року навчання,
Спеціальність 102-Хімія

Новіков Дмитро Олександрович 

Науковий керівник: Колесник І.С.
кандидат хімічних наук, ст. викладач 

Рецензент Тузикевич К.Є
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою «відмінно (91)»

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
«16» серпня 2021 р. 

Київ – 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота
освітній ступінь - магістр

на тему: **«ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПВДФ МЕМБРАН З
ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У ПРОЦЕСІ
УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ ПИВА»**

Виконав: студент 2-го року навчання,
Спеціальність 102-Хімія

Новіков Дмитро Олександрович

Науковий керівник: Колесник І.С.
кандидат хімічних наук, ст. викладач

Рецензент _____
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.
« ____ » _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1 Ультрафільтрація як процес серед баромембранних процесів.....	5
1.2 Мембрани для ультрафільтрації, матеріали та способи їх одержання.....	6
1.3 Модифікування мембран	9
1.4 Модифікування мембран фотокоталітичними сполуками.....	12
1.5 Вимоги до мембран у харчовій промисловості.	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
2.1. Матеріали і реактиви.....	22
2.2. Методика модифікування полівініліденфлуоридних мембран наночастинками TiO ₂	23
2.3. Методика визначення транспортних характеристик мембран	24
2.4. Методики характеристики поверхні мембран	24
2.5. Методика визначення кольоровості пива	25
2.6. Методика визначення вмісту спирту у пиві.....	26
2.7. Методика визначення кислотності пива	27
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	29
3.1. Модифікування полівініліденфлуоридних мембран фотокаталізаторами	29
3.2. Дослідження транспортних і антизабруднювальних властивостей мембран у процесі ультрафільтрації пива	35
3.3. Визначення органолептичних показників пива після проведення фільтрації	43
ВИСНОВКИ	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	47

ВСТУП

Очистка стічних вод є невід'ємним етапом у будь-якій промисловості. Основні забруднювачі стічних вод: екстраговані речовини (переважно нафтопродукти), феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини, важкі метали, органічні речовини з тривалим терміном розкладання, зокрема, різні пестициди. Для очищення стічних вод від органічних забруднювачів та барвників використовують різні підходи, наприклад: адсорбція, окисна обробка води, коагуляція/флокуляція, фотокаталітичне окислення та мембранні технології. Саме фотокаталітичне окиснення є одним з найперспективніших способів очищення стічних вод через розкладання забруднювачів без утворення вторинних токсичних речовин. Але недоліком цього методу є потреба в очищенні воду, тобто видалення з неї каталізатора. Також недоліком у використанні мембранних методів є забруднення мембран у процесі фільтрації. Забруднення призводить до зниження їх продуктивності. Саме тому вигідним рішенням було об'єднати ці дві технології та мобілізувати на поверхні мембран речовину з фотокаталітичними властивостями. Це дає змогу запобігти забрудненню мембрани внаслідок фотокаталітичної деструкції молекул забруднювача у примембранному шарі, та вирішує проблему переробки каталізатора.

Такий підхід було використано для розробки полівініліденфлуоридних ультрафільтраційних мембран, на поверхню яких було іммобілізовано наночастинки оксиду титану(IV) TiO_2 та графітоподібного нітриду карбону $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Ці мембрани запропоновано використовувати у процесі ультрафільтрації пива. Поєднання баромембранних методів розділення з фотокаталітичним процесом на поверхні мембран дозволило суттєво знизити забруднення мембран у процесі фільтрації, що зменшує енерговитрати і знижує собівартість кінцевого продукту. Отже, зниження забруднення мембран, що є основною перешкодою для активного використання ультрафільтрації у виробництві пива, визначає актуальність цієї роботи.

Метою роботи було дослідити транспортні властивості полівініліденфлуоридних мембран з фотокаталітичними властивостями у процесі ультрафільтрації пива.

Відповідно до мети були поставлені такі завдання:

- Проаналізувати літературні джерела щодо проблематики забруднення мембран у процесі фільтрації пива та знайти альтернативні способи модифікації фотокаталізаторів на поверхню мембран.

- Модифікувати полівініліденфлуоридні мембрани наночастинками оксиду титану і графітоподібним нітридом карбону і підтвердити іммобілізацію каталізаторів на поверхні мембран методами сканувальної електронної мікроскопії та методом сидячої краплі;

- Дослідити транспортні властивості мембран з фотокаталітичними властивостями у процесі ультрафільтрації пива.

- Дослідити антизабруднювальні властивості мембран з фотокаталітичними властивостями за допомогою моделі блокування пор.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Ультрафільтрація як процес серед баромембранних процесів

До основних мембранних методів поділу рідких систем відносяться ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотний осмос. Дані методи використовуються для видалення частинок, розмір яких менше 1 мкм. Ультрафільтрація – це технологія мембранного очищення води, яка використовує мембрани з маленькими розділами пор (0,001–0,1 мкм) це дає змогу затримувати більшість домішок при низькому робочому тиску (0.1-0.5 МПа). Це баромембранний процес, який полягає у продавлюванні рідини крізь напівпроникну перегородку. Процес ультрафільтрації заснований на різниці молекулярних мас, або розмірів молекул, усіх компонентів суміші що розділяються. Загальну схему мембранної установки для ультрафільтрації зображено на рис. 1 [1].

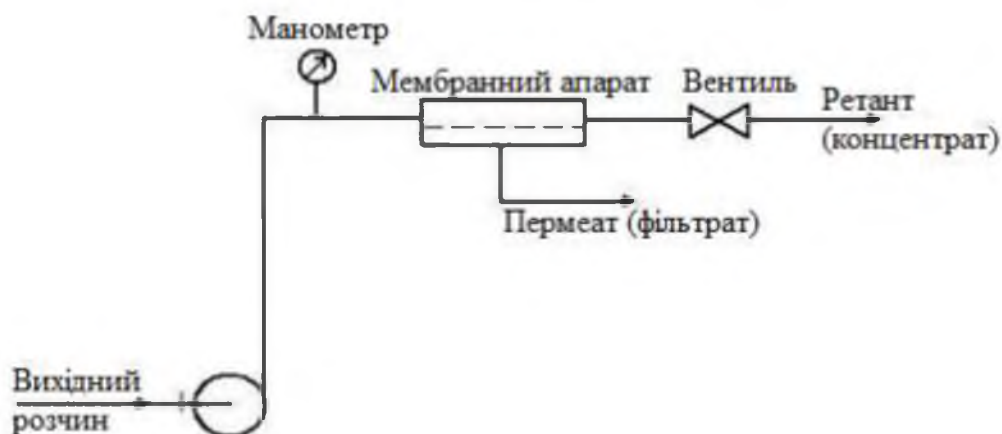


Рис. 1.1. Загальна схема установки для мембранного поділу

Взагалі перевагами мембранних методів, та зокрема ультрафільтрацією є:

- Висока стабільність очищення при зміні параметрів вихідної води;
- Істотне скорочення виробничих площ;

- Скорочення витрат реагентів;
- Досить низьке енергоспоживання;
- Модульність обладнання, що дозволяє легко збільшувати продуктивність;
- Повна автоматизація процесів;
- Можливість економічного отримання питної води з морської.

1.2 Мембрани для ультрафільтрації, матеріали та способи їх одержання

Вибір полімерів, з яких можна буде сформувати мембрану досить обмежений, адже необхідно щоб сам матеріал та мембрану у перспективі проявляли задані характеристики. Основними вимогами до мембранного матеріалу є[2]:

- Доступність сировини;
- Розчинність;
- Здатність до плівкоутворення.

Існує декілька основних різних видів полімерів з яких синтезують мембрани. Переваги та недоліки кожного з них наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.1. Основні полімери для виготовлення мембран [3]

Полімерна сполука	Переваги	Недоліки
Полісульфони (ПС) полі(етерсульфони) (ПЕС)	- Високі плівкоутворюючі властивості; - Хімічна та термічна стійкість; - Стабільність при високих та низьких значеннях рН.	- Низька гідрофільність, що суттєво знижує проникність мембран утворених з цих матеріалів (зокрема сульфованих полісульфонів).
Флуоровмісні полімери	- Фізична стійкість; - Хімічна інертність;	- Висока собівартість мембра - Незмочуваність.
Трекові мембрани	-Висока селективність; -Вузький розподіл пор за розміром;	-Низька пористість.
Поліакрилонітрил (ПАН)	- Висока термічна стійкість;	- Робота пр рН 6-8; - Ламкість при висиханні.

Мембрани з мембранних матеріалів отримують за допомогою декількох найпоширеніших способів. Такими способами є: спікання, травлення ядерних треків, вилуговування та інверсія фаз. Інверсія фаз – це процес, під час якого у заданих умовах полімер з розчину переводиться у стан твердої плівки з розмірами пор від характерних від ультрафільтрації до мікрофільтрації. Метод інверсії фаз налічує безліч поширених методик. Такими методиками можуть

бути випаровування розчинника, осадження за допомогою занурення та осадження під дією пари[4,5]. Для виготовлення мембран для ультра- та мікрофільтрації використовують метод занурення в осаджувач. Цей метод передбачає нанесення розчину полімеру на скляну підкладку, та занурення цієї підкладки у ємність із розчином у якому полімер не розчиняється, здебільшого таким розчином слугує вода, після цього утворюється плівка з пористою структурою. Контролюючі умови проведення синтезу мембрани, змінюючи концентрацію полімеру, температуру осадження, речовину осаджувач можна отримати мембрани що мають різні розміри пор[5]. З цього можна зробити висновок що можна отримати мембрани з різною продуктивністю.

Метод інверсії фаз включає декілька способів осадження:

- Сухий;
- Сухо-мокрый;
- Мокрий.

Сухий метод осадження – випаровування молекул розчинника з розчину випаровуванням. Мокрий спосіб як уже було розглянута передбачає ванну з розчином осаджувачем, наприклад з водою. Сухо-мокрый передбачає поєднання сухого та мокрого методів, а тобто перед зануренням полімерної плівки у ванну з речовиною осаджувачем, проводять часткове випарювання розчинника. У лабораторній практиці частіше використовують мокрий та сухо-мокрый метод отримання мембран. Основними складовими процесу отримання мембран мокрим методом є[6]:

- Розчинення полімеру;
- Формування форми майбутньої мембрани;
- Осадження полімери;
- Термічна обробка.

Для сухо-мокрого способу характерні такі стадії :

- Нанесення розчину полімеру на рівну поверхню (скляна, або металева підкладка);
- Випаровування розчинника з поверхні мембрани;
- Занурення плівки в ванну з осаджувачем (вода або інший нерозчинник);
- Обробка мембрани.

Основною перевагою цього методу є утворення активного шару мембрани під час випаровування розчинника утворюється активний шар мембрани. Здатність цього шару до затримання залежить безпосередньо не лише від часу випаровування але й від температури навколишнього середовища та вологості[7,8].

1.3 Модифікування мембран

Властивості мембран після їх синтезу не завжди відповідають вимогам конкретного процесу розділення. Властивості мембрани можна змінити за допомогою хімічного фізичного та об'ємного модифікування.

Хімічне модифікування дозволяє іммобілізувати на поверхню мембрани реакційноздатні молекули. Ці молекули або сполуки можуть поліпшувати деякі властивості мембрани, або слугують центрами іммобілізації для інших молекул [9].

Об'ємне модифікування проводять за допомогою змішуванні у розчиннику двох, або більше полімерних матеріалів, це дає змогу утворити новий вид матеріалу який набуває комплексних характеристик які успадковує від оригінальних початкових матеріалів.

Розглянемо більш детально кожен з методів модифікування мембрани. Почнемо з хімічного методу, як було описано вище це спосіб модифікування мембрани за допомогою іммобілізації на її поверхню [10].

Основною метою модифікування поверхні мембрани є не лише збільшення або зменшення її гідрофобності, гідрофільності тощо. Не менш важливим фактором для модифікування є підвищення продуктивності мембрани. Продуктивність мембрани (проникність) – потік речовини (об’ємний, масовий або молярний), що проходить через одиницю поверхні за одиницю часу. Виходячи з визначення терміну продуктивності для її збільшення необхідно щоб з часом не знижувався потік. Для мікро- та ультрафільтрації під час фільтрації характерне утворення примембранного гелевого шару а також адсорбція розчиненої речовини безпосередньо на поверхні та у порах мембрани. У ідеальній моделі ультрафільтрації лише мембранний опір повинен впливати на потік крізь мембрану, але у реальній моделі так не може бути через те що біля поверхні виникає високо концентрований шар, які перешкоджає проходженню розчинника крізь пори мембрани [11,12,13]. Цей шар зменшує об’ємний потік а іноді може викликати і повну закупорку пор мембрани.

Для того щоб нівелювати або хоча б зменшити вплив ефекту концентраційної полімеризації на мембрану існують декілька методів. Найпоширеніші методи які використовують для зниження ефекту концентраційної поляризації [14]:

- Турбулізація (або перемішування);
- Збільшення температури (збільшення дифузії);
- Обробка ультразвуком під час фільтрації;
- Модифікування поверхні мембрани.

Завдяки своїм властивостям та стійкості до агресивних середовищ флуоровмісні мембрани займають одне з перших місць у використанні у промисловості, але негативним фактором цих мембран їх гідрофобність, яка завдяки гідрофобно-гідрофобним взаємодіям погіршує продуктивність. Тому саме для таких мембран буде вигідно використовувати хімічну модифікацію поверхні з подальшою її гідрофілізацією. Гідрофілізація не тільки поверхні

мембрани а і поверхні пор збільшить стійкість до забруднення, а утворення на поверхні різних функціональних груп дозволить надати мембрані спецефічних характеристик розділювання [15].

Прикладом модифікування полівініліденфлуоридної мембрани може слугувати приклад з роботи

У цій роботі проводили модифікування ПВДФ мембрани поліетилен іміном у одну стадію. Для цього мембрану занурювали у 0.5 % розчин поліетиленіміну на основі 1 моль/л карбонатного буферу та витримували протягом 20 годин. Під час проведення модифікування відбувається дегідрогенфлуорування та прищеплення полімеру до поверхні мембрани. Механізм проведення модифікування наведено на рис. 2 [16,17].

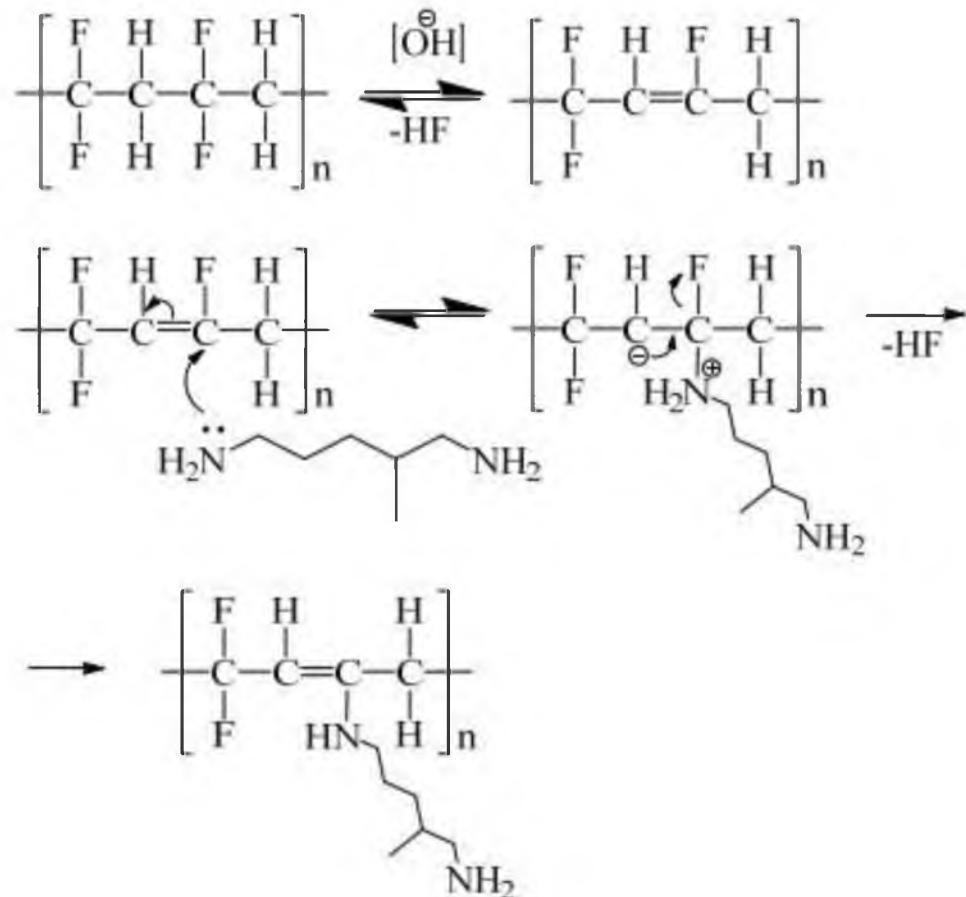


Рис. 1.2. Механізм прищеплення на поверхню ПВДФ мембрани поліетиленіміну

Модифікування мембрани ПВДФ мембрани поліетиленіміном збільшує її гідрофобність, що є уже перевагою модифікованої мембрани, але це також дає змогу проводити подальшу модифікацію завдяки доступній реакційноздатній аміногрупі на іншому кінці молекули поліетиленіміну [18].

1.4. Модифікування мембран фотокоталітичними сполуками

Досить широко наночастинки та їх наноккомпозити застосовують в медицині для профілактики, діагностики та лікування різних захворювань. Одним з напрямків наномедицини є розробка нанопрепаратів шляхом утворення комплексу наночастинки та уже відомого препарату. За рахунок малого розміру покращується засвоюваність лікарських засобів. Багато з наноматеріалів уже стали частиною діагностичних процедур та процесу лікування злоякісних новоутворень [10,13].

Серед усіх металевих наноматеріалів найбільшим попитом користуються наночастинки золота, заліза, титану, цинку, міді та срібла. Наночастинки срібла застосовують для виготовлення антибактеріальних, промислових, побутових, медико-санітарних продуктів, а також у виробництві оптичних датчиків та в косметичній промисловості, у споживчих товарах, покриттях для медичних пристроїв [19].

За останнє десятиліття збільшилась кількість наукових статей в області застосування наночастинок як основи для виготовлення сенсорів. Унікальні властивості наноструктур дозволяють розширити діапазон чутливості та внести зміни в конструкції сенсорних елементів, що дозволяє фіксувати і оцінювати ті параметри процесів, що раніше були недоступні. Також вони дозволяють обійти обмеження, які були наявні при використанні звичайних чутливих елементів. Принцип їх дії полягає в особливостях будови і квантово-розмірних ефектах, які виникають через перехід на нанорівень [20].

Для зниження негативного впливу концентраційної поляризації, здебільшого використовують і виокремлюють модифікування поверхні мембрани з поміж інших способів, таких як турбулізація потоку або підвищення температури, також можна використовувати для зниження ефекту концентраційної поляризації обробку ультразвуком. Детальніше дослідити концентраційний профіль можна на рис. 3 [21].

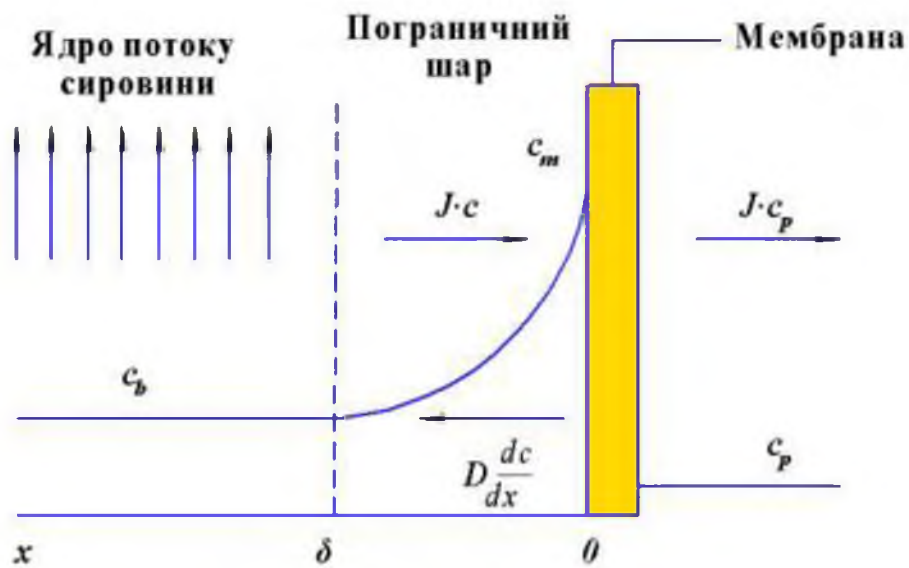


Рис. 1.3. Концентраційний профіль

Як можна побачити на рис. 1.3 на відстані δ відбувається повне змішування розчиненої речовини та розчинника. А при наближенні до мембрани концентрація розчиненої речовини збільшується та стає максимальною безпосередньо поблизу мембрани. Негативний вплив концентраційної поляризації на мембрану можна пояснити таким чином [22]:

- Збільшення осмотичного тиску розчину;
- Зниження рушійної сили процесу;
- Утворення осаду важкорозчинних солей, або гелеутворення високомолекулярних сполук.

Отже зрозуміло, що необхідно знизити негативний вплив ефекту концентраційної поляризації. Для цього необхідно модифікувати поверхню мембрани. Надати їй такі властивості, які суттєво збільшать її продуктивність. Одним з найперспективніших методів для нівелювання ефекту концентраційної поляризації є надання мембрані фотокаталітичних властивостей [23].

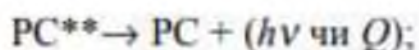
Фотокаталіз – це ініціація хімічної реакції або зміна її швидкості за участі певної речовини (фотокаталізатора). Фотокаталізатор – поглинає квант світла, та бере участь у хімічній реакції, багаторазово вступаючи у проміжну взаємодію з реагентами та відновлюючи свій склад, після кожного циклу такої взаємодії. Фотокаталіз широко використовується для дезінфекації води, її детоксикації, під час проведення органічного синтезу та очищення води від забруднювачів органічного походження [24].

Механізм фотокаталічної реакції.

1. Фотокаталізатор (PC) поглинає квант світла.

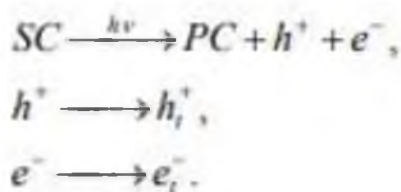


2. Такий стан існує недовго і фотокаталізатор переходить назад у свій основний стан.



3. Процес супроводжується виділенням світла або тепла.

Для напівпровідникових фотокаталізаторів (Semiconductor - SC), аналогічне утворення пари електрон – дірка та стабілізації цих носіїв заряду на дефектах поверхні



Фотокаталізатор у збудженому стані має високий окислювальний потенціал, який становить від -0,1 - +3 В [26].

Механізм дії TiO_2 - після опромінення напівпровідникового фотокаталізатору відбувається генерація носіїв заряду, які і запускають відновлювально окиснювальні процеси. Загальну схему механізму фотодеградації органічних сполук на поверхні титаноксиду можна зобразити наступним шляхом рис.1.4.

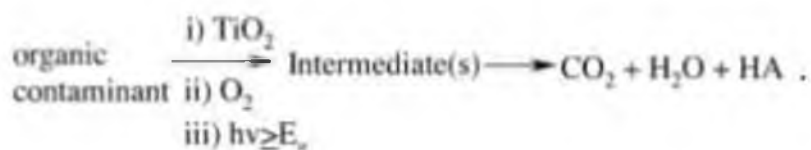
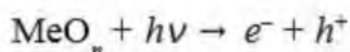
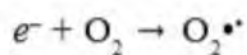


Рис. 1.4. Загальна схема фотодеградації органічних сполук.

При зменшенні частинок TiO_2 їхня питома поверхня збільшується, а тобто збільшується і фотоактивність. Після та під час дії опромінення на поверхні TiO_2 відбувається ціла низка реакцій.



Спочатку утворюються дірки та вільні радикала, які в свою чергу утворюють реакційноздатний радикал:



Також під час опромінення утворюється ОН радикал:



Також під час опромінення утворюється багато інших радикалів, які тож є реакційноздатними та проявляють високу активність під час деструкції стійких органічних забруднювачів. Такими радикалами можуть бути $\text{TiOH}_2^{\bullet+}$, $\text{TiO}_2\text{H}^{\bullet+}$.

1.5 Вимоги до мембран у харчовій промисловості

Мембрани які використовуються у промисловості повинні відповідати заданим потребам виробництва.

Основні особливості мембранних процесів, режими їх проведення визначаються характеристиками та властивостями напівпроникних мембран, які використовуються. У зв'язку з цим визначення технічних характеристик сучасних напівпроникних мембран із метою їх подальшого застосування в харчовій промисловості є завданням актуальним та своєчасним. Особливо це стосується харчової та медичної промисловості, продукти переробки яких безпосередньо вживаються людьми. Тому необхідно забезпечити безпечність продуктів використання, а отже треба забезпечити безпечність самої мембрани, а також необхідно переконатись що під час використання не утворюється небезпечних хімічних сполук, або продуктів їхнього розкладу. Напівпроникні мембрани повинні відповідати наступним загальним вимогам: мати високу здатність до розділення (селективність); високу питому продуктивність (проникність); хімічну стійкість до дії середовища, що розділяється; механічну міцність, достатню для їх збереження під час монтажу, транспортування та зберігання. Крім того, властивості мембрани у процесі експлуатації не повинні суттєво змінюватись [27].

1.6 Перспективи використання ультрафільтраційних мембран у процесах ультрафільтрації пива

Мембрани посідають дуже важливу позицію у харчовій промисловості, їх використовують у багатьох галузях харчової промисловості:

- концентрування фруктових і овочевих соків;
- стабілізацію алкогольних напоїв;
- концентрування молока то молочних продуктів.

Треба наголосити, що використання ультрафільтраційних мембран під час виробництва пива це лише пропозиція. Зараз у пивній промисловості використовується така схема виробництва:

- Підготовка солоду, сировину необхідно провіяти та подрібнити, провіювання використовують для очищення від залишок шкарлупи, а подрібнення для збільшення поверхні вивільнення поживних речовин.
- Затирання сусла — вже підготовлений солод повинен пройти насичення водою. Розщеплений крохмаль з солоду перетворюється на мальтозу та декстрини.
- Фільтрація затору — затор переносять у реактор для фільтрації затору, відділяють дробину (нерозчинні механічні залишки) від неохмеленого сусла.
- Кип'ятіння сусла — після очищення сусла від дробини в нього додають хмель та кип'ятять протягом 1-2 годин. Під час кип'ятіння з сусла випаровуються леткі речовини які негативно впливають на органолептичні показники майбутнього пива.
- Освітлення сусла — з сусла видаляють нерозчинні залишки ячменю та хмелю.
- Охолодження і аерація сусла — сусло після кип'ятіння охолоджують та перекачують у спеціальні танкери для охолодження, також на цьому етапі проводиться аерація.
- Бродіння — в отримане охолоджене та насичене киснем сусло додають пивні дріжджі та залишають зброджувати на декілька тижнів при низьких температурах.
- Дозрівання пива
- Фільтрація — пиво фільтрується від залишків дріжджів, що значно збільшує термін його придатності до споживання.
- Пастеризація — нагрівання до температури 68-72 °C.

Фільтрація у першому згаданому етапі нас не цікавить через те що її використовують для того, щоб очистити пивне сусло від нерозчинних залишків хмелю та солоду.

Другий раз коли застосовується процес фільтрації необхідний для видалення з пива дріжджів які зменшують термін придатності пива. Зараз фільтрацію проводять на виробництвах за допомогою кизельгурових фільтрів Рис.1.4.



Рис. 1.4 Кизельгуровий фільтр

Кизельгур – гірська порода яка складається з залишків відмерлих та зкам'янілих діатомітових водоростей. Після того як пиво пройшло фільтрацію термін його придатності збільшується, це свідчить про те що значно збільшилась його колоїдна стійкість. Наступним кроком у виробництві пива це є його

пастеризація, цей процес необхідний для повного вилучення з пива залишків дріжджів та інших коагулянтів, це необхідно для збільшення терміну придатності пива, таке пиво може зберігатись протягом 6-ти місяців.

У пастеризації пива є й негативні моменти під час пастеризації значно погіршуються органолептичні показники такі як:

-вміст спирту;

-смакові характеристики (значно зменшується аромат та смак);

-кольоровість пива;

-кислотність.

Пиво у своєму складі має такі хімічні сполуки Табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Основні складові пива

Складові частини	Межі вмісту у %
Вода	85-95
Зола	0,2-1,0
Натрій	0,01-0,02
Вищі спирти	$(5-8) \cdot 10^{-3}$
Оцтова кислота	$(13-15) \cdot 10^{-3}$
Мурашина кислота	$(10-15) \cdot 10^{-3}$
Декстрини	1-5
Гліцерин	0,05-0,1
Азотисті речовини (білки)	0,8-1,0
Ацетальдегід	$(5-7) \cdot 10^{-4}$

Пиво це складна хімічна система, яка має вигляд колоїдних розчинів,сам тому пиво дуже чутливе до зміни рівня рН. Пентози , білки, поліфеноли, декстрини виявляють в пиві властивості солей [28].

Частинки пива мають однакові заряди про нормальних умовах. Ці заряди і утримують розчини частинки від злипання. Колоїдне помутніння в пиві

спричиняють, головним чином, азотисті (білки) і поліфенольні речовини (дубильні). Декстрини в пиві відіграють роль захисних колоїдів завдяки своїй відносній стійкості [29].

Зовнішнім фактором який впливає на колоїдний склад пива є температура. Колоїдну стійкість можна підвищити за допомогою пастеризації, але й у пастеризації є свої недоліки. Після пастеризації у пиві з'являються денатуровані білки, які легко осаджуються та утворюють нерозчинний осад [30].

Ще одним з факторів негативного впливу зовнішнього середовища на пиво є шкідливий вплив світла. Під дією світла, каталітично прискорюються процеси окиснення, що негативно впливає на смак пива та на органолептичні показники.

Пиво поділяють на дві основних категорії: світле та темне, що відрізняються своїми органолептичними показниками [31]. В залежності від місцевих особливостей виготовлення сировини, або в залежності від місцевих особливостей виробництва, пиво навіть з однієї категорії може суттєво відрізнитись одне від одного [32].

В залежності від технології виробництва пива, воно може мати різний рівень гіркості, або вміст спирту. Завершений смак пива – це смак коли кожен з інгредієнтів пива доповнює смакову картину та не виділяється з поміж інших. Якщо ж такі виокремлення наявні, то необхідно детально передивитись технологію виробництва [33].

Характерним для світлого пива є домінування у смаку пива гіркоти. Вона не має бути сильно вираженою, та головне різкуватою. Після споживання світле пиво не повинно залишати стійкого післясмаку. Світле пиво повинне бути гіркуватим, але не різким на смак [34].

Етанол – є одним з найголовніших складових пива, тому що етанол є розчинником для летких речовин які формують смак пива. Особливе значення має якісний та кількісний склад присутніх летких речовин. Одним з важливих компонентів смаку пива вважається глутамінова кислота [35].

Якість хмелю значно впливає на гіркоту. Не тільки сорт хмелю впливає на органолептичні показники пива, але й умови зберігання хмелю, та ступінь його

дозрівання вносять неабияку лепту у створення букету смаку. Ізогумулони – це реговини ізо-альфа кислоти, які і відповідають за хмельову гіркоту, у процесі виробництва пива приблизно 30 % ізогумулонів переноситься у пиво, інші 70 % втрачаються на етапах бродіння та доброджування. На гіркоту пива впливає не лише відсотковий вміст ізогумулонів а й ступінь їх дисперсності, тобто чим більше часточок тим більша площа поверхні а тобто і більший гіркуватий присмак. Дисперсність ізогумулонів залежить від рівня рН. При високих значення рН розчинність ізогумулонів більша, відповідно зростає і ступінь гіркоти у пиві. Також для різних рН рівновага для іонізованої та неіонізованої форм різні.

Вода, з якої виготовляють пиво, також впливає на його органолептичні показники. По-перше вода повна відповідати санітарним нормам для використання. По-друге вода з якої виробляють пиво повинна не містити у своєму складі велику кількість іонів магнію, з аніонів найбільш сильно впливає на якість пива карбонатний аніон. Тому при визначенні кількості хмелю необхідно враховувати і ці показники технічної. Вплив поліфенолів які потрапляють у пиво з оболонки хмелю також негативно впливає на його органолептичні показники, цей процес відбувається через окиснення у процесі виробництва поліфенолів у флобафени. На гіркоту пива також впливають і дріжджі. Пиво буває неприємно гірким , або не відповідати встановленим нормам, якщо під час його виробництва використовувати слабкі дріжджі. При використанні таких дріжджів у виробництві, з пива виділяється менше гірких речовин.

Також за якість пива відповіде і його пінистість. Піна це дисперсна система яка складається з бульбашок газу оточених плівкою пива. Визначають пінистість пива, вимірюючи об'єм та висоту піни [37].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали і реактиви

Для модифікування використовували комерційні полівініліденфлуоридні мембрани (Microdyn Nadir, Німеччина) з відсікальною здатністю 150 кДа, лінійний поліетиленімін 750 кДа (Fluka, Німеччина). Наночастинки TiO_2 з діаметром менше 100 нм. (Sigma-Aldrich, США) Характеристика титан (IV) оксиду. В роботі використовується титан (IV) оксид (TiO_2) марки DEGUSSA P25, виготовлений відповідно до вимог міжнародного сертифікату якості. Титан (IV) оксид представляє собою порошок білого кольору, до складу якого входять анатазна та рутильна форми TiO_2 . Він є нерозчинним у воді, розведених кислотах, органічних кислотах. Характеристики TiO_2 марки P25 наведені в Табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Характеристики оксиду титану

Найменування показника	Значення показника
Масова доля титан (IV) оксиду, % не менше	99,9
Масова доля рутильної форми, %, не менше	85
Масова доля анатазної форми, %, не менше	15
Щільність, г/см ³	4,26

Забруднення мембран вивчали у процесі ультрафільтрації пива ТМ “Опілля” Біле (живе, нефільтроване, непастеризоване).

2.2. Методика модифікування полівініліденфлуоридних мембран наночастинками TiO_2

Полівініліденфлуоридні мембрани (Microdyn Nadir, Німеччина) з відсікальною здатністю 150 кДа були модифіковані. Модифікація цих мембран відбувалась у 2 стадії.

Перша стадія включає у себе активування мембрани за допомогою 1М розчину карбонатного буферного розчину і поліетиленіміну для утворення подвійних аміногруп на поверхні мембрани. Мембрану занурили у 0,5 % розчин поліетиленіміну де розчинником виступав карбонатний буферний розчин з концентрацією 1М. Активацію проводили при температурі 55 °С протягом 24 годин. Після активації мембрану відмили від залишків розчину, в якому вона перебувала під час активації дистильованою водою.

Друга стадія – це прищеплення наночастинок TiO_2 . Готуємо розчин TiO_2 стабілізований лимонною кислотою. Для цього нам потрібні 2 розчини. Перший – це 50 мл розчину 0,01% TiO_2 . Другий це – 50 мл 0,002 М розчину лимонної кислоти. Ці два розчини злили і витримали на ультразвуковій бані протягом 30 хвилин. Мембрани які вже пройшли першу стадію (активації) заливали розчином TiO_2 та витримували у термостаті за постійної температури 55 °С протягом години. Для покращення прищеплення наночастинок до аміногруп, які утворились на поверхні мембрани, використовували активатор пептидного зв'язку EDC. Після модифікування мембрану багаторазово промивали дистильованою водою.

2.3 Методика модифікування ПВДФ мембрани графітованим нітридом карбону

Полівініліденфлуоридні мембрани (Microdyn Nadir, Німеччина) з відсікальною здатністю 150 кДа були модифіковані. Модифікація цих мембран відбувалась у одну стадію. Модифікування поверхні відбувалося за допомогою

суспензії графітизованого нітриду карбону на 1 молярному карбонатному буфері. Модифікування проводили у термостаті при температурі 55 °С протягом однієї доби. Після завершення модифікації, мембрану ретельно промивали дистильованою водою.

2.4. Методика визначення транспортних характеристик мембран

Визначення транспортних характеристик мембран, та механізму за яким вони забруднюються визначали за допомогою тупікової ультрафільтрації. Фільтрування проводили як з перемішуванням так і без перемішування для визначення механізму забруднення мембран. Фільтрування проводили крізь усі типи мембран тобто: ПВДФ, ПВДФ + ПЕІ, ПВДФ + ПЕІ + TiO_2 . Продуктивність мембрани визначили при змінному тиску починаючи з 0,5 до 2,5 МПа. Слід зазначити, що продуктивність мембрани розділяють на початкову, тобто це та продуктивність мембрани на початку її експлуатації, та дійсну продуктивність мембрани. Дійсна продуктивність це продуктивність яка характерна для роботи мембран при їх постійній експлуатації.

На продуктивність мембрани впливає тиск, температура, рН розчину, що фільтрується, та час експлуатації.

2.5. Методики характеристики поверхні мембран

Модифікування мембран підтверджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, наночастинки утворюють агломерати на поверхні мембрани, однак аналіз за допомогою енерго-дисперсійної спектроскопії підтвердив рівномірний розподіл титану на поверхні мембрани. Зміна гідрофільності/гідрофобності мембрани досліджували вимірюючи кути змочування розчинниками з різною полярності. Встановлено що модифікування поверхні мембран призводить як до гідрофілізації так і до олеофілізації поверхні мембран. Так як і для полярних рідин так і для диіодометану кут змочування

зменшується в порівнянні з немодифікованою мембраною. Вільну енергію поверхні розраховували за методом ОВРК, за рівнянням Юнга.

Модифікування мембран приводить до збільшення вільної енергії поверхні за рахунок збільшення як полярної так і десперсійної складової. Критичний поверхневий натяг змочування мембран рідинами також зростає з модифікуванням мембран ПЕІ і наночастинками ТіО₂.

2.6. Методика визначення кольоровості пива

Метод заснований на вимірюванні оптичної густини шару пива визначеної товщини та розрахунку показника поглинання, що характеризує колір пива. Методика забезпечує достовірність при визначенні кольору пива у діапазоні 0,1...4,0 см³ розчину йоду концентрацією 0,1 моль/дм³ на 100 см³ води. Пиво звільняють від діоксиду вуглецю за такою ж методикою, як і в розділі 2.6. Підготовлене пиво наливають у кювету, попередньо ополіснену не менше двох разів цим же пивом, та вимірюють оптичну густину при $\lambda = (440 \pm 10)$ нм по відношенню до дистильованої води. Після вимірювань кювети миють.

Розрахунки проводять за формулою (4) [20]:

$$K = \frac{D}{l} * k \quad (4),$$

де K – показник поглинання при $\lambda = (440 \pm 10)$ нм;

D – оптична густина при $\lambda = (440 \pm 10)$ нм;

l – товщина шару кювети, см;

k – коефіцієнт розведення пива;

2.7. Методика визначення вмісту спирту у пиві

Звільнення пива від діоксиду вуглецю. Від 250 до 300 см³ пива, відміряють циліндром і вносять у колбу на 1000 см³. Довели пиво до температури 20°C, закривають колбу корком з одним отвором крізь який пропущено скляну трубку для відводу газу. Потім колбу закріплюють в апараті для струшування і струшували протягом 30 хвилин. Дозволено проводити струшування в ручну. Для цього колбу закривають долонею і струшують відкриваючи кожні 5 хвилин на 30 секунд. Струшують пиво доти, поки не припиниться відчуття тиску з середини [21].

У суху перегінну колбу вміщують 100 г. пива, зваженого до першого десяткового знака, попередньо звільнивши його від діоксиду вуглецю. У реактор до 100 г. пива додали 50 мл. Дистильованої води, а у реактор додаємо 5 мл. дистильованої води. Перегінну колбу з'єднують з холодильником через краплеутворювач, та повільно нагрівають. Спирт випаровується та проходить крізь холодильник, охолоджуючись стікає у приймальну колбу. Після накопичення у колбі 80 – 90 мл. Дистилату перегонку припиняють. Вміст приймальної колби доводять до маси 100 г дистильованою водою, та охолоджують до 20 °C. Дистилат ретельно перемішують та заповнюють цим дистилатом пікнометр.

Визначення масової частки екстракту

До вмісту перегонної колби із залишком після відгону додають дистильовану воду до отримання маси 100 г. Отриманий розчин ретельно перемішують. За допомогою пікнометра визначають відносну густину розчину залишку пива.

Розрахунок густини дистилату d визначають за формулою (2.1), а розрахунок відносну густину залишку пива d_1 за формулою (2.2) [22].

$$d = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \quad (2.1)$$

$$d_1 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (2.2)$$

де m – маса пікнометра з розчином дистилляту, г;

m_1 – маса порожнього пікнометра, г;

m_2 – маса пікнометра з дистильованою водою, г;

m_3 – маса пікнометра з розчином залишку пива після відгону спирту, г.

2.8. Методика визначення кислотності пива

Кислотність пива визначали потенціометичним методом. Метод базується на нейтралізуванні всіх кислот і кислих солей, що знаходяться в пиві, розчином гідроксиду натрію, закінчення якої встановлюють за зміною величини рН. Метод виконання вимірювання забезпечує одержання достовірних даних під час визначення кислотності пива в діапазоні від 1,3 см³ до 5,5 см³ розчину гідроксиду натрію молярної концентрації 0,1 моль/дм³ на 100 см³ пива.

Перед визначенням кислотності пиво потрібно звільнити від діоксиду вуглецю, за такою ж методикою яка описана у розділі 2.6. Піпеткою відбирають 20 см³ пива вносять у склянку місткістю 50 см³. Склянку встановлюють на магнітну мішалку. У пиво занурюють вимірювальний електрод рН-метра. Пиво титрують із бюретки, установленної на штативі за спостійного перемішування до величини від 8,30 рН до 8,50 рН. Відлік показів проводять за ціни поділки 0,05.

Опрацювання результатів проводять за формулою. Кислотність пива X_1 , у сантиметрах кубічних розчину гідроксиду натрію молярною концентрацією 1 моль/дм³ на 100 см³ пива, розраховують за формулою (3) [23].

$$X_1 = 0,5 * V * k_1 \quad (3)$$

де 0,5 – розрахунковий коефіцієнт;

V - об'єм розчину гідроксиду натрію молярної концентрації $0,1$ моль/дм³, витрачений на титрування, см³;

k_1 - коефіцієнт поправки розчину гідроксиду натрію.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Модифікування полівініліденфлуоридних мембран фотокаталізаторами

Для надання фотокаталітичних і антизабруднювальних властивостей комерційні ультрафільтраційні полівініліденфлуоридні мембрани модифікували наночастинками оксиду титану та графітоподібним нітридом карбону. Модифікування мембран наночастинками TiO_2 здійснювали у два етапи (рис. 3.1). На першому етапі на мембрани діяли розчином поліетиленіміну у карбонатному буфері. На цій стадії відбувається відщеплення HF під впливом лужного середовища і подальше нуклеофільне заміщення атома Флуору на аміногрупу ПЕІ. На другому етапі відбувалося прищеплення наночастинок оксиду титану, попередньо модифікованих лимонною кислотою, за рахунок утворення амідного зв'язку між аміногрупою ПЕІ та карбоксильною групою кислоти. Реакція відбувається за допомогою активатора утворення амідного зв'язку ЕДК.

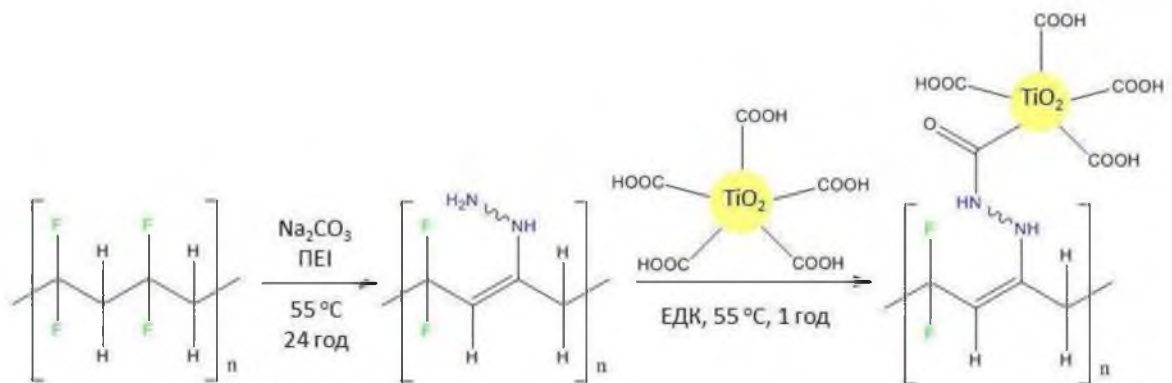


Рис. 3.1. Схема модифікування полівініліденфлуоридних мембран наночастинками TiO_2

Для модифікування мембран графітоподібним нітридом карбону використовували також активування ПВДФ мембрани карбонатним буфером з подальшим прищеплення $g-C_3N_4$ за рахунок термінальних аміногруп (рис. 3.2).

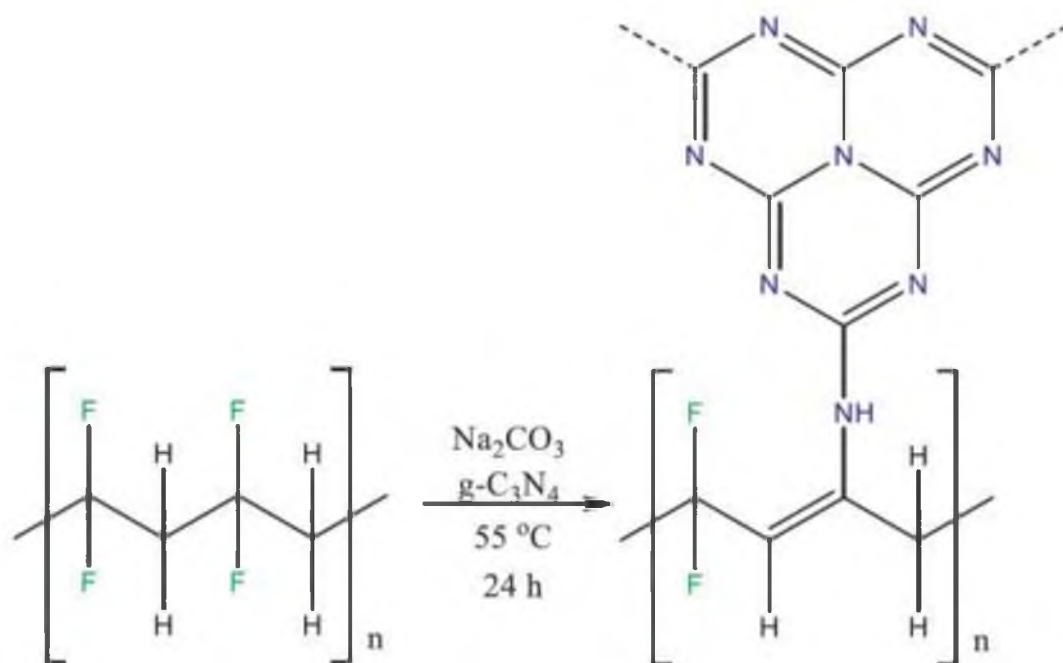


Рис. 3.2. Схема модифікування полівініліденфлуоридних мембран графітоподібним нітридом карбону.

Модифікування мембран наночастинками фотокаталізаторів підтверджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (рис. 3.3. і 3.5).

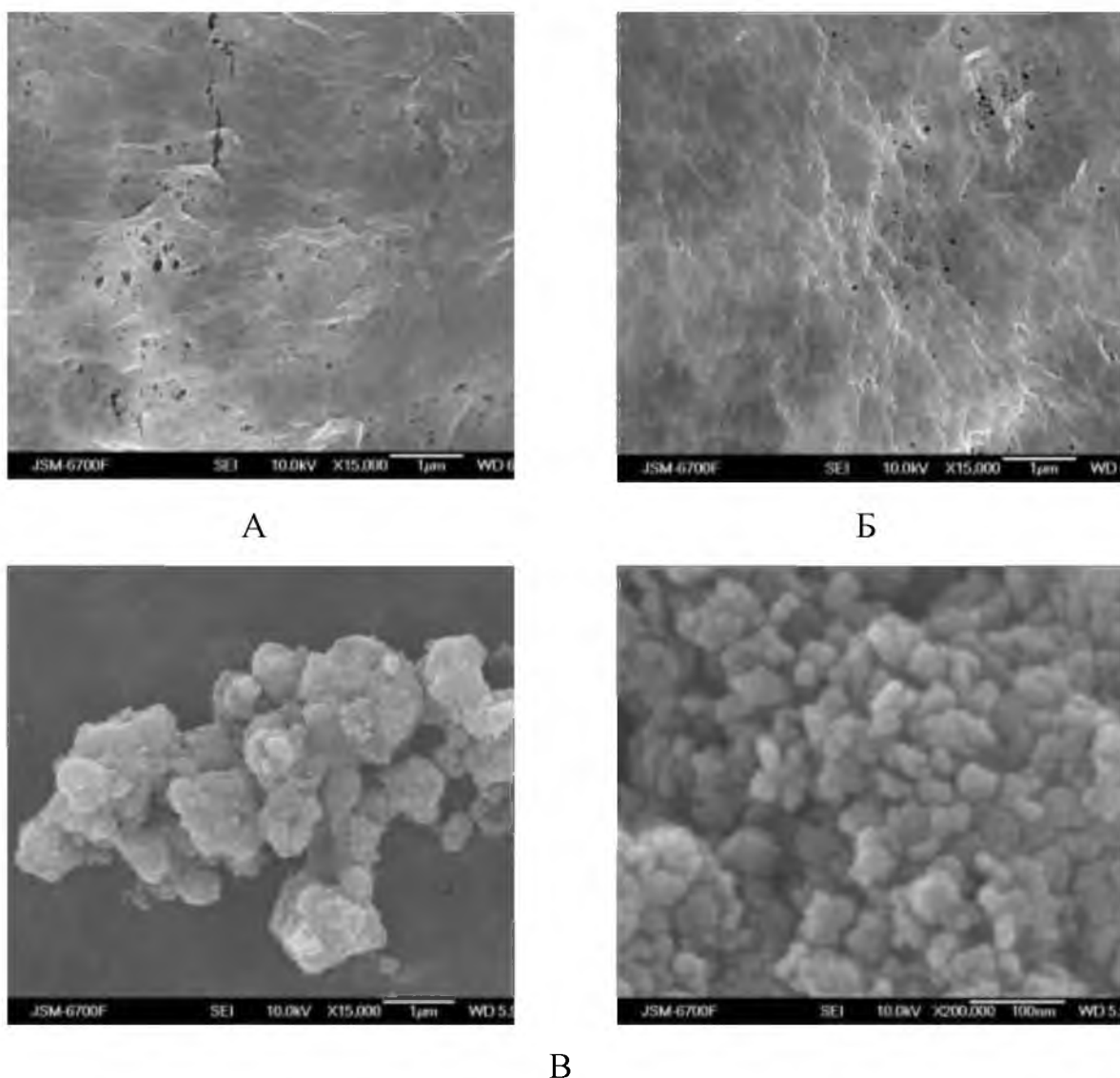


Рис. 3.3. СЕМ зображення поверхні мембран:

А – немодифікована мембрана

Б – ПВДФ+ПЕІ

В – ПВДФ+ПЕІ+TiO₂

З наведених зображень видно, що наночастинки оксиду титану утворюють агломерати на поверхні мембрани, однак аналіз за допомогою енергодисперсійної спектроскопії підтвердив рівномірний розподіл титану на поверхні мембрани (рис. 3.4.)

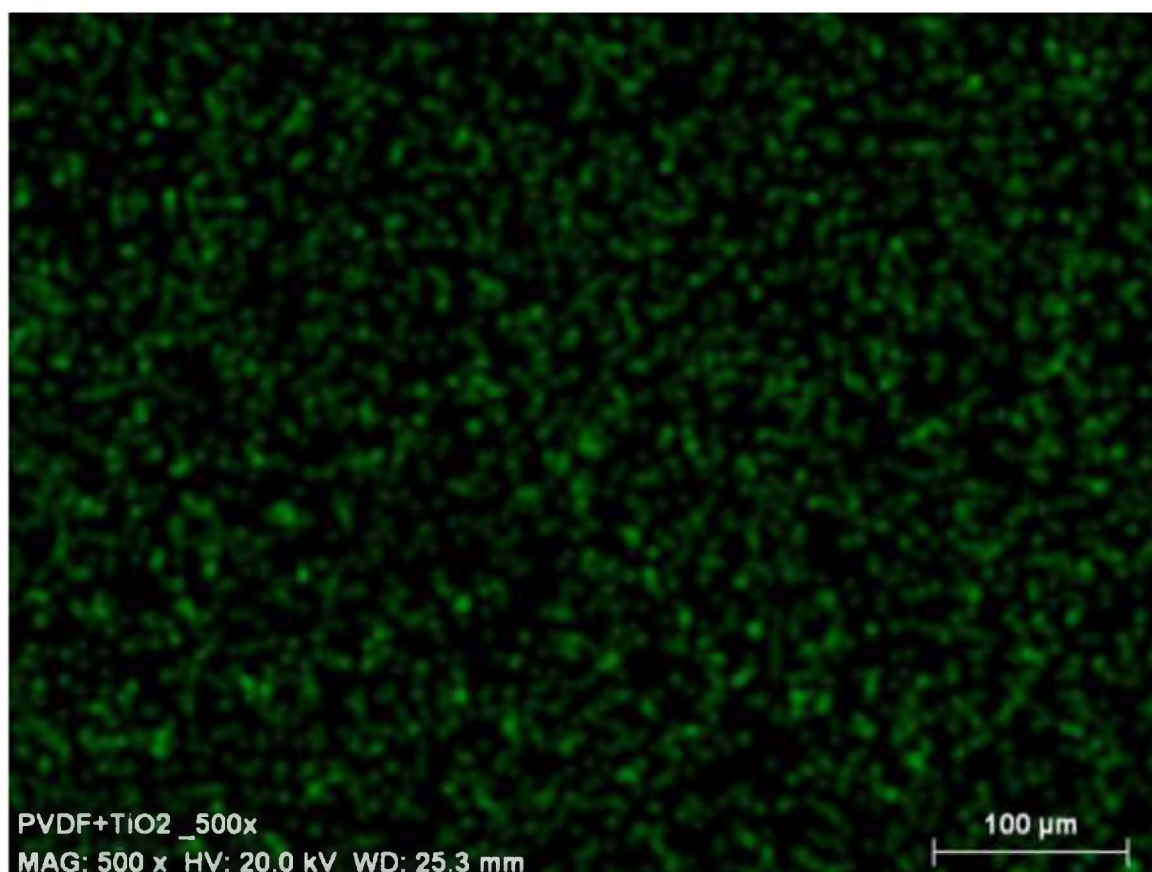


Рис. 3.4. Розподіл титану на поверхні мембрани, визначений методом ЕДС

На рис. 3.5 наведені зображення СЕМ-ЕДС поверхні мембран. Як видно, поверхня немодифікованої мембрани одномірна з багатьма порами. Після модифікування на поверхні мембрани спостерігається шар фотокаталізатора і його агломерати. З отриманих результатів можна зробити висновки, що графітоподібний нітрид карбону іммобілізується на поверхню мембрани як за рахунок ковалентного зв'язування, так і за рахунок адсорбції. ЕДС аналіз підтвердив наявність графітоподібного нітриду карбону. На поверхні немодифікованої мембрани переважають атоми Карбону і Флуору, тоді як після модифікації на поверхні з'являються агломерати атомів Карбону і Нітрогену.

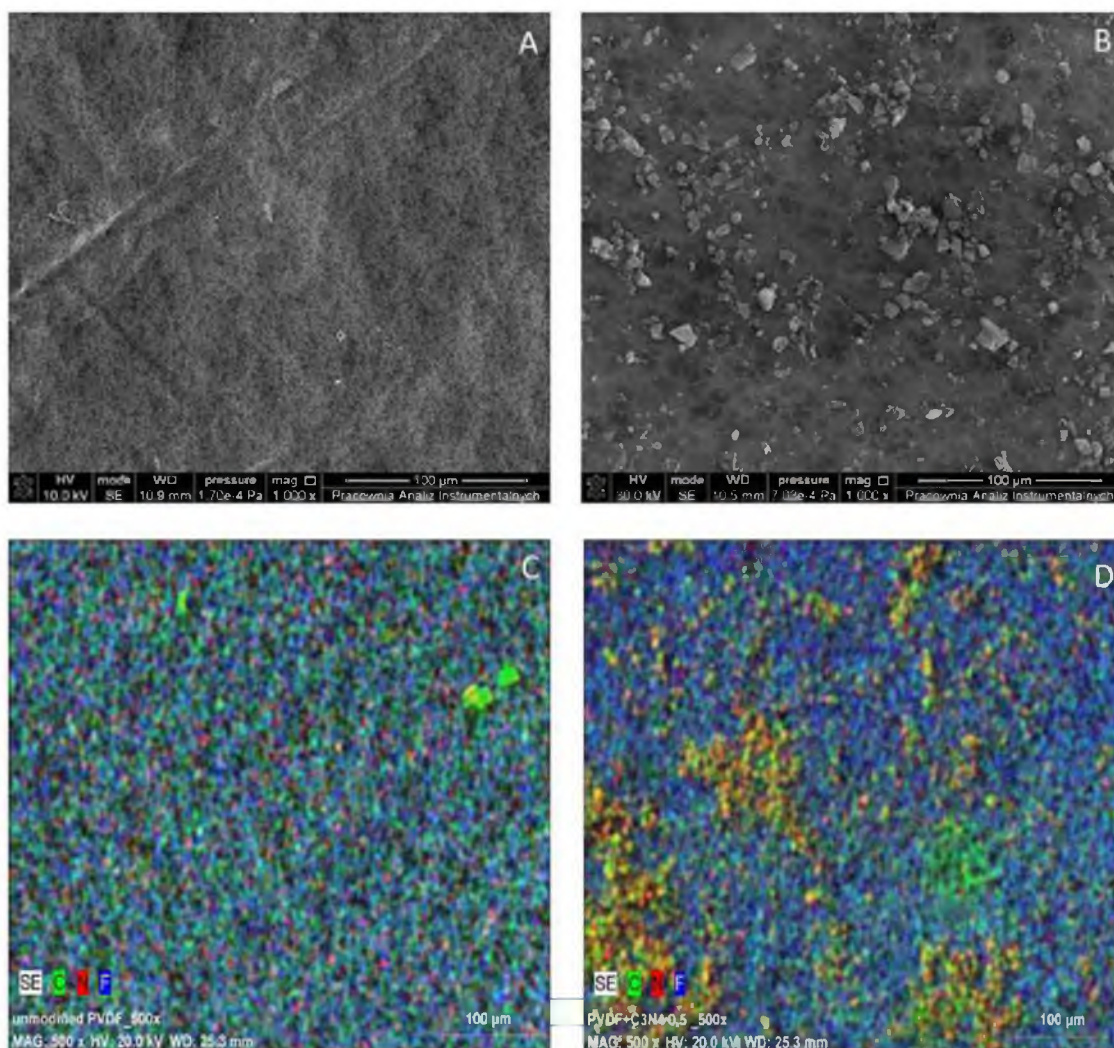


Рис. 3.5. СЕМ зображення поверхні мембран:

A – немодифікована мембрана

B – ПВДФ+g-C₃N₄

C – ЕДС зображення поверхні немодифікованої мембрани

D – ЕДС зображення поверхні мембрани ПВДФ+g-C₃N₄

Зміна гідрофільності/гідрофобності мембран досліджували, вимірюючи кути змочування розчинниками з різною полярністю (рис. 3.6). Встановлено, що модифікування поверхні мембран приводить як до гідрофілізації, так і до олеофілізації поверхні мембран. Так як і для полярних рідин, так і для дийодометану кут змочування зменшується у порівнянні з немодифікованою мембраною. Вільну енергію поверхні розраховували за методом ОВРК за рівнянням Юнга.

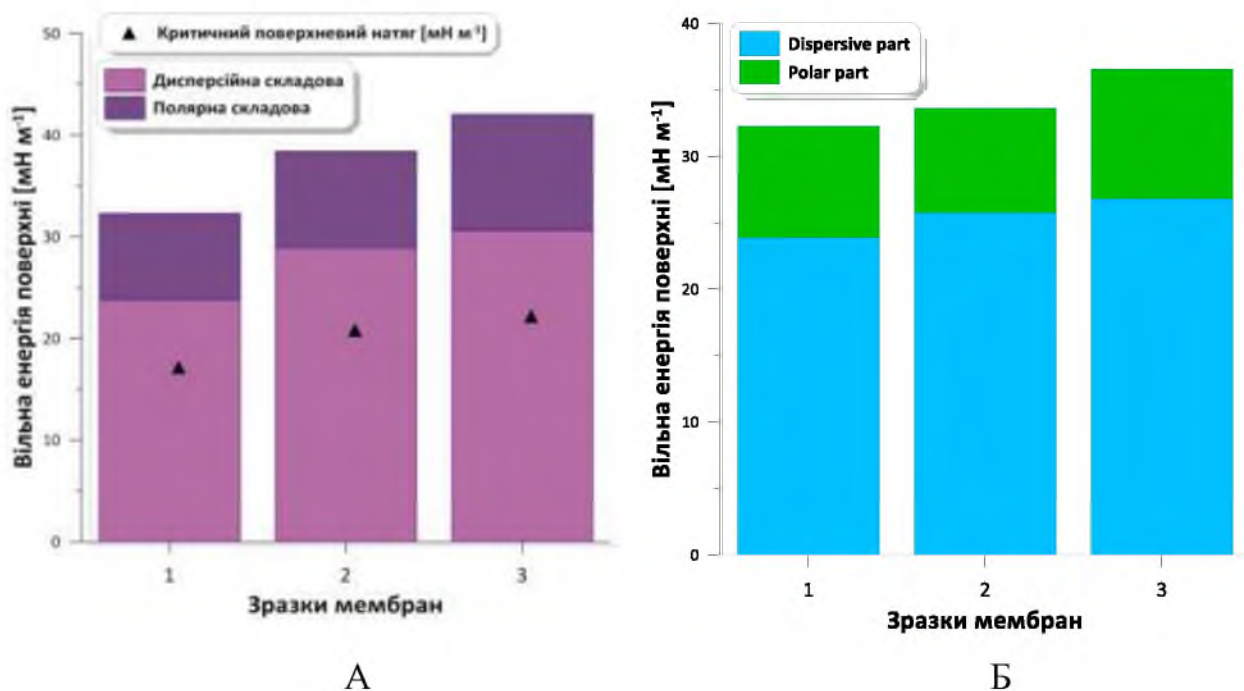


Рис. 3.6. Вільна енергія поверхні мембран:

1А, 1Б – немодифікована ПВДФ мембрана;

2А – мембрана, модифікована ПЕІ;

3А – мембрана, модифікована ПЕІ і наночастинками оксиду титану;

2Б – мембрана, активована карбонатним буфером;

3Б – мембрана, модифікована графітоподібним нітридом карбону.

Кут змочування водою немодифікованої мембрани становить 71°. Після активування карбонатним буфером спостерігається гідрофілізація поверхні (кут змочування водою стає 65°). Нанесення шару графітоподібного нітриду карбону не впливає на гідрофільність/гідрофобність поверхні, так як кут змочування водою залишається 66°. Показано, що модифікування мембран фотокаталізаторами приводить до збільшення вільної енергії поверхні за рахунок збільшення як полярної, так і дисперсійної складової. Критичний поверхневий натяг змочування мембран рідинами також зростає з модифікуванням мембран ПЕІ і наночастинками TiO₂.

3.2. Дослідження транспортних і антизабруднювальних властивостей мембран у процесі ультрафільтрації пива

Для дослідження використовували пиво ТМ Опілля (не фільтроване, непастерізоване, світле, живе). Було досліджено продуктивність мембран від тиску. Отримані залежності наведені на рис. 3.7.

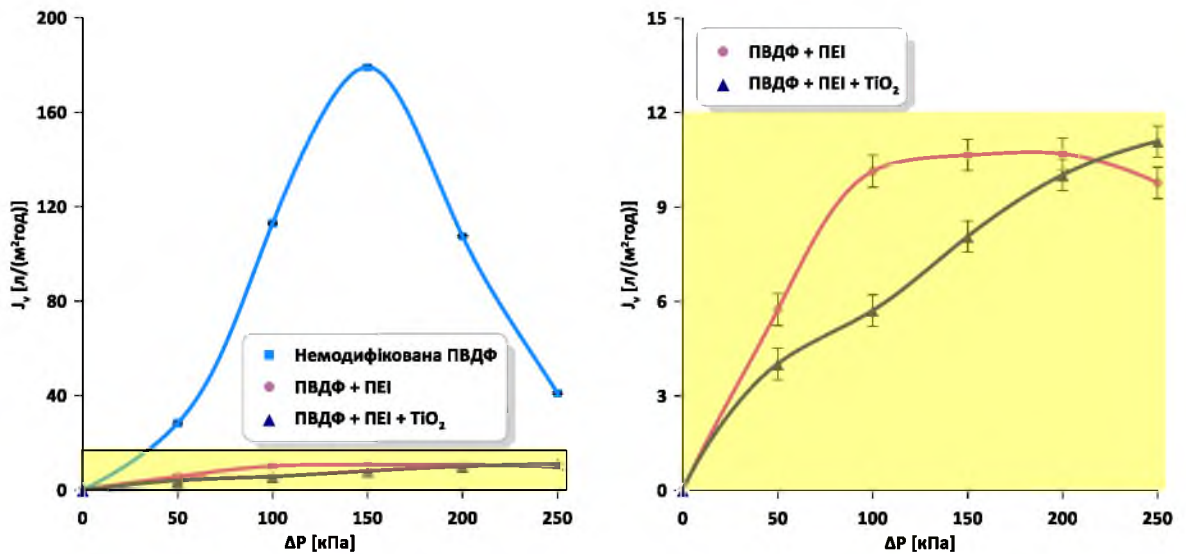


Рис. 3.7. Залежність продуктивності мембран ПВДФ-ПЕІ-ТіО₂ від прикладеного тиску у процесі ультрафільтрації пива

Для немодифікованої мембрани залежність продуктивності від тиску має екстремальний характер., що свідчить про суттєве забруднення мембрани у процесі фільтрації пива, для мембрани, модифікованої лише ПЕІ, крива виходить на плато, що свідчить про вплив ефекту концентраційної поляризації на продуктивність мембрани. Після іммобілізації наночастинок оксиду титану на поверхню мембрани залежність продуктивності від тиску є практично прямолінійною, що свідчить про пригнічення концентраційної поляризації за рахунок фотокаталітичних властивостей наночастинок.

Для мембрани, модифікованої графітоподібним нітридом карбону, спостерігається вихід кривої на плато після досягнення тиску 50 кПа (рис. 3.8). У порівнянні з немодифікованою мембраною також можна сказати, що

спостерігається пригнічення ефекту концентраційної поляризації, але ефект не такий виражений, як для мембрани з наночастинками оксиду титану.

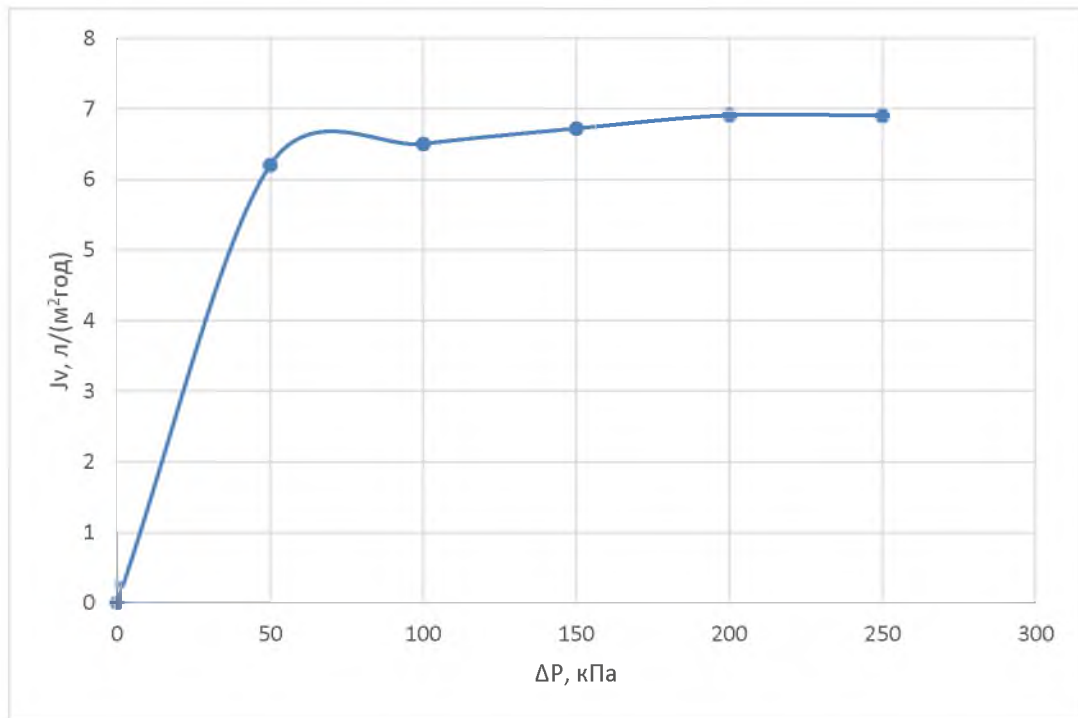


Рис. 3.8. Залежність продуктивності мембран ПВДФ-g-C₃N₄ від прикладеного тиску у процесі ультрафільтрації пива

ІЧ-спектри мембран також підтверджують суттєве зниження забруднення поверхні мембран, після мобілізації наночастинок TiO₂ (рис. 3.9).

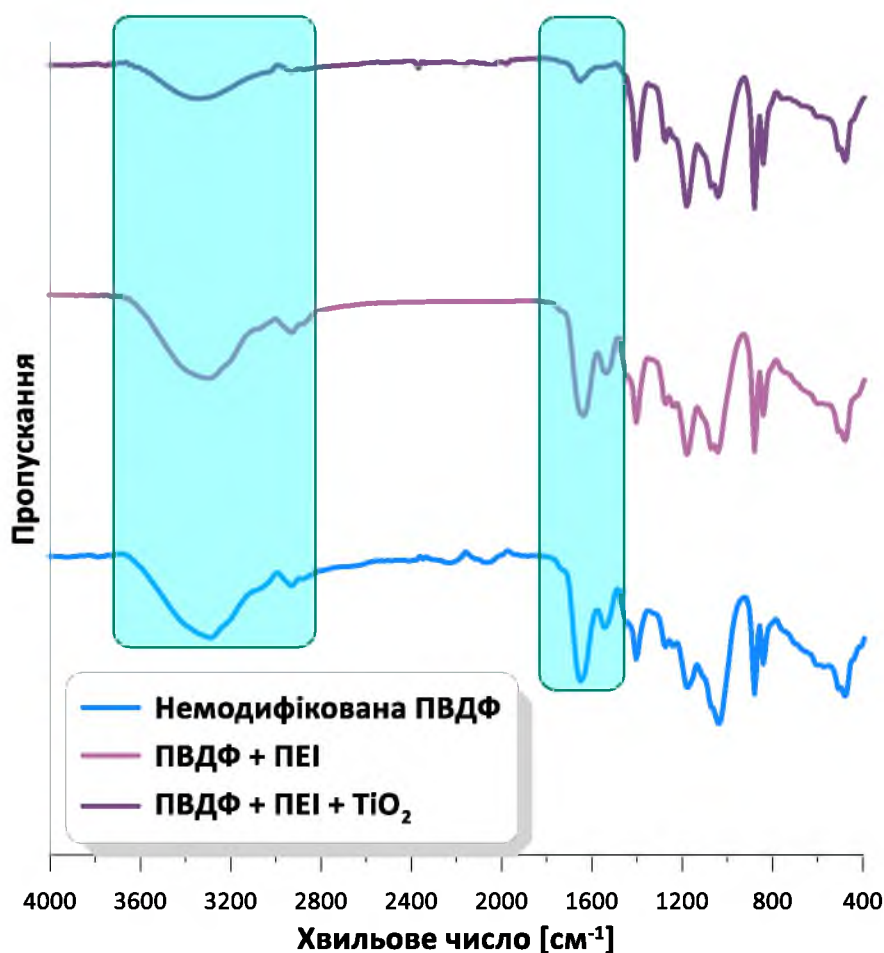


Рис. 3.9. ІЧ-спектри поверхні мембран після ультрафільтрації пива

Так для немодифікованої мембрани та мембрани, модифікованої ПЕІ, спостерігається широка смуга в області $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає коливанням О-Н зв'язків. ОН-група наявна у полісахаридах та флаваноїдах. Смуги в області $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ відповідають коливанням С=О та С-N зв'язків білків і пептидів, наявних у пиві. Тоді як для мембрани з TiO_2 інтенсивність цих смуг знижується.



Рис. 3.10. ІЧ-спектри поверхні мембрани, модифікованої графітоподібним нітридом карбону, до і після ультрафільтрації пива.

ІЧ-спектр мембрани, модифікованої графітоподібним нітридом карбону, також підтверджує більш суттєве забруднення цієї мембрани у порівнянні з мембраною, модифікованою наночастинками оксиду титану. Зі спектру видно (рис. 3.10), що сигнал, який відповідає валентним коливанням гідроксильної групи є дуже інтенсивним, що підтверджує велику кількість адсорбованих флавоноїдів і полісахаридів на поверхні мембран після фільтрації пива.

Для вивчення механізму забруднення мембран у процесі фільтрації пива використовували закон блокування пор:

$$\frac{d^2 t}{dv^2} = k \left(\frac{dt}{dv} \right)^n$$

Певне значення індексу блокування n відповідає різним моделям забруднення, для $n = 2$ повне блокування, $n = 3/2$ внутрішньомембранне

блокування, $n = 1$ проміжне блокування, $n = 0$ фільтрування через гель шар (рис. 3.11).

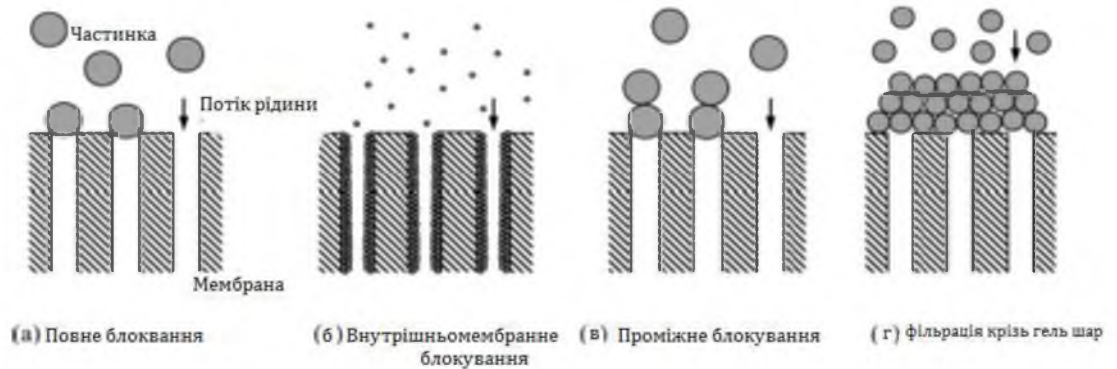


Рис. 3.11. Схематичне зображення різних механізмів забруднення мембран [24]

Диференціюючи рівняння, побудували залежності певних параметрів від часу або об'єму (рис. 3.12-3.15).

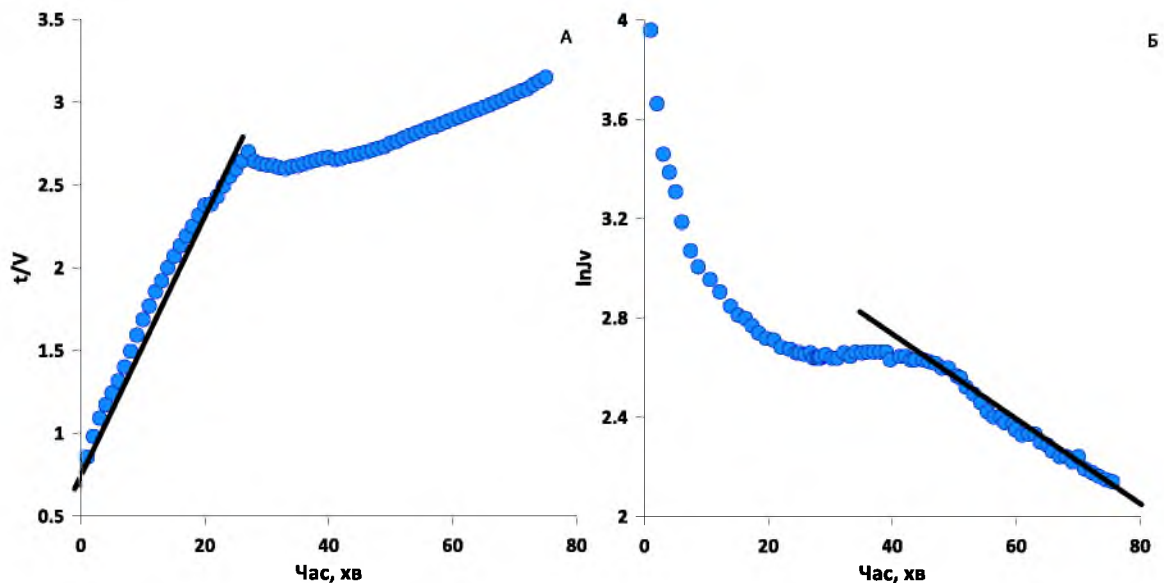


Рис. 3.12. Встановлення механізму забруднення немодифікованої мембрани

Установлено, що для немодифікованої мембрани на першому етапі забруднення відбувається за механізмом внутрішньомембранного забруднення, після цього спостерігається повне блокування пор.

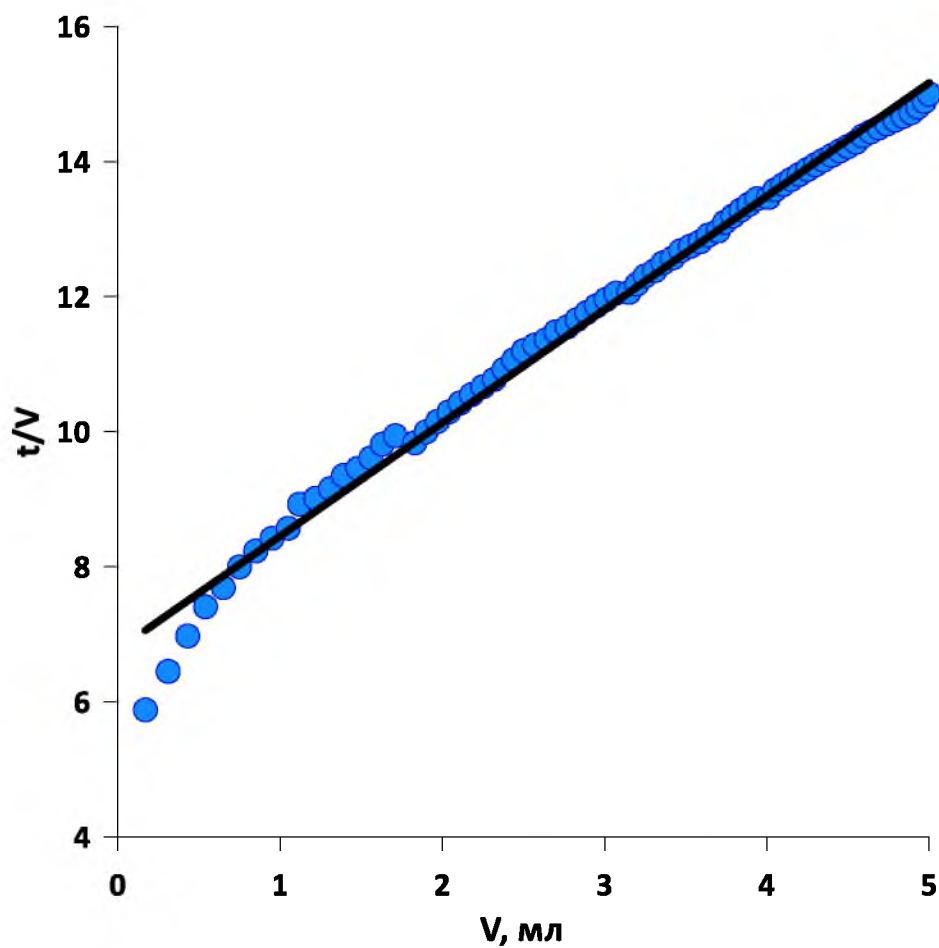


Рис. 3.13. Встановлення механізму забруднення мембрани, модифікованої ПЕІ

Після модифікування мембрани ПЕІ забруднення іде відповідно до фільтрування крізь гелевий шар.

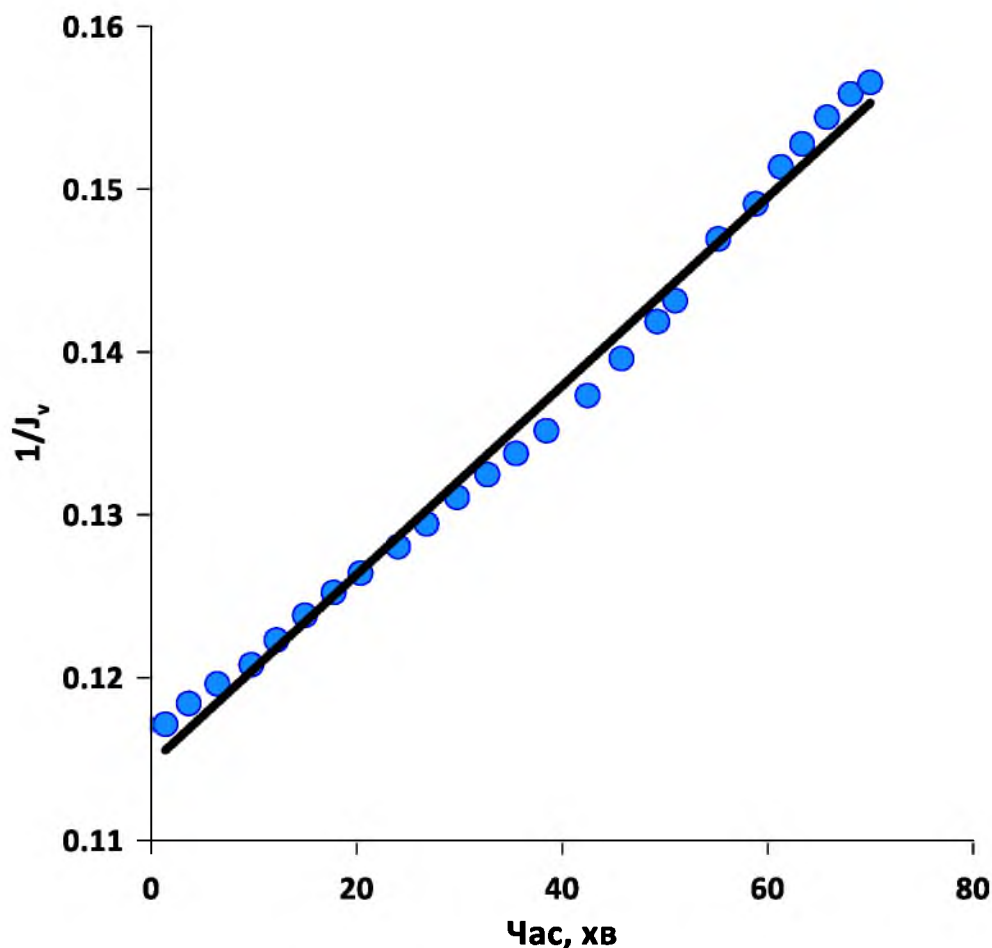


Рис. 3.14. Встановлення механізму забруднення мембрани, модифікованої ПЕІ та наночастинками TiO_2

Після мобілізації наночастинок TiO_2 забруднення відбувається за механізмом проміжного блокування.

Для мембрани, модифікованої графітоподібним нітридом карбону, лінійність спостерігається для залежностей t/V від t і $1/J_v$ від t (рис. 3.15). Це свідчить, що забруднення цієї мембрани відбувається за механізмами проміжного блокування і з фільтруванням крізь гелевий шар. Тобто шар фотокаталізатору має вплив на антизабруднювальні властивості мембрани, так як не відбувається повного блокування пор, як у випадку з немодифікованою мембраною.

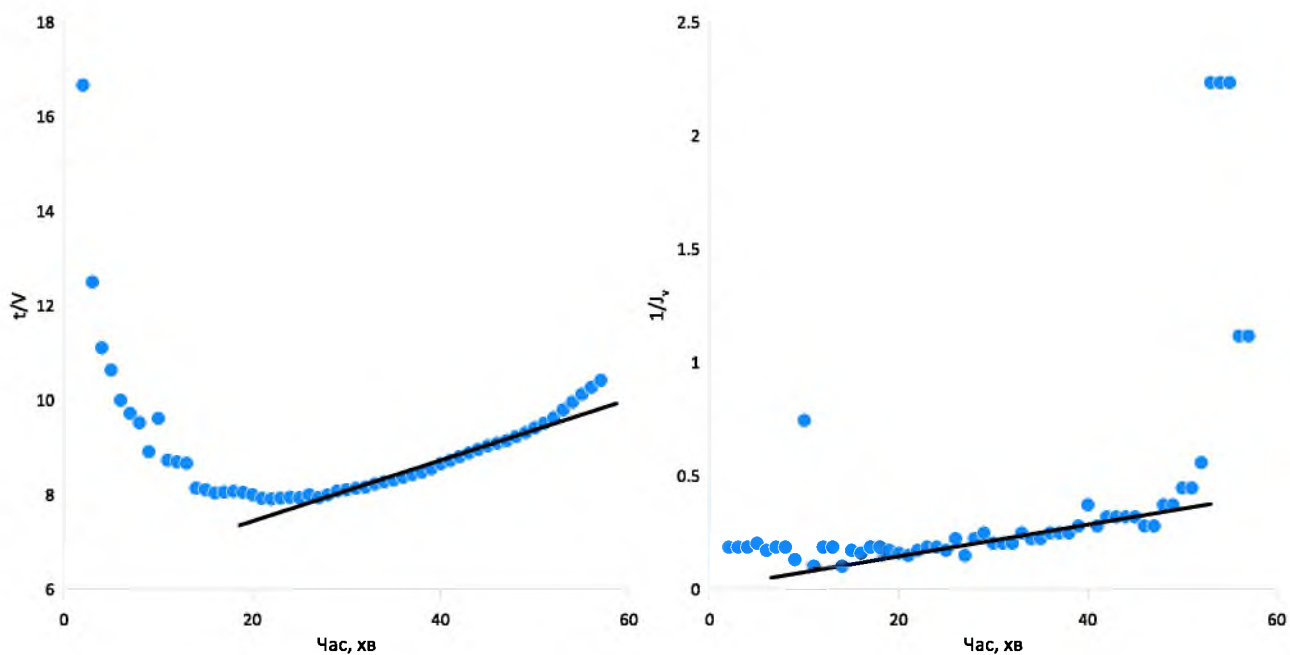


Рис. 3.15. Встановлення механізму забруднення мембрани, модифікованої $g-C_3N_4$

Дослідження стабільності продуктивності мембран у процесі фільтрації пива показало, що мембрана з мобілізованими наночастинками TiO_2 характеризується стабільністю продуктивності у порівнянні з іншими мембранами (рис. 3.16).

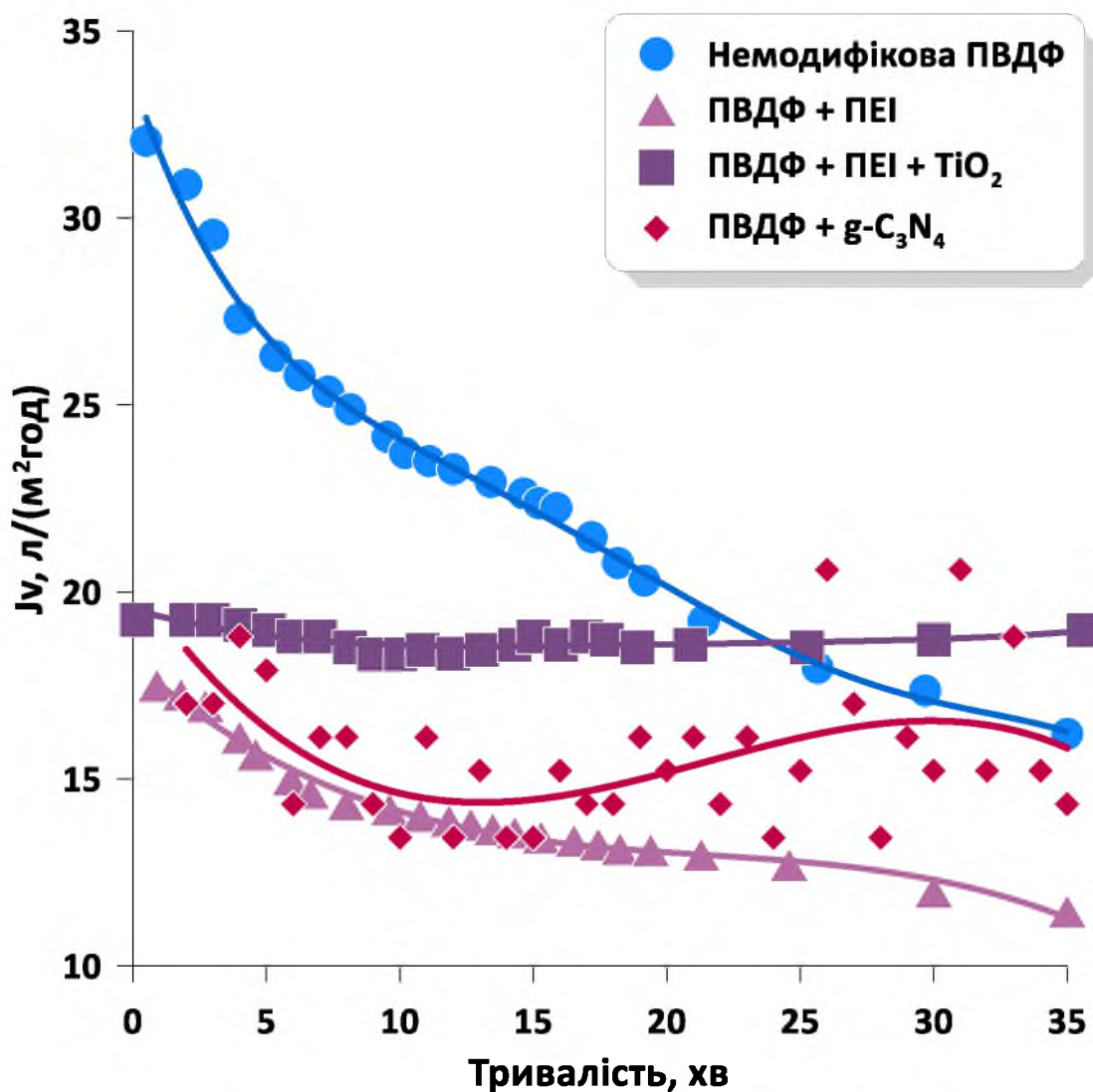


Рис. 3.16. Стабільність продуктивності мембран у процесі ультрафільтрації пива

Отже, у результаті дослідження ПВДФ мембрани були модифіковані наночастинками TiO_2 , які характеризуються найкращими антизабруднювальними властивостями у процесі ультрафільтрації пива.

3.3. Визначення органолептичних показників пива після проведення фільтрації

Після проведення фільтрації пиво ТМ «Опілля» було перевірено на вміст спирту, кольоровість, та кислотність. Дослідження проводили за методиками ДСТУ.

Таблиця 3.1. Характеристики фільтрованого та нефільтрованого пива

Показник	Нефільтроване	Фільтроване (ПВДФ + ПЕІ + TiO ₂)	Фільтроване (ПВДФ + g- C ₃ N ₄)
W(сприт)	3,85 %	3,20 %	3,31 %
W(ДЕ)	4,68 %	3,07 %	2,95 %
Колір (см ³ розчину йоду, концентрацією 0,1 моль/дм ³)	0,32	0,22	0,24
Кислотність	1,575	1,05	1,17

Виходячи з показників (Табл. 3.1), можна зробити висновок, що при фільтрації пива крізь ПВДФ мембрану з іммобілізованими на поверхню фотокаталізаторами значно покращені такі показники як:

1. Колір пива.
2. Кислотність.

Також треба зазначити, що після фільтрації пиво, як і концентрат, зберігалися у холодильнику, у самому відфільтрованому пиві не утворювалося жодних помутнень протягом двох тижнів. Це означає, що пиво, яке ми отримали після фільтрації, має високу біологічну і колоїдну стійкість. Слід зазначити, що для зберігання біологічної стійкості слід виключити потрапляння у пиво дріжджів та мікроорганізмів. У той час як у концентраті вже через пару днів, були виявленні помутніння, що свідчить про порушення біологічної стійкості пива.

Недоліком такої фільтрації є значна втрата вмісту спирту у пиві. Це явище можна пояснити тим, що спирт витрачається під час його перегонки та під час вилучення діоксиду вуглецю з пива, яке ми робили перед кожним дослідом.

Отже, у результаті вивчення ультрафільтрації пива на мембранах з іммобілізованими фотокаталізаторами можна зробити висновок, що мембрана, модифікована наночастинками оксиду титану, виявляє кращі транспортні і антиабруднювальні властивості.

ВИСНОВКИ

1. Одержано полівініліденфлуоридні мембрани, модифіковані фотокаталізаторами: наночастинками TiO_2 і графітоподібним нітридом карбону. Модифікування мембран підтвержене СЕМ-ЕДС аналізом.

2. Встановлено, що модифікування поверхні мембран приводить як до гідрофілізації, так і до олеофілізації поверхні мембран та до збільшення вільної енергії поверхні на 8-15 мН/м за рахунок збільшення як полярної, так і дисперсійної складової.

3. Досліджено транспортні властивості мембран у процесі ультрафільтрації пива. Показано, що ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ та наночастинками TiO_2 , характеризується стабільною продуктивністю у процесі ультрафільтрації пива – 20 л/($\text{m}^2 \cdot \text{год}$).

4. Встановлено, що модифікування мембран приводить до зміни механізму забруднення мембран у процесі фільтрування пива:

- немодифікована ПВДФ мембрана - внутрішньомембранне забруднення та повне блокування пор;

- ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ - фільтрування крізь гелевий шар;

- ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ та наночастинками TiO_2 - проміжне блокування;

- ПВДФ мембрана, модифікована $\text{g-C}_3\text{N}_4$ – проміжне блокування та фільтрування крізь гелевий шар.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нарцисс Л. Короткий курс пивоваріння: Пер. з нім. А. А. Куреленкова. :Професія, 2007. — 640 с.
2. Прист Ф., Кемпбелл И. Мікробіологія пива: Пер. с англ.: Професія, 2005. — 368 с.
3. Федоренко Б. Н. Пивоварна інженерія: технологічне устаткування. 2009. — 1 000 с.
4. Boulton C. Fermentation of beer in Brewing: New technologies. Edited by C. Bamforth, University of California Davis, USA. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. – 2006 – 500 p.
5. <http://aqua-life.com.ua/water-blog/?p=2635>
6. Crystallization of poly(ϵ -caprolactone) in poly(vinylidene fluoride)/poly(ϵ -caprolactone) blend / [Y. Kong, Y. Ma, L. Lei et al.] // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9. – P. 42.
7. Effect of electron beam irradiation on structural and thermal properties of gamma poly (vinylidene fluoride) (γ -pvdf) films / [Z. Tan, X. Wang, C. Fu et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2017.
8. Relationship between polymers compatibility and casting solution stability in fabricating pvdf/pva membranes / [J. Zhang, Z. Wang, Q. Wang et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 537. – P. 263–271.
9. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment: 1. The degradation mechanism / [G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill et al.] // *Polymers*. – 2000.
10. Faibish R. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions / R. Faibish, Y. Cohen // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 185. – P. 129-143.
11. Effects of ultrafiltration membrane surface / [M. Pasmore, P. Todd, S. Smith et al.]. – 2001. – Vol. 194. – P. 15-32.

12. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater / [Z. Guo et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 119. – P. 55-59.
13. Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV—VIS irradiation / [J. Li et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2002. – Vol. 331. – P. 331-338.
14. Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A / [N. Venkatachalam et al.,] // *Catalysis Communication*. – 2007. – Vol. 8. – P. 1088-1093.
15. Melghit K. Photodegradation of Congo red under sunlight catalyzed by nanorod rutile TiO₂ / K. Melghit and S. Al-Rabaniah // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – Vol. 184, no. 3. – P. 331-334.
16. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase / [S. Bakardjieva et al.,] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 58, no. 2. – P. 193-202.
17. Донцова Т.А. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂ / Т.А. Донцова, І.В. Бердихин // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2013. – Т. 3. – С. 5.
18. Titanium dioxide photocatalysis / [A. Fujishima et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2000. – Vol. 1, no. 5. – P. 1-21.
19. Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ. — СПб: Химия, 1999. — 304 с
20. ДСТУ 4851:2007 Пиво. “Методи визначення кольору”
21. ДСТУ 4850:2007 Пиво. “Методи визначення діоксиду вуглецю та стійкості”
22. ДСТУ 7104:2009 Пиво. “Методи визначання спирту, дійсного екстракту та розрахування сухих речовин у початковому суслі”
23. ДСТУ 4852:2007 Пиво. “Методи визначення кислотності”
24. <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2012.683123>
25. Дейниченко Г.В. Ультрафільтраційні процеси та технології раціональної переробки білково-вуглеводної молочної сировини Г.В. / Дейниченко, З. О. Мазняк, І. В. Золотухіна // *Х. : Факт*, 2008. – 208 с.

26. Senthilkumar S. Biocompatibility studies of polyacrylonitrile membranes modified with carboxylated polyetherimide / S. Senthilkumar, S. Rajesh, A. Jayalakshmi,
27. D. Mohan // *Materials Science and Engineering: C*. -2013. V. 33, Issue 7. – P. 3615–3626.
28. Zhang J. Surface modification of segmented poly(ether urethane) by grafting sulfo ammonium zwitterionic monomer to improve hemocompatibilities / Zhang J., Yuan Y., Wu K., Shen J., Lin S. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*.– 2003. – V. 28, № 1. - P. 1-9.
29. Bucio E. Radiation-induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride / E. Bucio, G. Cedillo. // *Polymer Bulletin*.– 2001. – V. 46, № 1. - P. 115-121.
30. Shtanko N., The use of radiation-induced graft polymerization for modification of polymer track membranes / N. I. Shtanko, V. Ya. Kabanov. // *Beam Interactions with Materials and Atoms*.– 1999. – V. 151, № 2. - P. 416-422.
31. Shim J. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics / Jin Kie Shim, Hee Seok Na. // *J. Membr. Sci.*– 2001. – V. 190, № 2. - P. 215-226. 297
32. Kim M. Reduction of nonselective adsorption of proteins by hydrophilization of microfiltration membranes by radiation-induced grafting / Kim Min, Kojima Jun, Saito Kyoichi, Furusaki Shintaro // *Biotechnol. Progr.*– 1994. – V. 10, № 1. - P. 114-120.
33. Sidorova L.P. Modification of polyethylene by radiation-induced graft polymerization of acrylic acid / L. P. Sidorova, A. D. Aliev. // *Radiation Physics and Chemistry*.– 1986. – V. 28, № 2. - P. 407-413.
34. Kim K. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment / Kim K. S., Lee K. H., Cho K., Park C. E. // *J. Membr. Sci.*– 2002. – V. 199, № 1. - P. 135-145.

35. Steen M. Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment / Michelle L. Steen. // J. Membr. Sci.– 2002. – V. 204, № 2. - P. 341-357.

36. Ulbricht M. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma: I. Treatment of polyacrylonitrile / M.Ulbricht, G.Belfort. // J.Appl.Polym.Sci.– 1995. – V. 56, № 2. - P. 325-343.

37. Zou X. Plasma-induced graft polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate on poly(tetrafluoroethylene) films for reduction in protein adsorption / Zou X. P., Kang E. T., Neoh K. G. // Surface and Coatings Technology.– 2002. – V. 149, № 1. - P. 119-128.